

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Humberto Vieira Fajardo

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES
CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Florianópolis
2008

Humberto Vieira Fajardo

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES
CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz
Fernando Dias Probst

Florianópolis
2008

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

F175d Fajardo, Humberto Vieira

Desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas para geração de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor do etanol [tese] / Humberto Vieira Fajardo ; orientador, Luiz Fernando Dias Probst. - Florianópolis, SC, 2011.

207 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Catálise. 3. Álcool. 4. Hidrogênio. I. Probst, Luiz Fernando Dias. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES
CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR
DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de “**DOCTOR
EM QUÍMICA**”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 13 de Março de 2008.

Prof. Dr. Almir Spinelli.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz F. D. Probst
Orientador – UFSC

Prof. Dr. José A. J. Rodrigues
Relator – INPE

Prof. Dr. Neftalí L. V. Carreño
UFPeI

Prof. Dr. Nivaldo C. Khunen
UFSC

Profa. Dra. Maria da Graça
Nascimento
UFSC

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família, por tudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina e ao Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst pela oportunidade de realização desse trabalho.

A todos os amigos, pelo apoio em todas as horas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

FAJARDO, Humberto Vieira. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL**. Florianópolis, 2008. 237p. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

Neste trabalho foi apresentado o desenvolvimento de novos materiais com potenciais propriedades catalíticas para aplicação no processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. O processo de reforma a partir do etanol vem despertando bastante interesse, principalmente pela possibilidade de obtenção do hidrogênio como combustível alternativo e ambientalmente correto. Os materiais catalíticos, preparados por diferentes rotas, englobaram catalisadores mássicos, constituídos por SnO₂, dopado e não-dopado com terras raras, e metálicos suportados, a base de Ni e Co como fases metálicas, e Al₂O₃, MgO, SiO₂, ZnO, CeO₂ e C como suportes. Os resultados obtidos através das caracterizações físico-químicas e dos ensaios catalíticos mostraram que as metodologias adotadas para a preparação dos catalisadores proporcionaram a obtenção de materiais com interessantes propriedades texturais e catalíticas. Os catalisadores se mostraram ativos frente ao processo de reforma a vapor do etanol. O comportamento catalítico variou em função da natureza e da rota de preparação do material catalítico utilizada. As variáveis envolvidas na preparação dos materiais influenciaram as propriedades texturais finais e o comportamento dos catalisadores. Os métodos alternativos de preparo empregados geraram materiais com melhores propriedades texturais, tais como área superficial específica, volume de poros e dispersão metálica, que os materiais análogos obtidos através do método de impregnação úmida do suporte comercial, refletindo nos respectivos desempenhos catalíticos. As etapas reacionais durante o processo de reforma catalítica a vapor do etanol foram mais ou menos favorecidas de acordo com a natureza do catalisador e as diferentes condições operacionais empregadas.

Palavras-chave: Catálise. Etanol. Reforma a vapor. Hidrogênio.

ABSTRACT

FAJARDO, Humberto Vieira. **DEVELOPMENT OF MATERIALS WITH CATALYTIC PROPERTIES FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL STEAM REFORMING PROCESS.** Florianópolis, 2008. 237 p. Thesis of doctorate in Chemistry – Postgraduate Program of the Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina.

In this work, we presented the development of new materials with potential catalytic properties for application in the steam reforming of ethanol process for hydrogen production. This process has attracted considerable interest, especially due to the possibility of obtaining hydrogen as an alternative and environmentally benign fuel. The catalytic materials, prepared by different routes, consisted of SnO₂ doped and non-doped with rare earths, and Ni and Co as metallic phases supported on Al₂O₃, MgO, SiO₂, ZnO, CeO₂ and C. The results obtained by the physical-chemical characterization and catalytic tests showed that the methodologies used for the catalysts preparation led to materials with interesting textural and catalytic properties. The catalysts were active for the steam reforming of ethanol. The catalytic behavior varied depending on the nature and catalyst preparation route used. The variables involved in the preparation of the materials influenced the final textural properties and behavior of the catalysts. The alternative preparation methods generated materials with better textural properties such as specific surface area, pore volume and metallic dispersion comparatively to the similar materials obtained by the conventional method of wet impregnation which reflected on their catalytic performances that was favored according to the nature of the catalyst and the different operational conditions employed.

Key words: Catalysis. Ethanol. Steam Reforming. Hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Principais reações que podem acontecer durante o processo de reforma a vapor do etanol. 44
- Figura 2.** Principais catalisadores utilizados no processo de reforma a vapor do etanol. Legenda: \circ = suporte e \circ = metal suportado. 45
- Figura 3.** Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de reforma a vapor do etanol. 82
- Figura 4.** Padrão de difração de raios-X dos catalisadores a base de SnO_2 , não dopados e dopados com as terras raras, calcinados nas diferentes temperaturas. 85
- Figura 5.** Variação do tamanho de cristalito das amostras a base de SnO_2 em função da temperatura de calcinação. 86
- Figura 6.** Imagens de MET das nanopartículas calcinadas em 900°C : (a) SnO_2 , (b) Ce-SnO_2 e (c) Y-SnO_2 . 88
- Figura 7.** Resultados das análises de XPS para as amostras a base de SnO_2 dopadas com Y e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação. 90
- Figura 8.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador $\text{SnO}_2\#1000$, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C , fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Legendas: \blacksquare = Conversão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; \bullet = Seletividade em H_2 ; \blacktriangle = Seletividade em C_2H_4 ; $+$ = Seletividade em CH_3CHO . 94
- Figura 9.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador $\text{Ce-SnO}_2\#550$, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C , fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Legendas: \blacksquare = Conversão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 95

● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Figura 10. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Y-SnO₂#550, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 96

Figura 11. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ce-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 97

Figura 12. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Y-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 98

Figura 13. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ce-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 600°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO. 99

Figura 14. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial. 103

Figura 15. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/SiO ₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	104
Figura 16. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/MgO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	105
Figura 17. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO ₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	106
Figura 18. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	107
Figura 19. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Co/Al ₂ O ₃ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	108
Figura 20. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	109
Figura 21. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/SiO ₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	110
Figura 22. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/MgO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	111
Figura 23. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/CeO ₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	112
Figura 24. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.	113
Figura 25. Difratograma de raios-X do catalisador Co/Al ₂ O ₃	114

preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Figura 26. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄. 115

Figura 27. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂. 116

Figura 28. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 90cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄. 118

Figura 29. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni-K/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO. 119

Figura 30. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador (54%)Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄. 120

- Figura 31.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄. 122
- Figura 32.** Esquema ilustrativo do mecanismo reacional (E₁) da formação do etileno a partir do etanol. Legendas: A = sítio ácido fraco de Lewis; B = sítio básico forte de Lewis. 123
- Figura 33.** Esquema ilustrativo do mecanismo reacional (E₂) da formação do etileno a partir do etanol. Legendas: A = sítio ácido de Lewis; B = sítio básico de Lewis. 124
- Figura 34.** Esquema ilustrativo do mecanismo reacional da formação do acetaldeído a partir do etanol. Legendas: A = sítio ácido de Lewis; B = sítio básico forte de Brönsted. 125
- Figura 35.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO. 126
- Figura 36.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/SiO₂, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO. 127
- Figura 37.** Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/SiO₂, em função do tempo. Condições 128

operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

Figura 38. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/ZnO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO. 129

Figura 39. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/ZnO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO. 130

Figura 40. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Co/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄. 131

Figura 41. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. 134

Figura 42. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/MgO preparado pelo método dos precursores poliméricos. 135

Figura 43. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/MgO preparado pelo método dos precursores poliméricos. 136

Figura 44. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos. 137

Figura 45. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 138

Figura 46. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 450°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 139

Figura 47. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 140

Figura 48. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 141

Figura 49. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições 142

operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Figura 50. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 450°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 143

Figura 51. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 144

Figura 52. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO. 145

Figura 53. Espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C dos materiais precursores dos catalisadores Ni/CeO₂: (a) ácido cítrico, (b) citrato de cério e (c) compósito ácido cítrico-Ce-quitosana. 148

Figura 54. Curvas das análises termogravimétricas do material catalítico sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético. 150

Figura 55. Perfis das isotermas de adsorção/dessorção física de 152

N₂ para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C.

Figura 56. Curvas de distribuição de diâmetro de poros para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado. 152

Figura 57. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado e pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C e (c) Ni/CeO₂ obtido por impregnação úmida do suporte comercial. 153

Figura 58. Difratogramas de raios-X para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C. 154

Figura 59. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO₂ calcinado em 500°C preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado. 155

Figura 60. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO₂ calcinado em 700°C preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado. 156

Figura 61. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado. 158

Figura 62. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 325°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO. 159

Figura 63. Valores de conversão do etanol e seletividade para 161

os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂.

Figura 64. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂; × = Seletividade em CO. 162

Figura 65. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 1/3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂; × = Seletividade em CO. 163

Figura 66. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 1/1. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂. 164

Figura 67. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#700, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂. 165

Figura 68. Valores de conversão do etanol e seletividade para 166

os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂®, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Figura 69. Espectro infravermelho da quitosana pura e do compósito alumina-quitosana antes da etapa de calcinação. No detalhe a estrutura da quitosana. 169

Figura 70. Curvas das análises termogravimétricas do material catalítico sob atmosferas de ar sintético. 170

Figura 71. Perfis das isotermas de adsorção/dessorção física de N₂ para os diferentes catalisadores esféricos: Al₂O₃ calcinados em 350, 550 e 700°C e Ni/Al₂O₃ calcinados em 550 e 700°C. 171

Figura 72. Curvas de distribuição de diâmetro de poros para os diferentes catalisadores esféricos: Al₂O₃ calcinados em 350, 550 e 700°C e Ni/Al₂O₃ calcinados em 550 e 700°C. 172

Figura 73. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados pelo método de precipitação de esferas e pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial: (a) e (b) catalisadores esféricos antes do processo de calcinação, (c) após o processo de calcinação e (d) catalisador obtido por impregnação úmida do suporte comercial. 174

Figura 74. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores esféricos Ni/Al₂O₃ calcinados nas diferentes temperaturas. 175

Figura 75. Difratogramas de raios-X para os diferentes catalisadores esféricos calcinados nas diferentes temperaturas. 176

Figura 76. Difratogramas de raios-X para os diferentes catalisadores esféricos reduzidos sob atmosfera de hidrogênio, calcinados nas diferentes temperaturas. 177

Figura 77. Ilustração do esquema reacional proposto para o 180

processo de reforma a vapor do etanol promovido pelos catalisadores esféricos de Ni/Al₂O₃.

Figura 78. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/C preparado a partir do óleo de mamona. 181

Figura 79. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/C preparado a partir do óleo de mamona. 182

Figura 80. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni/C, após o processo de calcinação e antes dos ensaios catalíticos. 183

Figura 81. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO. 184

Figura 82. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO. 185

Figura 83. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 600°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO. 186

Figura 84. Seqüência de quebras das ligações interatômicas na 187

molécula do etanol sobre superfície metálica de níquel (111).

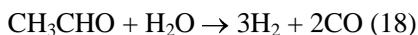
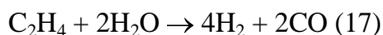
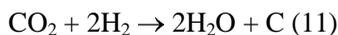
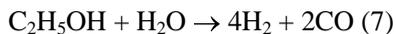
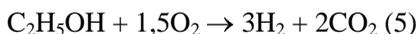
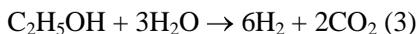
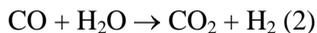
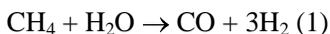
Figura 85. Mecanismo de decomposição da molécula do etanol sobre superfície metálica de níquel (111). 187

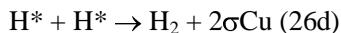
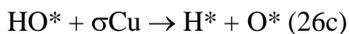
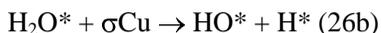
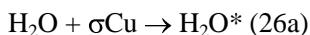
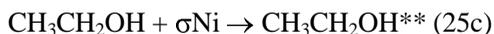
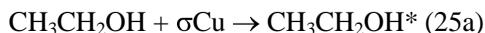
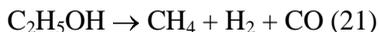
Figura 86. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni/C, após o processo de reforma a vapor do etanol em 500°C, razão molar de alimentação H_2O/C_2H_5OH igual a 3 e fluxo total da mistura reacional de $30\text{cm}^3/\text{min}$. 189

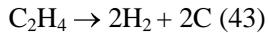
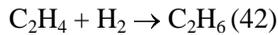
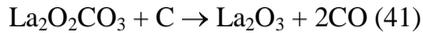
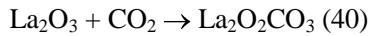
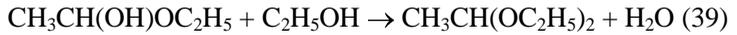
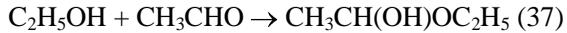
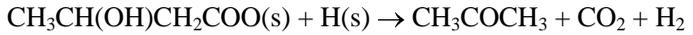
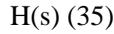
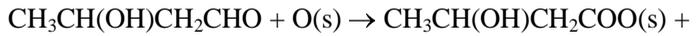
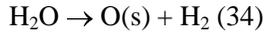
LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização dos materiais utilizados como suporte para os catalisadores a base de níquel e cobalto através de adsorção física de N ₂ .	87
Tabela 2. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N ₂ , adsorção química de H ₂ e análises de energia dispersiva de raios-X.	92
Tabela 3. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N ₂ , adsorção química de H ₂ e análises de energia dispersiva de raios-X.	101
Tabela 4. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N ₂ .	101
Tabela 5. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção química de H ₂ .	133
Tabela 6. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N ₂ e análises de energia dispersiva de raios-X.	151
Tabela 7. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos na reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ nas diferentes temperaturas reacionais.	157
Tabela 8. Valores de área superficial específica e tamanho de cristalito das amostras a base de SnO ₂ calcinadas em 550 e 1000°C.	172
Tabela 9. Quantidades total e irreversível de CO ₂ adsorvidas pelas amostras puras e dopadas com Ce e Y em 27 e 300°C.	178

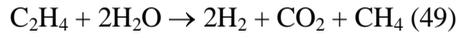
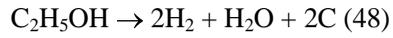
LISTA DE EQUAÇÕES







$$SP = (QP/QsP) \times 100\% \quad (47)$$



SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	34
1. INTRODUÇÃO	35
CAPÍTULO 2	42
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
CAPÍTULO 3	70
3. OBJETIVOS	71
CAPÍTULO 4	73
4. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	74
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES	78
4.3 TESTES DE COMPORTAMENTO CATALÍTICO	81
CAPÍTULO 5	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1 CATALISADORES MÁSSICOS PREPARADOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	85
5.2 CATALISADORES A BASE DE Ni E Co PREPARADOS PELO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO ÚMIDA DO SUPORTE COMERCIAL	101
5.3 CATALISADORES METÁLICOS SUPOSTADOS PREPARADOS PELO MÉTODO	133

DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

5.4 CATALISADORES METÁLICOS 147
SUPPORTADOS PREPARADOS PELO MÉTODO
DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS
MODIFICADO

5.5 CATALISADORES ESFÉRICOS 168
PREPARADOS PELO MÉTODO
DESENVOLVIDO PELO GRUPO LABOCATH

5.6 CATALISADORES Ni/C PREPARADOS 181
UTILIZANDO ÓLEO DE MAMONA

CAPÍTULO 6 191

6. CONCLUSÕES 192

7. REFERÊNCIAS 197

Capítulo 1

1. Introdução

De uma forma ou de outra, a maioria das atividades humanas sobre a Terra provocam alterações no meio ambiente em que vivemos. Muitos destes impactos ambientais são provenientes da geração, manuseio e uso da energia. O crescimento industrial e todos os benefícios que o mesmo proporciona ao homem, mesmo que não sejam comuns a todos, resultam em uma crescente demanda energética. Um dos grandes problemas decorrentes da vida moderna é o consumo cada vez maior dos recursos naturais. Atualmente, grande parte do consumo mundial de energia primária é proveniente de fontes não renováveis como o petróleo, carvão e gás natural. Esta enorme dependência de fontes não renováveis de energia tem acarretado, além da preocupação permanente com o esgotamento destas fontes, a emissão de grandes quantidades de gases poluentes na atmosfera, conhecidos mundialmente pela sigla GHG (green house gases), principalmente dióxido de carbono e metano, as quais excedem em muito os valores registrados no final do século XIX. Uma das conseqüências, devido ao acúmulo ou acréscimo desses gases na atmosfera, é a elevação da temperatura média do planeta. Esse fenômeno de aquecimento do globo terrestre, conhecido como efeito estufa, tem reflexos nas mudanças climáticas, podendo, no futuro próximo, ter conseqüências catastróficas para todo o tipo de vida no planeta [1-3].

Desde o final do século passado, o mundo vem vivenciando uma preocupação com o meio ambiente jamais vista anteriormente, a ponto de debates internacionais, como a ECO-92 no Rio de Janeiro, com o objetivo de traçar um conjunto de metas de proteção ao meio ambiente, além de alertar os governantes e a população para os problemas de poluição e desgaste ambiental, se tornarem uma constante. Uma das decisões tomadas durante a ECO-92 foi a criação do Protocolo de Kyoto, que na ocasião não recebera a adesão de duas grandes potências, os Estados Unidos e a Rússia. Vigente desde 2005, já com a adesão da Rússia, tal tratado tem como objetivo conter a elevação da temperatura média do planeta, através da redução da emissão de gases poluentes como o metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de carbono (CO_2), estabelecendo metas aos países desenvolvidos, responsáveis por 55% dos poluentes emitidos, para que reduzam, de 2008 até 2012, suas emissões em 5,2%, em relação aos dados de 1990 [4].

Os estudos realizados em escala global para reduzir a taxa de crescimento dos teores de gases poluentes na atmosfera apontam para uma série de procedimentos, sobretudo no sentido da substituição dos

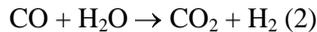
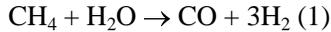
combustíveis fósseis por combustíveis renováveis, denominados limpos, que produzam baixa ou nenhuma emissão de poluentes e que tornem mais eficiente o uso da energia. Desta forma, a importância do uso da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e social e a crise energética delineada de forma aguda devido ao esgotamento das fontes energéticas tradicionais, frente ao crescimento da população mundial e da produção industrial, são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento nesta área. Pesquisadores estão empenhados em desenvolver novas tecnologias que visam substituir uma parcela razoável de combustíveis de origem fóssil por combustíveis alternativos de natureza renovável, seguindo uma nova ordem mundial que busca repensar as formas de obtenção e geração de energia para preservação do meio ambiente.

Diante desse cenário e devido às regulamentações de preservação do meio ambiente estarem se tornando cada vez mais rígidas, há um crescente interesse do uso do hidrogênio como combustível alternativo limpo, já que sua combustão não resulta em nenhuma outra emissão que não seja vapor de água. Enquanto produzido principalmente a partir de fontes renováveis de energia, pode não originar em todo seu ciclo de geração e utilização qualquer composto de carbono, tornando-se um combustível renovável e ecologicamente correto [5-7]. Quando combinado com células combustíveis constitui uma tecnologia para geração de energia silenciosa, limpa e altamente eficiente sem causar danos ao meio ambiente. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos similares às baterias, que fornecem eletricidade em corrente contínua a partir de uma reação química, podendo ser empregadas tanto no setor de transportes quanto em plantas estacionárias. No entanto, as baterias precisam ser recarregadas, ao contrário das células a combustível que fornecem energia elétrica indefinidamente, enquanto forem abastecidas por combustível. Há basicamente quatro tipos de células a combustível sendo desenvolvidos para aplicações comerciais, contendo uma estrutura básica semelhante. Algumas operam somente com hidrogênio puro enquanto outras podem utilizar além do hidrogênio, o metano, monóxido de carbono ou ainda outros hidrocarbonetos leves como combustível. Também diferem por sua temperatura de operação, o tipo de eletrólito que utilizam e pressão de operação. A existência ambientalmente benigna e altamente eficiente das células combustíveis representa uma forma excitante de tecnologia para conversão da energia química de um combustível diretamente em energia elétrica [7-11].

O hidrogênio é o combustível preferido para utilização em tais dispositivos, principalmente por possuir a maior quantidade de energia por unidade de massa (120kJ/g), comparativamente com qualquer outro combustível conhecido, por isso, é considerado como o vetor energético do futuro. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido no mundo é utilizada como matéria-prima na síntese da amônia, do metanol, na indústria alimentícia e de fertilizantes, nas refinarias, e também em diversos processos industriais que envolvem em alguma etapa reações de hidrodessulfurização e hidrogenação [12-15]. Entretanto, as pesquisas com respeito ao hidrogênio, hoje em dia, estão principalmente concentradas na sua produção para geração de energia elétrica, térmica e de água pura através das células a combustível. A escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que se deseja produzir e do seu grau de pureza, assim como do custo e disponibilidade da matéria-prima a ser utilizada, onde todo o hidrogênio produzido, em menores ou maiores quantidades, demandará adequada logística de armazenamento, que ainda permanece como um grande desafio, transporte, distribuição, conversão e uso do energético. As tecnologias de produção do hidrogênio são bastante diversificadas e estão fundamentalmente baseadas em processos eletroquímicos, fotobiológicos e termoquímicos [15,16]. Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido mundialmente provém das fontes fósseis. Processos de gaseificação e pirólise são usados quando as matérias-primas são sólidas (carvão e madeira) ou semi-sólidas (frações de óleos pesados e óleos residuais). Já os processos de reforma, os quais utilizam catalisadores em uma ou mais etapas no processo de conversão, são comumente utilizados quando as fontes de alimentação se encontram na forma gasosa ou líquida (gás natural, hidrocarbonetos, álcoois e até gasolina). Através da reforma do gás natural são produzidos cerca de 50% do hidrogênio no mundo. O petróleo e o carvão são responsáveis por, aproximadamente, 30% e 18% da produção, respectivamente. A eletrólise, por sua vez, é responsável por cerca de 4% dessa produção. A bioprodução de hidrogênio, entretanto, ainda depende de um enorme avanço em pesquisas na área de biotecnologia para permitir que esse processo de geração de hidrogênio seja economicamente atrativo [13,15,16].

Como mencionado anteriormente, aproximadamente a metade da produção atual de hidrogênio no mundo provém do gás natural (o metano é o principal constituinte do gás natural) e a maior parte da produção em escala industrial se dá pelo processo de reforma a vapor (Equação 1). Esta técnica consiste em reagir o gás natural com vapor de

água em elevadas temperaturas e pressões, sobre superfícies catalíticas, geralmente Pt, Pd, Co ou Ni, para produzir o hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O processo realiza-se, fundamentalmente, em duas fases. Primeiramente através da decomposição do combustível em hidrogênio e monóxido de carbono, seguido de uma reação posterior que transforma o monóxido de carbono com vapor em dióxido de carbono e hidrogênio (Equação 2), podendo resultar em uma maior obtenção de hidrogênio pelo processo [12,17].

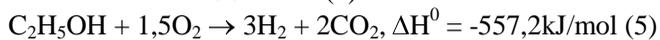
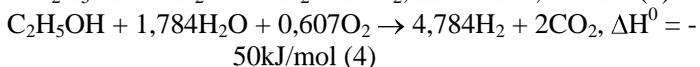


Embora seja uma tecnologia consolidada, bastante efetiva e a mais economicamente viável quando aplicada em produções em larga escala [12-16], comparativamente a outras tecnologias como, por exemplo, a eletrólise da água, possui algumas desvantagens. Do ponto de vista operacional, há a necessidade de remoção do CO do efluente reacional gerado durante o processo para se obter uma corrente gasosa rica em hidrogênio, sendo assim necessária a dispendiosa etapa de purificação do efluente reacional, tornando o processo mais dificultoso e caro. Como pôde ser observado acima, existe ainda a emissão de CO₂ durante o processo de conversão do hidrocarboneto, se tornando maligno do ponto de vista ambiental na medida em que pode contribuir para o agravamento do efeito estufa [18,19]. Em adição, o gás natural é um combustível fóssil, por isso é uma fonte não renovável de energia, um dia deixará de ser usado como fonte energética e, se o pico global de produção de gás natural ocorrer por volta de 2020, como predizem alguns estudos, será necessário descobrir outros métodos de produção de hidrogênio ou desenvolver metodologias para utilização de outros combustíveis dentro do processo de reforma a vapor, de preferência renováveis, como o etanol (álcool da cana-de-açúcar) o qual deverá ser a principal aposta brasileira.

O etanol é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil. É uma fonte de energia renovável e pouco poluente. Nosso país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, principal matéria-prima do etanol, e também um dos maiores produtores de açúcar e etanol. O etanol tem sido usado por décadas como combustível para transporte em várias partes do mundo e ainda hoje a maior parcela de sua produção no mundo é destinada ao uso como combustível. Entretanto, existem diversas utilizações para o álcool etílico que vão desde a produção de bebidas alcoólicas, aplicações nas indústrias químicas e farmacêuticas e na produção de energia elétrica.

A utilização do etanol para geração de eletricidade vem se apresentando como uma oportunidade atrativa para os países com grandes plantações de cana-de-açúcar, principalmente quando se consideram sistemas de células combustíveis. Inúmeras pesquisas na produção de hidrogênio têm sido desenvolvidas utilizando, sobretudo, o metano e alguns hidrocarbonetos como combustíveis no processo de reforma a vapor [20-22]. Entretanto, a evolução da demanda energética mundial está levando a busca de combustíveis alternativos para a produção de hidrogênio. Dentre as várias alternativas, o uso do etanol no processo de reforma a vapor se constitui em uma opção extremamente interessante, particularmente para o Brasil, considerando-se as quantidades deste produto anualmente disponíveis e o potencial de ampliação desta produção. Além disso, este processo pode resolver duas importantes questões: a redução da dependência do país de combustíveis fósseis (petróleo e gás natural), pois pode ser produzido no próprio país, contribuindo para a segurança energética e fornecendo suporte econômico e mercados alternativos para as safras da matéria-prima utilizada, e a menor contribuição para o aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, na medida em que o CO_2 gerado no processo de reforma é consumido durante o crescimento da biomassa (cana-de-açúcar). Além do baixo impacto ambiental, o uso do etanol apresenta também algumas vantagens do ponto de vista de transporte e manipulação devido à sua baixa toxicidade (comparativamente ao metanol, gasolina e outros hidrocarbonetos), ao contrário de outros combustíveis oxigenados, o etanol não é nocivo ao meio ambiente no caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos, fácil estocagem, biodegradabilidade e, no Brasil, apresenta facilidade de distribuição, tendo em vista a ampla rede já instalada de pontos de distribuição do combustível. Ainda merece destaque o fato de que o processo de reforma a vapor opera com álcool hidratado, em alguns casos podendo ser utilizado com uma concentração semelhante a qual é obtido no processo de fermentação, eliminando a dispendiosa etapa de separação água-etanol, empregada na produção do álcool anidro. Somado a tudo isso, estudos têm demonstrado que o processo de reforma a vapor do etanol é inteiramente factível do ponto de vista termodinâmico [23-25].

Há essencialmente três processos diferentes de reforma para produção de hidrogênio a partir do etanol: a reforma a vapor (Equação 3), a reforma autotérmica (Equação 4) e a oxidação parcial (Equação 5). Todavia, os sistemas fundamentados sobre estas duas últimas tecnologias geram uma quantidade menor de hidrogênio produzido por etanol alimentado [26].

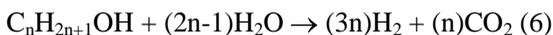


No capítulo seguinte, é apresentada uma breve revisão de estudos já realizados sobre a reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio, buscando conhecer as melhores condições de trabalho, principalmente no que diz respeito as variáveis reacionais e aos tipos de catalisadores utilizados.

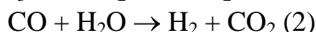
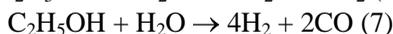
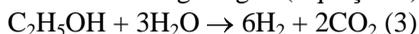
Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

O processo de geração de hidrogênio através da reforma a vapor de álcoois é conhecido, sobretudo utilizando o metanol, que já se constitui em um processo comercial [27-30]. O processo de reforma a vapor de um álcool consiste na associação deste reagente com a água, para produção de hidrogênio e dióxido de carbono. A reação estequiométrica para o caso geral de álcoois é dada pela equação 6, ocorrendo, quase sempre, na presença de catalisadores e em temperaturas muito superiores à temperatura ambiente, as quais se encontram comumente no intervalo de 300 a 900°C.



No caso do etanol, a reação global de reforma a vapor, para máxima produção de hidrogênio, pode ser representada pela equação estequiométrica (Equação 3), a qual pode ser descrita em duas etapas, em reações parciais, pelas reações de reforma a vapor (Equação 7) e pela reação de shift ou deslocamento gás-água (Equação 2).



Entretanto, existem diversas reações laterais que podem ocorrer, ou seja, diferentes caminhos reacionais que o processo de reforma a vapor do etanol pode seguir, dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais utilizados. Basicamente, dez produtos são reportados experimentalmente. Além do carbono (C), grande responsável pelas desativações catalíticas, há a verificação da formação de hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), eteno (C₂H₄), éter dietílico ((C₂H₅)₂O), acetaldeído (CH₃CHO), ácido acético (CH₃COOH), acetato de etila (CH₃COOC₂H₅) e acetona (CH₃COCH₃) [23-25]. Algumas dessas principais reações que podem acontecer durante o processo de reforma a vapor do etanol estão ilustradas na Figura 1.

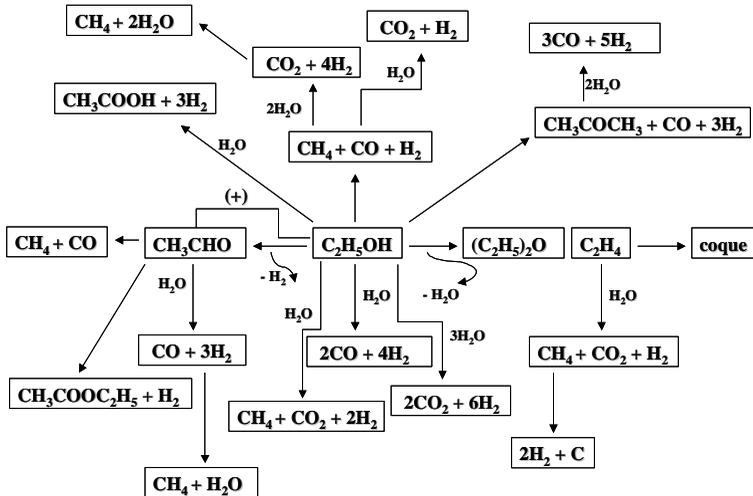
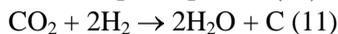


Figura 1. Principais reações que podem acontecer durante o processo de reforma a vapor do etanol.

A intenção do processo de reforma é obter o máximo de hidrogênio e CO_2 pela decomposição da molécula do etanol, na presença de vapor sobre um catalisador. Portanto, é importante minimizar a produção de compostos indesejáveis, tais como metano, acetaldeído, éter dietílico e ácido acético, desencorajando ao mesmo tempo as reações que levam a formação de tais produtos, que competem com o H_2 pelos átomos de hidrogênio. Além disso, a conversão completa do etanol é fundamental para que o processo se torne economicamente atrativo. Minimizar o aparecimento de CO no efluente reacional também é importante, principalmente para aplicações em células combustíveis (PEMFCs), na medida em que o CO é um veneno para tais sistemas, evitando o dispendioso processo de purificação do efluente reacional. Com efeito, o catalisador, além de claro dos parâmetros reacionais, possui um papel importante para se alcançar a viabilidade econômica do uso do etanol como fonte de H_2 , através do processo de reforma a vapor. Contudo, diferentes catalisadores induzem a diferentes caminhos reacionais, sendo a escolha do catalisador um ponto vital dentro do processo. Na Figura 2 estão ilustrados os diferentes tipos de catalisadores que têm sido mais comumente utilizados para promover o processo de reforma a vapor do etanol. Estes incluem catalisadores mássicos, na forma de óxidos puros, e metálicos suportados,

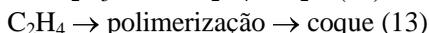
pressão de 1 a 9atm e a razão de alimentação água/etanol de 0 até 10. A conversão do etanol pôde ser considerada completa em todos os casos. Para todos os valores de pressão e razão de alimentação água/etanol, a produção de H_2 cresceu com o aumento da temperatura. Tal produção começou a ser significativa nas temperaturas superiores a 550K e aumentou rapidamente nas temperaturas superiores a 650K. Somente as espécies gasosas H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , juntamente com etanol e água, foram consideradas no estudo, em função de suas predominâncias no modelo de cálculo utilizado. Assim, o CH_4 é considerado como um subproduto, já que é o único que compete com o H_2 pelos átomos de hidrogênio. Os compostos oxigenados (CO e CO_2) são considerados impurezas, pois não competem contra o H_2 . Foi observado que com o aumento da temperatura reacional, a diminuição da pressão e o aumento da razão molar de alimentação água/etanol, a produção de CH_4 decrescia, evoluindo inversamente à produção de H_2 . Durante o processo de reforma, há, termodinamicamente, a possibilidade de formação de carbono. Quando se operava com razões de alimentação água/etanol muito baixas, ou seja, menores que 1, havia a formação de carbono quaisquer que fossem as temperaturas e pressões. Com uma razão molar igual a 2, temperaturas reacionais superiores a 600K foram necessárias para prevenir tal formação. Por outro lado, com razões de alimentação água/etanol elevadas, igual a 10, por exemplo, não existe a possibilidade de formação desse carbono. Quatro possíveis reações, descritas pelas equações 8, 9, 10 e 11, respectivamente, que justificassem a formação de carbono foram consideradas pelos autores.



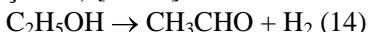
Entretanto, a reação de decomposição do CO , reação de Boudouard (Equação 8), foi considerada como sendo a mais provável em função do menor valor da energia livre de Gibbs associado. Em resumo, os autores demonstraram termodinamicamente que é possível obter hidrogênio via reforma a vapor do etanol, em temperaturas superiores a 550K, sob pressão atmosférica e selecionaram como as melhores condições para produção de H_2 , temperaturas superiores a 650K, pressão atmosférica e água em excesso no sistema, ou seja, razões molares de alimentação água/etanol maiores que 2. Considerando o alto custo acarretado na evaporação da água para a reação de reforma, seria interessante operar-se com razão de alimentação água/etanol próxima ao

seu valor estequiométrico (razão 3), bem como em temperaturas moderadas, para uma produção de hidrogênio satisfatória. Sendo assim, para auxiliar neste processo, se torna bastante interessante o desenvolvimento de catalisadores ativos para esta reação, de forma a se obter uma máxima produção de hidrogênio com baixo ou menor custo operacional.

Na reforma a vapor do etanol a utilização de catalisadores contendo suportes com características ácidas, como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que é comumente empregada como suporte, pode promover a reação de desidratação do etanol, com conseqüente geração de eteno (Equação 12). Tal alceno é sabidamente um grande responsável pela formação de coque e conseqüente desativação dos catalisadores (Equação 13), por isso, sua presença no efluente reacional é altamente indesejável.



Por outro lado, a utilização de catalisadores contendo suportes com sítios de características básicas, tais como o MgO e La_2O_3 , favorece reações de desidrogenação em acetaldeído (Equação 14) e condensação formando acetona (Equação 15) [23-25].



A presença desses produtos indesejáveis, gerados a partir de tais reações, inibem a produção de hidrogênio, reduzindo a seletividade catalítica. Contudo, melhores performances catalíticas, tanto em termos de seletividade em H_2 e estabilidade, podem ser alcançadas sobre catalisadores suportados em CeO_2 e ZnO , devido as propriedades redox apresentadas por estes óxidos. Eles podem funcionar como armazenadores e/ou fornecedores de espécies de oxigênio envolvidas nas reações processadas em suas superfícies. Em adição, o CeO_2 é conhecido por realçar a redutibilidade e a dispersão da espécie metálica nele suportada, além de promover a oxidação de espécies carbonadas adsorvidas em sua superfície [23-25,37-39].

Na reforma a vapor do etanol, os metais do grupo VIII são os mais comumente empregados, devido à capacidade que possuem de quebra das ligações interatômicas na molécula do álcool. Dentre estes catalisadores, o Rh tem se mostrado como o mais ativo, contudo é um metal nobre, podendo sua utilização acarretar algum tipo de barreira do ponto de vista econômico dentro do processo. Assim, o Ni pode ser apontado, em função de seu histórico nos processos de reforma e por um bom número de estudos comparativos, como um dos catalisadores que

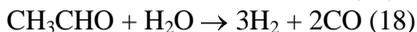
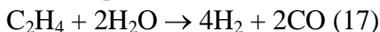
tem apresentado bom desempenho, deposição de coque relativamente baixa, e elevada seletividade ao H_2 . Por isso a utilização de catalisadores a base de metais não-nobres, como Ni e Co se torna atraente, em função da disponibilidade e custo acessível. Contudo, o desempenho do catalisador metálico pode estar relacionado com a natureza do material em que se encontra suportado, devendo ser considerado o efeito do metal e o efeito do suporte. Em determinadas situações, eles podem agir em convergência ou em paralelo [23-25].

O processo de reforma a vapor do etanol promovido por catalisadores a base de Rh/Al_2O_3 , com diferentes teores do metal, foi o objeto de pesquisa de Cavallaro, em trabalho publicado em 2000 [40]. Os ensaios catalíticos foram conduzidos em reator de leito fixo, sob pressão atmosférica, em uma faixa de temperatura de 323 a 923K. A razão molar de alimentação H_2O/C_2H_5OH utilizada foi de 8,4. De acordo com os resultados experimentais, o autor propôs um modelo reacional onde os reagentes foram transformados de acordo com a natureza do catalisador, o qual possuía características ácida e desidrogenante, e as principais reações estariam descritas pelo modelo. Primeiramente, o etanol é convertido em etileno ou acetaldeído, por desidratação ou desidrogenação, respectivamente, dependendo, sobretudo, da característica catalítica preponderante.

O acetaldeído poderia sofrer descarbonilação para formar metano e monóxido de carbono (Equação 16).



O metano formado, assim como os outros produtos presentes (etileno e acetaldeído), sofreria reforma a vapor, seguido da reação de shift (Equações 1, 17, 18 e 2, respectivamente).



Em temperaturas superiores a 600K, o suporte sozinho foi capaz de desidratar o álcool para formar C_2H_4 , e nenhum composto C_1 (CH_4 , CO ou CO_2) foi observado no efluente reacional. Contudo, ao final dos testes, o catalisador estava recoberto por uma quantidade considerável de coque. A presença de grande quantidade de C_2H_4 no meio favorecia a formação de coque. Com o aumento do conteúdo de Rh no catalisador e da temperatura reacional, foi observada a conversão total do etanol em H_2 e compostos C_1 , assim como o gradual desaparecimento do C_2H_4 no efluente reacional. O acetaldeído intermediário formado era facilmente descarbonilado pelo Rh para formar CH_4 e CO , enquanto o etileno era convertido em CO e H_2 através de reforma a vapor. Graças a essa

situação, a formação de coque foi minimizada ou desfavorecida, mesmo em longos períodos de ensaio.

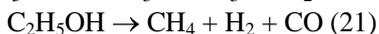
Santos e colaboradores [41] avaliaram o efeito da carga metálica em catalisadores Co/Al₂O₃, aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram preparados por intermédio do método de impregnação úmida do suporte comercial com diferentes teores de Co (4, 10 e 20%). Os testes catalíticos foram realizados sob pressão atmosférica, utilizando uma razão molar água/etanol igual a 3, em 400°C com fluxo da mistura reacional de 0,94cm³s⁻¹. A conversão média de etanol observada, após 8h de teste, foi de 47,5, 74,3 e 99,2%, para os catalisadores com 4, 10 e 20% de Co, respectivamente. Os catalisadores com maiores coberturas metálicas, ou seja, com maiores cargas metálicas, provocaram mudanças de seletividade catalítica, através do decréscimo de reações catalisadas pelo suporte. O catalisador de menor recobrimento metálico sobre a superfície do suporte apresentou inicialmente uma produção de 50% de H₂ e 14% de C₂H₄, indicando que estava ocorrendo reação de reforma promovida pelos sítios metálicos do catalisador e reação de desidratação nos sítios ácidos da alumina. Foi observado ainda, pela distribuição dos produtos, que no decorrer do tempo, devido à obstrução dos sítios metálicos pela deposição de coque, houve uma queda no rendimento da reação de reforma com o conseqüente favorecimento da reação de desidratação do etanol sobre o suporte. Os resultados referentes ao catalisador com maior conteúdo metálico mostraram não mais a ocorrência da reação de desidratação do etanol promovida pelos sítios ácidos do suporte, pois apenas traços de eteno ainda estavam presentes no efluente reacional. Observou-se, também, que este catalisador promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água, pelo baixo teor de CO presente na saída do reator e, conseqüentemente, pela maior produção de H₂ e CO₂. Após 6 horas de reação, devido à deposição de coque, percebeu-se uma queda na produção de H₂ e um aumento na produção de metano, sugerindo a ocorrência da reação de metanação (Equação 19), juntamente com a reforma.



Foi observado, portanto, que um maior recobrimento metálico da superfície da alumina conduziu a uma menor produção de eteno e monóxido de carbono, influenciando significativamente no mecanismo de reação e na composição dos produtos reacionais.

Diversas espécies de óxidos com diferentes características ácido-básicas, incluindo γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂,

Sm₂O₃, MgO, foram avaliados como catalisadores para promover a reação de reforma do etanol, em trabalho publicado por Llorca e colaboradores em 2001 [42]. O processo foi conduzido em temperaturas entre 573 e 723K, sob pressão atmosférica, utilizando uma razão molar de alimentação C₂H₅OH:H₂O de 1:13. Foi observado para todos os catalisadores um aumento dos valores de conversão com o aumento da temperatura reacional, contudo, a conversão total do etanol não foi alcançada pela maioria dos catalisadores como La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃, MgO e SiO₂, mesmo nas temperaturas de reação mais elevadas, onde tais valores encontraram-se abaixo de 20%. Sobre γ -Al₂O₃, somente foi detectado o aparecimento de C₂H₄, produto da desidratação do álcool, consistente com as características fundamentalmente ácidas do material. Já para o catalisador MgO, elevados valores de seletividade em acetaldeído foram observados apontando para a predominância da reação de desidrogenação do etanol, promovida preferencialmente sobre os sítios básicos presentes na superfície do catalisador. Resultados interessantes foram observados sobre os catalisadores ZnO e CeO₂, em função dos elevados valores de seletividade em H₂ e CO₂, baixíssimo nível de CO e da presença significativa de acetona no meio. De acordo com os autores, devido a suas propriedades redox e as características ácidas e básicas balanceadas, tais óxidos favoreciam as reações de decomposição do etanol em acetona (Equação 20), a qual aconteceria via reações sucessivas de desidrogenação e condensação aldólica, preferencialmente sobre os centros básicos do catalisador, a decomposição do etanol (Equação 21), a reforma a vapor do etanol e a reação de shift.



Mariño e colaboradores [43] avaliaram o efeito do conteúdo de Ni nos catalisadores Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ conduzindo o processo de reforma a vapor do etanol, sob pressão atmosférica em 300°C, com razão molar de alimentação H₂O:C₂H₅OH de 2,5:1 e fluxo de 0,12mL/min. A adição do K na matriz catalítica teve por objetivo neutralizar ou abrandar a natureza ácida do suporte de modo a minimizar a ocorrência de reações de desidratação do etanol que podem levar à produção de etileno e éter dietílico (Equação 22).



Foi detectada a presença de ácido acético no efluente reacional, sugerindo a ocorrência da reação de hidratação do álcool para formar o ácido (Equação 23).

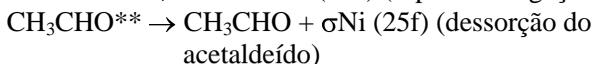
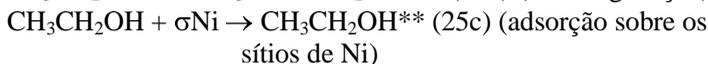
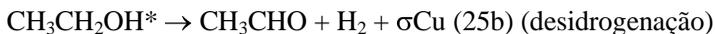
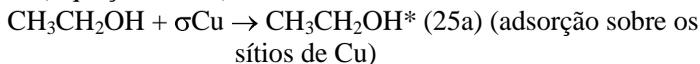


Houve um aumento da conversão do etanol com o aumento do teor de Ni no catalisador, assim como o aumento do rendimento em produtos gasosos, de acordo com uma produção maior de CH_4 e CO e com o desaparecimento de produtos condensáveis como acetaldeído e ácido acético. Segundo os resultados de difração de raios-X e redução em temperatura programada, a adição de Ni realçou a segregação de íons Cu^{2+} na superfície do catalisador e dessa forma favoreceu a gaseificação do etanol através do aumento da conversão, bem como da produção de H_2 , CH_4 e CO . Em adição, o Ni seria responsável pela decomposição dos produtos condensáveis através das reações de descarbonilação e descarboxilação (Equações 16 e 24, respectivamente).

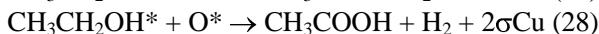
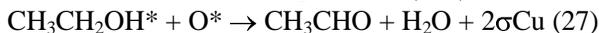
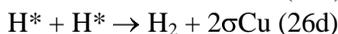
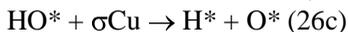
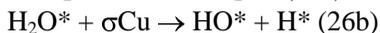
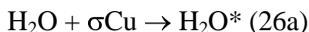


Em outro trabalho, desta vez utilizando catalisadores monometálicos ($\text{Cu-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e bimetálicos ($\text{Cu-Ni-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Mariño e colaboradores [44] avaliaram a influência da relação molar água/etanol e do tempo de contato da mistura reacional com o catalisador na conversão do etanol e na distribuição dos produtos reacionais. O processo de reforma foi conduzido sob pressão atmosférica em 300°C com relação molar água/etanol variando de 0 a 9 e tempo de contato entre 1 e 2g.min/mL. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte com as soluções dos nitratos de cobre e níquel com diferentes concentrações entre as fases metálicas. Com o aumento do tempo de contato, houve um incremento nos valores de conversão do etanol, com um máximo de 81,7% no maior tempo de residência, sobre o catalisador 6%Cu-4%Ni-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, maiores tempos de residência claramente favoreceram a gaseificação do etanol, isto é, o rompimento da ligação C-C, na medida em que as seletividades em compostos C_1 (CH_4 , CO e CO_2) foram bem maiores, em relação aos compostos mais pesados (CH_3COOH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$). Em função do aumento das razões de alimentação água/etanol, os valores de seletividade em H_2 e acetaldeído aumentaram. Ao contrário, houve um decréscimo nos valores de seletividade em CH_4 e CO . Na ausência de H_2O no sistema, não foi observada a formação de ácido acético. Uma diferença interessante foi notada no comportamento dos catalisadores monometálicos. Enquanto $\text{Cu-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado, elevados valores de conversão do etanol foram alcançados, 70,2%, contra 7,1% de conversão conseguidos por $\text{Ni-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Somente H_2 e acetaldeído compunham o efluente reacional do catalisador a base de

cobre, ao passo que H₂, CH₄, CO, além do acetaldeído, apareciam na corrente de produtos do catalisador a base de níquel. De acordo com os resultados experimentais, os autores propuseram um mecanismo reacional envolvendo os sítios metálicos (Ni e Cu), englobando etapas de adsorção do etanol, desidrogenação em acetaldeído e ruptura da ligação C-C (Equações 25a-f).



A presença de água no sistema poderia levar a um caminho reacional alternativo para conversão do etanol, através da adsorção dissociativa da molécula de água sobre os sítios de cobre (Equações 26a-d), com posterior formação de acetaldeído (Equação 27) e ácido acético (Equação 28).



Tal mecanismo proposto poderia explicar o aumento na produção de hidrogênio e acetaldeído observado (aproximadamente 20%) devido a presença de água, e ainda, a ausência de ácido acético nos experimentos utilizando Ni-K/ γ -Al₂O₃ como catalisador.

Galvita e colaboradores [45] utilizaram um sistema reacional com reator de leito duplo para promover a reforma do etanol com vapor. A idéia principal era converter primeiramente o etanol em uma mistura de CH₄, CO, CO₂ e H₂ sobre um catalisador comercial de 1%Pd/C e em seguida converter essa mistura reacional parcial em uma mistura final rica em H₂ através, principalmente, da reforma a vapor do metano (Equação 1), promovida por um catalisador comercial (conhecido como GIAP-16) a base de NiO/CaO/Al₂O₃. O processo foi conduzido em duas etapas sob pressão atmosférica, utilizando duas razões molares de alimentação água/etanol iguais a 8,1/1 e 1,04/1. No primeiro leito,

carregado com o catalisador 1%Pd/C, o processo foi conduzido em uma faixa de temperatura de 210 a 380°C, já no segundo leito, contendo o catalisador GIAP-16, foram utilizadas temperaturas na faixa de 650 a 800°C. Na primeira etapa foi observado, para ambas as razões de alimentação, um aumento da conversão do etanol com o aumento da temperatura reacional, atingindo 100% em 330°C, bem como a presença somente de CH₄, CO, CO₂ e H₂ no efluente reacional. De acordo com a análise da distribuição dos produtos reacionais na faixa de temperatura utilizada, observou-se que CH₄, CO e H₂ eram produtos primários formados a partir da decomposição do etanol, enquanto o CO₂ seria um produto secundário proveniente da reação de shift. Na segunda etapa do processo, observou-se uma queda da concentração de CH₄ com o aumento da temperatura reacional, indicando dessa forma que o CH₄ sofrera reação de reforma a vapor, sobre o catalisador GIAP-16, para gerar um efluente reacional rico em H₂. Ainda mereceu destaque o fato de o sistema ter se mostrado estável durante 100 horas de ensaio catalítico, não apresentando grande quantidade de depósito de coque.

As performances de diferentes fases metálicas (Pd, Rh, Ni e Co) suportadas em MgO foram avaliadas por Frusteri e colaboradores [46], em estudo publicado em 2004. Os catalisadores foram preparados pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial com as soluções dos sais dos respectivos metais. O processo de reforma foi conduzido sob pressão atmosférica, na temperatura de 650°C. O fluxo total da mistura reacional, que era composta por uma proporção de 24%mol N₂ + 68%mol H₂O + 8%mol C₂H₅OH, foi de 124mL/min. O catalisador Rh/MgO se apresentou como o mais ativo, alcançando 100% de conversão do etanol, e estável dentre todos. Contrariamente, Co, Ni e Pd foram afetados por uma desativação inicial, principalmente Pd/MgO, que após 5 horas de reação perdera aproximadamente 75% de sua atividade inicial. Análises de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores, antes e após os ensaios catalíticos, revelaram uma relação direta entre a sinterização do metal e a perda da atividade catalítica, ou seja, Co, Ni e Pd sofreram sinterização (aumento do tamanho de partícula) enquanto Rh não apresentou tal fenômeno. Além disso, Pd/MgO sofreu também com grande formação de coque, na medida em que esse catalisador se mostrou bastante ativo para formação de etileno. Ni/MgO se mostrou o catalisador mais seletivo para formação de H₂, alcançando aproximadamente 95% de seletividade, enquanto Pd/MgO o menos seletivo com aproximadamente 75% de seletividade. Baseado na distribuição dos produtos no efluente de reação, os autores propuseram

um mecanismo no qual o etanol sofreu primeiramente desidratação formando C_2H_4 e/ou desidrogenação, essa última em maior grau, para formar acetaldeído, o qual subseqüentemente foi decomposto em CH_4 e CO . Os dois últimos, por reforma a vapor e reação de shift, respectivamente, contribuíam para produção de H_2 e CO_2 . De fato, Rh/MgO se mostrou bastante ativo na decomposição do acetaldeído e na reação de shift, mas não pareceu ser tão ativo na reforma a vapor devido a grande formação de metano, ou, por outro lado, tal catalisador poderia estar promovendo a metanação do CO e do CO_2 (Equações 19 e 29, respectivamente).



Haga e colaboradores [47] conduziram a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores a base de cobalto (Co/Al_2O_3 , Co/SiO_2 , Co/MgO , Co/ZrO_2 e Co/C), avaliando a influência do suporte no comportamento catalítico frente ao processo. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida dos suportes comerciais com solução de nitrato de cobalto. Os ensaios catalíticos foram realizados sob pressão atmosférica, em reator de leito fixo carregado com 0,3g de catalisador, utilizando temperatura reacional na faixa de 500 a 700K e com fluxo de 40mL/s. Em todos os casos, a conversão máxima do etanol foi alcançada. A distribuição dos produtos no efluente de reação do conjunto de catalisadores apontou, principalmente, para presença de CO , CO_2 , CH_4 e H_2 , sendo que a concentração relativa de tais produtos variou de acordo com a natureza do suporte. O catalisador Co/Al_2O_3 foi o mais seletivo para formação de H_2 (67%), enquanto Co/C apresentou-se como o menos seletivo (58%). Foi observado para os catalisadores Co/SiO_2 , Co/MgO e Co/ZrO_2 que, de acordo com a composição de seus respectivos efluentes reacionais, as principais reações promovidas foram a reforma do etanol (Equação 7), a reação de shift e a reação de metanação do CO . Já para Co/Al_2O_3 , devido ao baixo índice de CH_4 , além da elevada produção de H_2 , as principais reações promovidas foram a reforma do etanol e a reação de shift, sem indicativo algum de ocorrência da reação de metanação e/ou da decomposição do etanol (Equação 21). Por outro lado, Co/C exibiu a maior seletividade em CH_4 , além da grande formação de CO , indicando que a produção do metano se dava, principalmente, através da decomposição do etanol.

Em trabalho recentemente publicado, Homs e colaboradores [48] testaram a utilização de catalisadores suportados em ZnO preparados pelo método de co-precipitação, tanto uma linhagem monometálica (Co/ZnO , Ni/ZnO e Cu/ZnO) quanto bimetálica ($Ni-$

Co/ZnO e Cu-Co/ZnO), para promover a reforma a vapor do etanol. O processo foi conduzido sob pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 523 a 723K, com relação molar $C_2H_5OH:H_2O$ de 1:13 e fluxo da mistura reacional, em termos de velocidade espacial da corrente gasosa (GHSV), igual a $5000h^{-1}$, em todos os casos. O catalisador Cu/ZnO não apresentou um desempenho satisfatório frente ao processo de reforma, principalmente nas temperaturas mais baixas, onde os valores de conversão do etanol não ultrapassaram 20%. Além disso, os principais produtos formados foram H_2 e acetaldeído, indicando que tal catalisador favoreceu a reação de desidrogenação do álcool. Em contraste, Ni/ZnO se apresentou como um catalisador bastante ativo, com conversão total do etanol já em 623K. Os principais produtos formados foram exclusivamente H_2 , CH_4 e CO_2 , com apenas traços de CO, indicando o favorecimento da decomposição do etanol e da reação de shift, devido ao excesso de vapor no meio. Adicionalmente, nas temperaturas mais elevadas, observou-se uma queda na seletividade do CH_4 , a qual poderia estar relacionada à ocorrência da reação de reforma a vapor do hidrocarboneto. Houve uma clara melhora no desempenho dos catalisadores bimetálicos comparativamente aos monometálicos, tanto em termos de atividade quanto em termos de seletividade para os produtos de reforma (H_2 e CO_2). Um efeito positivo da adição do Ni na matriz Co/ZnO, foi o aumento da atividade catalítica nas temperaturas mais baixas (523 e 573K), resultando em um rendimento maior na produção de H_2 , passando de 3,4 mol de H_2 por mol de etanol alimentado para 3,9 mol de H_2 por mol de etanol alimentado. Além disso, foi observado uma desativação catalítica menor para o conjunto Ni-Co/ZnO em relação a Co/ZnO, após 24 horas de ensaio. Em praticamente todos os casos, não foi detectada a presença de CO, sugerindo que os catalisadores possam ser considerados como bons candidatos para aplicações em células combustíveis.

Comas e colaboradores [49] estudaram as variações dos parâmetros reacionais temperatura, razão molar água/etanol e fluxo no processo de reforma, promovido por catalisadores Ni/ Al_2O_3 . Os testes foram conduzidos sob pressão atmosférica, com reator de vidro de leito fixo, na faixa de temperatura de 573 a 773K, razão molar água/etanol entre 1 e 6 e fluxo, em termos de tempo de residência ou contato, variando de 0,03 até $4mgmin/mL$. Avaliando primeiramente a influência da temperatura reacional, mantendo fixos o fluxo em $1mgmin/mL$ e a razão molar de alimentação água/etanol em 3,3, foi observada a conversão total do etanol em todas as temperaturas. A distribuição dos produtos no efluente de reação na temperatura mais baixa, apontou para

uma igualdade nos valores de seletividade em CO e CH₄, sugerindo que a reação de decomposição do etanol foi preponderante, enquanto que a pequena presença de CO₂ poderia ser justificada pela ocorrência da reação de shift ou pela reforma do etanol com vapor. Com o aumento de 100K na temperatura, a seletividade em CO₂ cresceu significativamente, ao passo que a seletividade em CO decresceu, indicando que, nessas condições, a reforma do etanol seria a reação favorecida. Finalmente, com o aumento da temperatura reacional de 673 para 773K, houve um decréscimo da seletividade em CH₄, a seletividade em CO₂ permaneceu constante e as seletividades em CO e H₂ aumentaram, sugerindo a ocorrência da reação subsequente de reforma a vapor do CH₄ formado a partir da reforma do etanol (Equação 30).



Com a variação do fluxo, mantendo a temperatura em 773K e razão água/etanol em 3,3, os autores observaram, para os tempos de contato maiores que 0,5mgmin/mL, que somente CH₄, CO, CO₂ e H₂ compunham a corrente de produtos do reator. Em contrapartida, para os tempos de contato menores (de 0,03 a 0,25mgmin/mL) houve o aparecimento de etileno e acetaldeído, sugerindo que tais produtos se comportavam como intermediários no processo de reforma. Os mesmos seriam então convertidos nos produtos finais através de suas respectivas reações de reforma com vapor, em função do decréscimo do fluxo. Finalmente, com o aumento da razão água/etanol, observou-se um aumento na produção de H₂ e uma diminuição das quantidades de CH₄, através do favorecimento da reação de reforma a vapor deste último, além do desfavorecimento da deposição de coque.

As performances de catalisadores comerciais a base de CuO (NTK-4 e NTK-10FM), comumente utilizados em processos industriais de desidrogenação, foram analisados por Dolgykh e colaboradores [50] na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. O processo foi conduzido sob pressão atmosférica, em reator de quartzo contendo 1g de catalisador, entre as temperaturas de 150 e 300°C e com mistura reacional de concentração molar C₂H₅OH:H₂O:N₂ igual a 1:18,5:17,5. Foi observado que a contribuição homogênea, ou seja, a reação sem a presença do catalisador, foi mínima com 0,1% de conversão do etanol e um rendimento em H₂ de 0.3g/h.kg catalisador, somente nas temperaturas superiores a 400°C. Entretanto, com a presença do catalisador, o processo de reforma aconteceu de forma apreciável já em temperaturas inferiores a 300°C, com valor máximo de conversão do etanol de 40%, devido ao catalisador NTK-10FM, e um

rendimento em H₂ de 25g/h.kg catalisador. Nas temperaturas reacionais mais baixas, houve somente a presença de acetaldeído, produto da desidrogenação do álcool, e H₂ no efluente de reação. Todavia, com o aumento da temperatura foi detectada a presença também de acetona, CO₂ e traços de CH₄, sugerindo que o acetaldeído sofrera descarbonilação, assim como a reforma com vapor. A presença da acetona seria justificada pelo favorecimento da reação do etanol com a água. Não foi detectado CO entre os produtos, indicando que o mesmo fora completamente convertido, através da reação de shift, a qual é efetivamente promovida por catalisadores a base de cobre. Os valores de seletividade em H₂ e CO₂ mais elevados alcançados pelo catalisador NTK-10FM, estariam associados com a maior dispersão das partículas metálicas da fase ativa (Cu) na superfície do catalisador, que promoveria de maneira mais convicta a reação de shift, aumentando assim o rendimento de tais produtos dentro do processo de reforma.

Utilizando CeO₂ como suporte, Zhang e colaboradores [51] investigaram a influência da natureza das fases ativas Ni, Co e Ir, na atividade e estabilidade dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação. O processo de reforma foi conduzido sob pressão atmosférica, em reator de quartzo de leito fixo contendo 300mg de catalisador, na faixa de temperatura de 300 a 700°C, razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH igual a 3 e velocidade espacial da mistura (GHSV) de 6000mLg⁻¹h⁻¹. Nas temperaturas reacionais superiores a 400°C, Ni/CeO₂ e Ir/CeO₂ atingiram a conversão total do etanol. Porém, para Co/CeO₂ foi necessária temperatura superior a 500°C para que o catalisador promovesse a conversão total do álcool. Nas temperaturas mais baixas os catalisadores apresentaram comportamentos distintos, em termos de seletividade dos produtos reacionais. Sobre o catalisador Ir/CeO₂, as principais reações promovidas foram a desidrogenação do etanol em acetaldeído e a decomposição do etanol em H₂, CH₄ e CO. Traços de acetona observados seriam devido à descarbonilação do acetaldeído (Equação 31).



Ni/CeO₂ promoveu principalmente a decomposição do etanol em H₂, CH₄ e CO, indicando uma aguda capacidade de promover a quebra das ligações C-C do álcool. Ao contrário, Co/CeO₂ não possuía tal característica apresentada por Ni/CeO₂, em função de uma significativa quantidade de acetona e uma baixa concentração de CH₄ presente entre os produtos de seu efluente de reação. Com o aumento da temperatura reacional, os catalisadores apresentaram um aumento na

concentração de CO, juntamente com um decréscimo nas concentrações de CH₄ e CO₂, indicando que a reforma a vapor do metano e a reação inversa de shift, eram as reações preponderantes. Testes de estabilidade catalítica na temperatura de 700°C mostraram uma significativa desativação por parte de Ni/CeO₂ e Co/CeO₂, após 25 e 70 horas de ensaio, respectivamente. Entretanto, Ir/CeO₂ não apresentou nenhuma perda da atividade catalítica ao longo das 300 horas de corrida, indicando que a forte interação entre Ir e CeO₂ prevenia efetivamente a sinterização das partículas metálicas altamente dispersas. Em adição, pôde-se especular, em função da análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores após os testes, que tal catalisador promoveu eficazmente a reação do carbono depositado com vapor (Equação 32), na medida em que não foi observado depósito ou formação de coque na superfície deste material.



Trabalhando com catalisadores de Pd suportado em ZnO e SiO₂, Casanovas e colaboradores [52] estudaram o efeito do suporte e a influência da temperatura de tratamento térmico imposta aos materiais, nas propriedades físico-químicas e conseqüentemente no comportamento dos catalisadores frente ao processo de reforma. Os materiais catalíticos foram preparados pelo método de impregnação úmida dos suportes com solução do nitrato de paládio e calcinados em 673K. Posteriormente, os catalisadores Pd/ZnO foram reduzidos, sob atmosfera de H₂, nas temperaturas de 498 e 723K, enquanto Pd/SiO₂ foi submetido a redução somente em 523K. Os testes catalíticos foram realizados sob pressão atmosférica na faixa de temperatura de 548 a 723K, com razão molar de alimentação H₂O:C₂H₅OH de 13:1 e fluxo de 0,5mLmin⁻¹. Sobre Pd/SiO₂, quantidades similares de H₂, CO e CH₄ foram produzidas, indicando que a decomposição do etanol seria a principal reação catalisada pelas partículas de Pd. Nas temperaturas reacionais mais altas, houve um decréscimo da concentração de CH₄ devido à reação de reforma a vapor do hidrocarboneto. Os padrões de seletividade dos catalisadores suportados em ZnO diferiram daqueles dos catalisadores suportados em SiO₂, principalmente no tocante a H₂, CO, acetaldeído e acetona. Os catalisadores Pd/ZnO apresentaram os maiores valores de seletividade em H₂, variando de 31,5 até 61,4% de acordo com a temperatura reacional, e uma menor tendência para formação de CO. O acetaldeído, produzido através da desidrogenação do etanol, seria o primeiro passo dentro do processo de reforma e a produção de acetona seria favorecida pela presença de sítios com

natureza básica na superfície do ZnO. Pd/ZnO reduzido na temperatura mais baixa apresentou uma maior atividade, atingindo quase 100% de conversão do etanol em 548K, ao passo que Pd/ZnO reduzido em 723K, na mesma temperatura reacional, alcançou 65% de conversão. Por outro lado, quantidades significativamente menores de produtos como CO e CH₄ foram produzidas por este catalisador privilegiando a formação de H₂ e acetaldeído. De acordo com as análises de difração de raios-X e espectroscopia de fotoemissão de elétrons, a maior atividade catalítica apresentada pelo material reduzido na temperatura mais baixa estaria relacionada a presença de partículas de Pd menores na superfície do catalisador. Em contraste, a formação de uma liga PdZn, por parte do catalisador reduzido em 723K, foi bastante efetiva na desidrogenação do etanol em acetaldeído, o qual pôde evoluir para os produtos de reforma (CO₂ e H₂) com o aumento da temperatura reacional. Merece destaque também a influência dessa maior interação metal-suporte, em função da maior estabilidade catalítica apresentada pelo material, com apenas 5% de desativação, bem menor que os 20% de desativação apresentados pelo material análogo em 25 horas de ensaio.

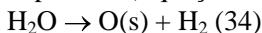
Klouz e colaboradores [53] focaram o trabalho na otimização do processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio, utilizando Ni/Cu/SiO₂ como catalisador. Os efeitos da temperatura reacional, razão molar entre os reagentes e fluxo reacional na corrente de produtos reformada foram analisados. O catalisador foi preparado por impregnação do suporte utilizando soluções dos nitratos dos respectivos metais como precursores. Os ensaios catalíticos foram conduzidos sob pressão atmosférica com temperatura reacional variando de 300 a 600°C e razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH de 1 a 6 e fluxo total da mistura reacional mantido em 50mLmin⁻¹. O etanol foi totalmente convertido em toda a faixa de temperatura estudada. Em 300°C houve o aparecimento de acetaldeído, devido à desidrogenação do álcool. Observando a igualdade entre os valores de seletividade em CH₄ e CO, na mesma temperatura reacional, foi deduzido que grande parte do etanol foi decomposto em tais produtos. Pouquíssimo CO₂ foi formado em 300°C, contudo com o aumento da temperatura houve um aumento na sua produção. A composição do efluente reacional foi dessa forma, controlada pelas reações de reforma a vapor do CH₄ e pela reação de shift. Em 600°C, entretanto, houve a predominância da reação reversa de shift, em função de um aumento na concentração de CO. Mantendo 600°C e variando a razão molar entre os reagentes, foi observado que com a diminuição dessa razão, a seletividade em CH₄ e a deposição de coque na superfície do catalisador aumentaram, enquanto houve um

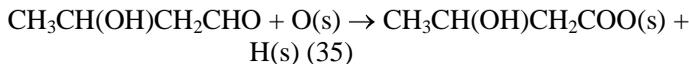
decréscimo na seletividade em H_2 , sugerindo o favorecimento da reação de metanação. Ainda, o decréscimo da relação molar CO_2/CO , isto é, o aumento na produção de CO , indicaria o favorecimento da reação reversa de shift. Com o decréscimo do tempo de contato houve uma diminuição da vida útil do catalisador, entretanto nenhuma diferença sensível em termos de seletividade para os produtos da reação foi sentida. Dentro do conjunto de condições operacionais avaliadas, a temperatura reacional de $600^\circ C$, razão molar entre os reagentes de 1,6 e tempo de contato igual a $1 \text{ min} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ pareceram ser as condições ótimas de operação para uma maior produção de hidrogênio.

Nishiguchi e colaboradores [54] investigaram os desempenhos de catalisadores a base de cobre suportados em diferentes óxidos, dentre eles Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 e uma mistura CeO_2/MgO . O processo de reforma a vapor do etanol foi realizado sob pressão atmosférica em baixas temperaturas, de 200 a $400^\circ C$, com razão molar H_2O/C_2H_5OH igual a 5 e fluxo da mistura reacional de 20mL/min. Para os catalisadores Cu/SiO_2 e Cu/Al_2O_3 , foi observado o aparecimento, principalmente, de acetaldeído e etileno, respectivamente, entre os produtos reacionais, apontando para a ação dos suportes nas reações de desidrogenação (SiO_2) e desidratação (Al_2O_3) do álcool. A quantidade de H_2 produzida por Cu/CeO_2 , em $380^\circ C$, foi duas vezes maior que a produzida por Cu/SiO_2 e Cu/Al_2O_3 . 0,5 mol de acetona, 0,5 mol de CO_2 e 2 moles de H_2 , por mol de C_2H_5OH reagido, formavam a composição do efluente reacional, indicando que a reação do álcool com a água (Equação 15) foi fundamentalmente promovida sobre o catalisador Cu/CeO_2 . Além disso, houve a formação de produtos secundários como acetaldeído, etileno, acetato de etila e 1,1-dietoxietano, porém em menores quantidades. Com o aumento da temperatura reacional houve uma diminuição da produção de acetaldeído em função de um aumento da produção de acetona, indicando que a formação da acetona deveria ocorrer via acetaldeído. Com isso, os autores propuseram um mecanismo reacional para o sistema, que consistia primeiramente na desidrogenação do etanol em acetaldeído, o qual sofria posteriormente condensação aldólica (Equação 33).

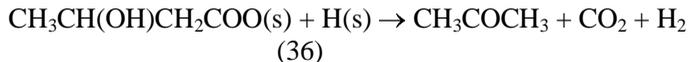


A reação do aldol com o oxigênio superficial ($O(s)$), formado pela decomposição da água na superfície do CeO_2 (Equação 34), segue gerando um intermediário de superfície (Equação 35).





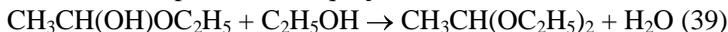
Que finalmente sofre desidrogenação e descarboxilação para produzir acetona (Equação 36).



As rotas de formação do acetato de etila e do acetal poderiam ser descritas pela formação prévia do hemiacetal, a partir do etanol e acetaldeído (Equação 37), com posterior desidrogenação do hemiacetal, formando o acetato de etila (Equação 38).



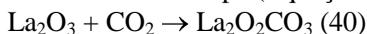
Contudo, quando o hemiacetal reage com outra molécula de etanol, o acetal é então produzido (Equação 39).



Finalmente, o catalisador Cu/CeO₂/MgO proporcionou uma produção de acetona e H₂ em temperaturas inferiores, mostrando que a adição de um catalisador básico favorece a reação de condensação aldólica, dando suporte ao mecanismo proposto de formação da acetona via condensação aldólica.

Diversas espécies de catalisadores foram experimentadas por Fatsikostas e colaboradores [55], com o intuito de obter uma corrente gasosa rica em hidrogênio, a partir do processo de reforma. O conjunto de catalisadores, preparados pelo método de impregnação úmida dos suportes, incluía Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e a zeólita Ni/YSZ, além de Co/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ e Ru/TiO₂. Nos experimentos, 100mg de catalisador estavam contidas em um reator de quartzo, com temperatura variando de 300 a 850°C e tempo de contato (em termos de W/F, onde W é a massa de catalisador e F o fluxo da mistura reacional em unidades de volume/tempo) entre 0,0025 e 0,25g.s.cm⁻³ e razões molares água:etanol de 2:1 e 3:1. Em 750°C, quando os catalisadores Ni-suportados foram utilizados, houve a conversão total do etanol. Ni/La₂O₃, se apresentou como o material mais seletivo para formação do H₂ (90%), se mantendo estável durante quase 100 horas de ensaio. A reforma do etanol com vapor e a reação de shift justificariam as presenças do H₂, CO₂ e CO no efluente reacional do catalisador. A pequena concentração de CH₄ seria devido a hidrogenação do CO (metanação). O desempenho de Ni/Al₂O₃ pôde inicialmente ser comparado a Ni/La₂O₃, em termos de seletividade, contudo, uma desativação progressiva foi observada, devido ao acúmulo de coque na

superfície do catalisador, provavelmente em virtude da reação de Boudouard ou via polimerização do etileno, produto da desidratação do álcool pela ação do suporte ácido. Ni/MgO apresentou o mais baixo desempenho na formação de H₂, dentre todos. Com a diminuição da razão molar água:etanol para 2:1, observou-se uma desativação mais rápida dos catalisadores, devido as condições mais favoráveis ao depósito de coque. Nas temperaturas reacionais mais baixas, próximas a 300°C, Ni/La₂O₃ proporcionou a formação de acetaldeído e H₂, evidenciando a ação do suporte com características básicas que favorece a reação de desidrogenação do etanol. A grande estabilidade apresentada pelo sistema Ni/La₂O₃ mereceu destaque, principalmente nas temperaturas elevadas. De acordo com o modelo proposto pelos autores, sob as condições do processo de reforma, finas camadas de lantana (espécies de óxidos de lantânio) seriam formadas (segregadas) no topo das partículas de níquel, decorando as partículas da fase ativa. Tais óxidos reagiriam então com o CO₂, formado durante o processo de reforma, gerando espécies de oxicarbonato de lantânio (La₂O₂CO₃) (Equação 40), que por sua vez reagiriam com o carbono depositado na superfície deixando a partícula metálica limpa (Equação 41).



Co/Al₂O₃ e Ru/TiO₂ apresentaram bons desempenhos perante o processo, porém inferiores, comparativamente a Ni/La₂O₃, sob as condições operacionais empregadas. Pobres valores de seletividade em H₂ foram alcançados por Rh/Al₂O₃, além de uma perda acentuada da atividade catalítica ao longo do teste, provavelmente devido ao baixo teor do metal no catalisador.

Llorca e colaboradores [56] estudaram o efeito da adição de Na como promotor na matriz catalítica Co/ZnO. Catalisadores com diferentes conteúdos de Na foram preparados pelo método de coprecipitação e utilizados para promover a reforma do etanol com vapor entre 523 e 723K, sob pressão atmosférica com relação molar etanol:água de 1:13 e fluxo (em termos de GHSV) de 5000h⁻¹. Todos os catalisadores apresentaram comportamento apreciável no processo de reforma na faixa de temperatura de 623 a 723K, alcançando a conversão total do etanol e elevados valores de seletividade em H₂ e CO₂, aproximadamente 73 e 24%, respectivamente, apontando para o favorecimento da reação de reforma a vapor estequiométrica do etanol. A adição de Na teve um efeito positivo na performance do catalisador, com um aumento de quase 8% no rendimento em H₂. Adicionalmente, a

incorporação do promotor resultou em uma maior estabilidade catalítica através da inibição ou decréscimo claro de depósito de coque. Quando os catalisadores operaram em 523K, somente H_2 e acetaldeído estavam presentes entre os produtos reacionais, de modo que prevalecia a desidrogenação do etanol. A atividade para desidrogenação do álcool decresceu com o aumento do conteúdo do promotor no catalisador. Esse fato, provavelmente, estaria relacionado a elevada segregação de Na na superfície, e tais espécies poderiam bloquear a superfície ativa do cobalto. A interação do acetaldeído com os catalisadores dependia do conteúdo de Na, e seus comportamentos catalíticos seriam então afetados por estas diferentes interações. O catalisador com maior carga de promotor apresentou o melhor desempenho, se mostrando estável durante 240 horas de teste.

Barroso e colaboradores [57] sintetizaram catalisadores a base de $NiO/ZnO/Al_2O_3$, com diferentes proporções de Ni (1 a 25wt.%), através de metodologia desenvolvida baseada no processo sol-gel, usando ácido cítrico e nitratos dos respectivos cátions metálicos como precursores. Foi avaliada a influência do teor de Ni no desempenho catalítico dos materiais obtidos frente ao processo de reforma, que foi conduzido sob pressão atmosférica, em reator de quartzo de leito fixo carregado com 300mg de catalisador, nas temperaturas reacionais de 500 e 600°C, sob fluxo de 70mL/min e razões molares $H_2O:C_2H_5OH$ de 3,6 e 3,8. Análises de difração de raios-X revelaram a presença somente das fases ZnO e $ZnAl_2O_4$ (aluminato de zinco) para o material com menor conteúdo de Ni, enquanto que para os catalisadores com teores do metal mais altos, maiores ou iguais a 8wt.%, picos de difração relacionados a fase NiO foram também observados. Todos os catalisadores promoveram a conversão total do etanol nas temperaturas estudadas. Como esperado, o conteúdo de Ni teve um efeito importante na distribuição dos produtos reacionais e os catalisadores puderam ser divididos em dois grupos: aqueles com baixos teores de Ni (menores ou iguais a 8wt.%) e aqueles com teores do metal mais elevados (maiores ou iguais a 18wt.%). Na temperatura reacional mais baixa, os catalisadores com baixos conteúdos de Ni produziram uma significativa fração de produtos indesejáveis, tais como, acetona e eteno, alcançando um rendimento máximo de 3 moles de H_2 por mol de C_2H_5OH alimentado (devido ao catalisador com 8wt.%). Contudo, com o aumento da temperatura reacional houve um decréscimo da produção de tais produtos secundários, em função de um aumento da seletividade em CO, CO_2 e CH_4 . Por outro lado, os materiais com cargas de Ni mais altas apresentaram uma boa performance para produção de H_2 . Mesmo

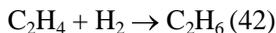
na temperatura mais baixa, os principais componentes do efluente de reação foram H_2 , CO, CO_2 e CH_4 , com rendimento máximo de 4,9 moles de H_2 por mol de C_2H_5OH alimentado, revelando que a presença do Ni favorecia a ruptura da ligação C-C do álcool. Em $600^\circ C$, foi observado um aumento na seletividade para CO e uma diminuição nas seletividades para CO_2 e CH_4 , indicando que a reforma a vapor do etanol e do metano, juntamente com a reação reversa de shift, foram as reações favorecidas.

Laosiripojana e Assabumrungrat [39] desenvolveram um método de preparação de CeO_2 com elevada área superficial e mais resistente a sinterização em temperaturas elevadas, utilizado para promover a reação de reforma do etanol. O processo foi conduzido sob pressão atmosférica entre 700 e $1000^\circ C$ e razão molar água/etanol variando de 3 até 5. O catalisador se mostrou bastante ativo frente ao processo. Nas temperaturas reacionais superiores a $900^\circ C$, os produtos detectados no efluente de reação foram H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . O maior valor de seletividade em H_2 , 76,4%, foi alcançado em $900^\circ C$ e razão molar água/etanol igual a 5. As formações de eteno e etano foram observadas somente nas temperaturas reacionais inferiores a $800^\circ C$. Com o aumento da temperatura reacional e da razão molar água/etanol, houve a diminuição da formação destes hidrocarbonetos, provavelmente, devido ao favorecimento das respectivas reações de decomposição e reforma a vapor. Foi observado uma diminuição nas seletividades em CO_2 e CH_4 e um aumento na produção de H_2 e CO, em função do aumento da temperatura reacional, indicando o favorecimento da reação de shift e da reforma a vapor do metano. Mereceu destaque a estabilidade apresentada pelo catalisador CeO_2 durante 100 horas de teste, quando comparado com Ni/Al_2O_3 preparado pela impregnação do suporte comercial, em função da baixa tendência para o depósito de material carbonado. Contudo, menores valores de seletividade em H_2 foram alcançados pelo novo catalisador, comparativamente a Rh/Al_2O_3 .

Kaddouri e Mazzocchia [58] avaliaram a influência do método de preparo e da natureza do suporte na reforma do etanol promovida por catalisadores Co/Al_2O_3 e Co/SiO_2 . Os materiais catalíticos foram preparados pelos métodos de impregnação úmida do suporte, sol-gel e por uma combinação dos dois primeiros. Os testes foram conduzidos sob pressão atmosférica, em uma faixa de temperatura de 400 a $480^\circ C$, com razões molares H_2O/C_2H_5OH entre 4 e 10 e fluxo da mistura reacional igual a $2,4L/h$. Dentre todos os catalisadores, Co/SiO_2 preparado via método sol-gel apresentou o maior valor de área

superficial específica, $514\text{m}^2/\text{g}$. De acordo com as análises de difração de raios-X, não foi detectada a formação de soluções sólidas (CoSiO_3 e CoAl_2O_4) nos materiais catalíticos. Contudo, segundo medidas de espectroscopia de fotoemissão de elétrons, houve uma maior interação metal-suporte no caso das amostras suportadas em SiO_2 , principalmente na amostra preparada via método sol-gel. As amostras preparadas via impregnação úmida apresentaram uma maior dispersão metálica, provavelmente em função da menor interação metal suporte presente nessas amostras. Para os catalisadores preparados por impregnação úmida, foi observado que a natureza do suporte afetou a distribuição dos produtos reacionais. Em 480°C , $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior seletividade em H_2 , 67,3%. Além de CO , CO_2 e CH_4 , foi detectada a presença de etileno e traços de acetaldeído entre os produtos reacionais. Por outro lado, Co/SiO_2 apresentou menor formação em H_2 , 53,7%, com maiores quantidades de CO e CH_4 , sugerindo o favorecimento da reação de decomposição do etanol. Dentro do conjunto de catalisadores suportados em SiO_2 , os sistemas preparados por sol-gel e pelo método combinado proporcionaram as melhores performances em termos de produção de H_2 , juntamente com uma menor formação de CH_4 . Todavia, tais catalisadores favoreceram a desidrogenação do etanol, em maior grau, para formação do acetaldeído. A seletividade em H_2 e a distribuição dos produtos reacionais dependeram do método de preparação e da natureza do suporte, contudo, não foi observada nenhuma relação direta entre a atividade catalítica e a dispersão metálica apresentadas pelos materiais.

Laosiripojana e Assabumrungrat [59] investigaram o processo de reforma do etanol promovido por níquel impregnado na zeólita YSZ. O catalisador foi preparado por mistura mecânica dos materiais sólidos (NiO e YSZ) em moinho mecânico de alta energia, durante 18 horas. A reação foi conduzida sob pressão atmosférica entre 900 e 1000°C , com fluxo da mistura fixado em $0,0005\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-3}$ e razão molar de alimentação água/etanol entre 3 e 5. Para a menor razão molar entre os reagentes, os principais produtos detectados foram H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Contudo, menores quantidades de eteno e etano estavam presentes no efluente de reação. As principais reações promovidas por Ni/YSZ seriam a reforma a vapor estequiométrica e a decomposição do etanol. A presença do eteno seria justificada pela ocorrência da desidratação do etanol. O eteno formado sofreria hidrogenação para gerar o etano (Equação 42).



A presença do metano poderia também ser justificada pela reação de metanação. Foi observada uma significativa desativação do catalisador ao longo das 10 horas de teste. A presença dos hidrocarbonetos entre os produtos reacionais seria a principal causa da desativação, em função das reações de decomposição de tais compostos (Equações 9, 43 e 44).



Porém, a deposição de carbono não foi descartada devido a reação de Boudouard. Com o aumento da temperatura reacional, houve um aumento na produção de H_2 , assim como uma diminuição nas produções de etano e CO_2 , sugerindo que hidrogenação do eteno era inibida e a reação reversa de shift era favorecida nas temperaturas mais elevadas (Equação 45).



O aumento da razão molar de alimentação favoreceu o rendimento em H_2 e CO_2 , através da diminuição da formação de CO , indicando o favorecimento da reação de shift.

Se fizermos um levantamento dos métodos de preparação dos catalisadores utilizados no processo de reforma a vapor do etanol, veremos que, na maioria dos estudos, são utilizados métodos convencionais de preparo, como o método de impregnação úmida do metal no suporte comercial. Tal processo, em geral, não permite o essencial controle dos sítios metálicos, obtendo-se assim catalisadores com superfícies não uniformes. Este fato pode dificultar a caracterização dos mesmos e a relação entre a estrutura do sólido e o desempenho catalítico é, freqüentemente, definida de maneira mais pobre [60]. Os resultados reportados na literatura não permitem estabelecer tendências gerais para o comportamento dos catalisadores a partir dos métodos de preparação. Contudo, o método de preparação determina a característica final do catalisador, tornando assim a atividade da fase metálica e do suporte peculiar a cada método de preparação utilizado. Portanto, para auxiliar no processo de reforma, tornam-se bastante interessantes o estudo e o desenvolvimento de novos catalisadores ativos para esta reação.

As principais propriedades de um catalisador (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. Nas últimas décadas, as bases teóricas de preparação dos catalisadores

têm sido estudadas e desenvolvidas, sendo nos dias de hoje considerada uma ciência, vide o número de publicações envolvendo diferentes composições e variações na metodologia de preparo dos catalisadores, que vão desde as mais simples as mais elaboradas, ser consideravelmente elevado. Nota-se dessa forma, que a busca pelo controle da constituição como um todo do catalisador, realizada durante o processo de síntese, é um objeto de constante pesquisa e desenvolvimento.

Enquanto uma minoria de catalisadores conhecidos é constituída de uma substância pura, a maioria possui em suas composições diferentes constituintes, os quais em alguns casos são depositados em materiais quase sempre inertes. A utilização de um suporte ou carreador para a fase ativa, a qual, na maioria das vezes é de elevado valor comercial, proporciona uma maior distribuição do composto ativo, o que possibilita a obtenção de elevados valores de área superficial ativa. O suporte desempenha um papel fundamental no desempenho catalítico, devendo ser escolhido de modo a melhorar as propriedades mecânicas, geométricas e químicas do catalisador. As características mecânicas incluem resistência mecânica do catalisador, otimização da densidade global (bulk), aumento da dissipação de calor ou a geração de calor e diluição da fase ativa. Características geométricas incluem o aumento da área superficial do catalisador, otimização da porosidade do catalisador e da fração exposta da fase ativa. As mudanças nas características químicas incluem a reação com a fase ativa, melhorando a atividade específica e reduzindo a sinterização. Reações sobre o suporte, que em alguns casos não é cataliticamente inerte, com conseqüente geração de produtos e subprodutos, geralmente afetam o comportamento do sistema. Além de influenciar na seletividade dos produtos obtidos, estas reações podem acelerar ou retardar a desativação do catalisador. A desativação catalítica geralmente acontece por envenenamento com espécies quimissorvidas nos sítios ativos, deposição de coque sobre o sítio ativo ou sinterização do material, provocando a minimização da área superficial do sítio catalítico. Os dois primeiros fenômenos podem ser reversíveis, enquanto a sinterização é quase sempre irreversível [61-63].

Catalisadores metálicos suportados são utilizados em uma grande variedade de reações, incluindo hidrogenação, desidrogenação, oxidação e isomerização. Na preparação do catalisador metálico suportado deve-se, portanto, efetuar a escolha do metal, da massa do mesmo a ser utilizada, do suporte, além do método de preparação. O tamanho das partículas do metal, sua dispersão e suas localizações no

suporte (superfície externa ou interior dos poros) afetam as propriedades e o desempenho do catalisador, podendo ser controladas durante o processo de preparação. Sendo assim, alguns dos parâmetros mais importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que direcionam para um melhor controle de área superficial, tamanho de partículas, com baixo grau de aglomeração [64]. Materiais nanoestruturados, os quais apresentam características estruturais bem definidas, geralmente, exibem propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. O tamanho das partículas figura-se como um parâmetro importante para explicar vários fenômenos físicos e químicos, tais como as propriedades catalíticas, apresentadas por um determinado material. As propriedades dos catalisadores podem ser sensivelmente melhoradas quando se utilizam materiais em escala nanométrica, normalmente definida no intervalo de 1 a 100nm, pois tais materiais possuem uma alta relação área/volume, resultando em um grande número de átomos na superfície e nas fronteiras das partículas. Isto promove a formação de sítios ativos para adsorção de gases e/ou reações catalíticas, ou seja, o aumento da dispersão metálica com o decréscimo do tamanho da partícula, geralmente, resulta em uma maior atividade catalítica [64-67].

A catálise heterogênea mostra-se como um ramo da ciência que ainda possui muito para contribuir no que diz respeito à melhoria da qualidade de vida do ser humano moderno, seja através do menor consumo energético nos processos industriais, ou através do controle da emissão de poluentes. Visando um menor consumo de energia e melhores benefícios a população, existe a possibilidade, através de processos catalíticos, de promover ou facilitar o consumo de parte dos gases poluentes, considerados nocivos ao planeta. Frente a tais possibilidades, a necessidade de obtenção de processos quimicamente limpos e com baixo custo de produção tem incentivado a pesquisa na área de catálise heterogênea. Os esforços da pesquisa em catálise buscam, em sua maioria, a simplificação dos processos ou a mudança de sistemas nos quais a seletividade ou o rendimento é baixo, ou o emprego da energia é elevado. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novos processos e a possibilidade de manipulação de novos materiais com interessantes propriedades catalíticas que satisfaçam essas condições é atraente, se tornando um desafio aos pesquisadores da área.

A produção de H₂ a partir do etanol ainda não é empregada industrialmente. Portanto, nos primeiros passos para o desenvolvimento desta tecnologia, tornam-se importantes estudos abordando o desenvolvimento de novos catalisadores, uso de condições operacionais

adequadas, elucidação das etapas envolvidas na reação de reforma, estudos cinéticos que permitam a descrição e previsão de condições ótimas, entre outros, constituindo-se o prelúdio da aplicação industrial. Considerando estes aspectos, a proposta deste projeto de tese consiste na obtenção de novos materiais, com interessantes propriedades texturais e catalíticas, para serem empregados como catalisadores na geração de hidrogênio, a partir da reforma a vapor do etanol.

Capítulo 3

3. Objetivos

O presente projeto enfoca o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos e a determinação de suas propriedades catalíticas frente a reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.

Dentre os principais objetivos deste projeto de tese, encontram-se:

- Preparação de catalisadores mássicos, a base de SnO_2 , puros e dopados com terras raras (notadamente Y e Ce), pelo método dos precursores poliméricos.
- Preparação de catalisadores metálicos suportados, utilizando principalmente Al_2O_3 , MgO , ZnO , CeO_2 , SiO_2 e C como suportes e Ni e Co como fases ativas metálicas, empregando-se métodos convencionais de preparo, tais como impregnação úmida do suporte comercial e precursores poliméricos.
- Desenvolvimento de novos métodos de obtenção de catalisadores metálicos suportados, incluindo catalisadores esféricos, porosos, com elevados valores de área superficial específica.
- Caracterizações físico-químicas dos catalisadores obtidos antes e, quando necessário, após os testes catalíticos, utilizando as diversas técnicas disponíveis, tais como, adsorção física de N_2 , adsorção química de H_2 e CO_2 , espectrofotometria de infravermelho, análise termogravimétrica, difratometria de raios-X, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, energia dispersiva de raios-X, análises de redução em temperatura programada, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.
- Arquitetura e montagem da planta de bancada para realização dos ensaios catalíticos.
- Testes com o intuito de avaliar o comportamento catalítico, referente à atividade, seletividade e estabilidade dos materiais obtidos, na reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.
- Organizar e discutir os resultados, ao longo do desenvolvimento do projeto de modo a fazer, nesta etapa, a redação do relatório de tese e de artigos

científicos, bem como se espera publicar resultados parciais em comunicações de congressos.

Espera-se que os métodos de síntese desenvolvidos, possam gerar catalisadores com sítios ativos nanométricos bem distribuídos, suportados por elevadas áreas superficiais específicas, pouco propensos aos fenômenos de desativação e com apreciável atividade, seletividade e estabilidade na reação proposta. Acredita-se também que as variações de composição e da metodologia de preparo do material catalítico se refletirão nas propriedades texturais e conseqüentemente no comportamento catalítico frente à reação estudada. Dentro dos ensaios catalíticos, se fará um estudo da influência das variáveis no processo, tais como tipo de catalisador, no tocante a natureza do suporte, natureza da fase metálica ativa, efeito de dopantes e promotores na matriz catalítica, temperatura reacional, fluxo reacional e razão molar entre os reagentes, buscando a otimização das variáveis do processo de modo a conseguir os melhores valores de conversão, seletividade em hidrogênio e vida útil do catalisador. Serão feitas ainda comparações das performances catalíticas dos materiais obtidos pelos métodos propostos com catalisadores comerciais ou obtidos por métodos convencionais de preparo. Alcançados os objetivos e metas, será possível propor a utilização de catalisadores alternativos para a reação proposta.

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

A metodologia empregada no projeto englobou as seguintes etapas:

- Levantamento bibliográfico;
- Preparação dos catalisadores;
- Caracterização físico-química dos catalisadores;
- Montagem da unidade catalítica;
- Testes de comportamento catalítico;
- Análise e discussão dos resultados.

4.1 Preparação dos catalisadores

Os métodos de preparação dos catalisadores empregados no trabalho foram os de impregnação úmida do suporte comercial, precursores poliméricos e métodos desenvolvidos pelo grupo LABOCATH - Laboratório de Catálise Heterogênea do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.1.1 Preparação dos catalisadores mássicos pelo método dos precursores poliméricos

Os catalisadores foram preparados pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini [68]. Este método consiste basicamente na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em meio aquoso, com um ácido carboxílico, geralmente o ácido cítrico, e posterior polimerização, utilizando uma reação de poliesterificação com um poliálcool, preferencialmente o etilenoglicol. Para este trabalho, a solução do citrato de estanho foi preparada a partir do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt Baker, USA) e ácido cítrico (Merck, Germany). Primeiramente, o cloreto de estanho foi adicionado e dissolvido em uma solução etanólica do ácido cítrico. A razão molar ácido cítrico/metal foi fixada em 3/1. Para a síntese das amostras de SnO_2 dopadas com as terras raras (Y e Ce, respectivamente), as soluções dos citratos das terras raras foram preparadas a partir dos nitratos das terras raras (Alfa Aesar, USA) e ácido cítrico (Merck, Germany). As soluções dos citratos das terras raras foram misturadas, respectivamente, com a solução do citrato de estanho com o objetivo de se obter um nível de dopagem de 5% em mol em todos os casos e, portanto, misturadas nas quantidades apropriadas. Etileno glicol (Nuclear) foi adicionado às soluções dos citratos, com razão mássica de 40/60 em relação ao ácido cítrico, em ambas as misturas, para promover uma reação de

polimerização através de uma reação de poliesterificação. Depois de 2 horas de reação na temperatura de aproximadamente 100°C, a resina sólida foi tratada termicamente em 300°C por 6 horas, para promover a pré-pirólise dos precursores poliméricos, e posteriormente calcinada, sob atmosfera oxidante, em uma mufla por 2 horas em várias temperaturas, de 550 a 1100°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para permitir que o material orgânico fosse completamente eliminado e promover a cristalização das fases SnO₂, Y₂O₃-SnO₂ e CeO₂-SnO₂.

4.1.2 Preparação dos catalisadores a base de Ni e Co pelo método de impregnação úmida do suporte comercial

Foram preparados diferentes catalisadores a base de Ni e Co suportados em Al₂O₃ (Riedel-de Haën), ZnO, obtido através da calcinação do carbonato de zinco (Vetec) em atmosfera oxidante em 500°C por 2 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, SiO₂ (Vetec), MgO (Riedel-de Haën) e CeO₂ (Riedel-de Haën). Os suportes, não calcinados, foram previamente umedecidos com água destilada. Em seguida, aos suportes foram adicionadas soluções aquosas de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Riedel-de Haën) e nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O, Riedel-de Haën), respectivamente, nas concentrações necessárias para se obter o percentual em massa metálica desejado. Após a impregnação com as soluções dos metais, os sistemas foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético em temperatura moderada, aproximadamente 80°C, até a evaporação do solvente. Os materiais catalíticos foram então secos em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, calcinados em uma mufla, ao ar, em 700°C por 2 horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.3 Preparação dos catalisadores metálicos suportados pelo método dos precursores poliméricos

Os catalisadores (Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO) foram sintetizados através do uso de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Riedel-de Haën), nitrato de magnésio hexahidratado (Mg(NO₃)₂.6H₂O, Vetec), nitrato de alumínio eneahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O, Riedel-de Haën), ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O, Quimex) e etileno glicol (C₂H₆O₂, Nuclear). Foi empregada uma razão molar ácido cítrico:metal de 1,5:1. A razão mássica ácido cítrico:etileno glicol foi mantida em 2:3. Os sais dos cátions metálicos foram dissolvidos em água destilada. Em seguida, as soluções aquosas foram adicionadas,

respectivamente, em uma solução etanólica de ácido cítrico e homogeneizadas em temperatura moderada, não superior a 50°C. O etileno glicol foi adicionado a cada solução dos citratos dos cátions metálicos para promover a reação de poliesterificação, em 100°C, resultando em uma resina polimérica viscosa. O poliéster foi tratado termicamente em 250°C para pré-pirólise do polímero e conseqüente eliminação do material orgânico. Em seguida, o material foi calcinado em 700°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por 2 horas, em uma mufla sob atmosfera oxidante, a fim de eliminar o material orgânico residual e obter a fase e o grau de cristalinidade desejados.

4.1.4 Preparação dos catalisadores metálicos suportados pelo método dos precursores poliméricos modificado

Os catalisadores Ni/CeO₂ foram sintetizados através do uso de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Riedel-de Haën), nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O, Aldrich), ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O, Quimex) e quitosana (Aldrich). Foi empregada uma razão molar ácido cítrico:metal de 2:1. Os sais dos cátions metálicos foram dissolvidos em água destilada. Em seguida, as soluções foram adicionadas em uma solução etanólica de ácido cítrico e o sistema foi homogeneizado em temperatura moderada, não superior a 50°C. A solução de quitosana em ácido acético foi adicionada às soluções dos citratos, com razão mássica de 2/6 em relação ao ácido cítrico, para promover uma reação de polimerização. Depois de aproximadamente 2 horas de reação na temperatura de 100°C, os precursores poliméricos foram tratados termicamente em um forno tubular, em duas etapas, inicialmente em 350°C por 2 horas em atmosfera oxidante e posteriormente, em 500 e 700°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.5 Preparação dos catalisadores esféricos pelo método desenvolvido pelo grupo LABOCATH

Os catalisadores a base de Ni/Al₂O₃ foram obtidos utilizando-se o método de preparação de catalisadores esféricos desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise Heterogênea da Universidade Federal de Santa Catarina. Para obtenção das esferas de alumina, foi preparada uma solução aquosa do nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O – Riedel-de Haën). Concomitantemente, foi preparada

uma solução do biopolímero (Quitosana – Aldrich) dissolvido em uma solução de ácido acético (5% v/v). As duas soluções foram então misturadas, razão monômero:alumínio igual a 1,5:2, e adicionadas, na forma de gotas com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma solução alcalina de NH_4OH (50% v/v) sob agitação. As esferas formadas foram retiradas da solução alcalina e secas em temperatura ambiente por 72 horas. A deposição do metal (Ni) nas esferas secas de Al_2O_3 , foi realizada por intermédio do método de impregnação úmida com nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka). As esferas foram adicionadas a uma solução do nitrato de níquel, na concentração necessária para obter o percentual de 5% de Ni em massa metálica, e mantidas sob agitação por 6 horas. Posteriormente foram retiradas da solução e secas em temperatura ambiente por 24 horas. Depois de secas, as esferas foram submetidas ao processo de tratamento térmico ao ar em uma mufla, nas temperaturas de 350, 550 e 700°C, para as amostras puras e 550 e 700°C para as amostras impregnadas com níquel, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.1.6 Preparação dos catalisadores Ni/C utilizando óleo de mamona

Os catalisadores a base de Ni/C foram obtidos utilizando-se um método de preparação desenvolvido conjuntamente pelos grupos de pesquisa dos Laboratórios de Materiais e Catálise, da Universidade Federal de Pelotas, e de Catálise Heterogênea, da Universidade Federal de Santa Catarina. Os materiais catalíticos foram obtidos através do aproveitamento do óleo de mamona, como precursor do suporte, com adição de lauril éter sulfato de sódio (Aldrich) como surfactante e nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka), como precursor da fase ativa metálica. A mamona, cultivada em Pelotas - RS, utilizada para a obtenção dos catalisadores foi da espécie *Ricinus Communis*. A extração do óleo da mamona foi feita no laboratório de Química Verde da Universidade Federal de Pelotas. O ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico) é o maior componente do óleo. A solução do sal do cátion metálico foi adicionada em uma solução do óleo de mamona contendo o surfactante. O sistema foi homogeneizado em uma temperatura de 80°C, formando uma resina viscosa. A resina foi tratada termicamente em uma mufla sob atmosfera oxidante, em 350°C, por 1 hora. Posteriormente, o material foi calcinado em 500°C por 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio em um forno tubular, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

As propriedades texturais dos materiais catalíticos preparados foram caracterizadas mediante uso de técnicas disponíveis para a caracterização físico-química de materiais.

4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG)

O processo de pirólise das amostras preparadas foi acompanhado por análise termogravimétrica, que foi conduzida através de uma termobalança Shimadzu TGA-50. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante) ou nitrogênio (atmosfera inerte) de 50cm³/min com 14mg de massa de amostra. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros na região de radiação do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT Perkin Elmer 16PC, com diluições das amostras em KBr. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas no aparelho Renishow Raman System 3000, utilizando um laser de Ar com comprimento de onda de 514,5nm e resolução espectral de 4cm⁻¹. Medidas obtidas em temperatura ambiente. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade de São Paulo.

4.2.4 Ressonância magnética nuclear de ¹³C (RMN¹³C)

As medidas de ressonância magnética nuclear de ¹³C foram realizadas em um espectrômetro modelo BRUKER - DRX400, operando em 100MHz. Os deslocamentos químicos foram determinados usando tetrametilsilano como referência. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.5 Fisissorção de nitrogênio

As análises das áreas superficiais específicas, distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram realizadas no aparelho Autosorb-1C (Quantachrome Corporation Instruments). As amostras foram previamente ativadas em 200°C sob vácuo, na estação de tratamento, durante 2 horas. Em seguida, foram submetidas às análises

através das isotermas de adsorção/dessorção física de nitrogênio, a 77K, na estação de análise. Os valores das áreas superficiais específicas (área total exposta por grama) foram determinados pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), e a distribuição de diâmetro médio e volume de poros foram calculados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H). Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.6 Quimissorção de hidrogênio

Usando o mesmo equipamento (Autosorb-1C, Quantachrome Corporation Instruments), foram realizadas medidas de adsorção química de H_2 . As amostras foram ativadas previamente em um reator de quartzo sob fluxo de H_2 , em 650°C durante 2 horas. Na mesma temperatura de ativação seguiu-se a degaseificação da amostra por 1 hora, para eliminação do H_2 presente, seguida de resfriamento até a temperatura ambiente. Após o tratamento prévio, a isoterma de adsorção de H_2 foi realizada em 27°C. O H_2 retido irreversivelmente foi obtido a partir da diferença entre a adsorção total de H_2 na amostra e uma segunda série de adsorção do H_2 determinada após tratamento a vácuo da amostra por 30 minutos na mesma temperatura de adsorção. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.7 Quimissorção de dióxido de carbono

As medidas de adsorção de CO_2 foram realizadas no aparelho Autosorb – 1C (Quantachrome Corporation Instruments). As amostras foram previamente ativadas em 200°C sob vácuo, na estação de tratamento, durante duas horas. Em seguida, as isotermas de adsorção química de dióxido de carbono foram adquiridas em duas temperaturas, 27 e 300°C, na estação de análise. Para cada temperatura de trabalho, duas isotermas de adsorção foram obtidas, a primeira relacionada a quantidade total de CO_2 adsorvida e a segunda, após a amostra ter sido submetida a um tratamento a vácuo, relacionada à quantidade reversível de CO_2 adsorvida. A quantidade irreversível de CO_2 adsorvida foi obtida a partir da diferença entre a quantidade total e a quantidade reversível de CO_2 adsorvida. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.8 Redução em temperatura programada (RTP)

Para determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi previamente preparada sob fluxo de nitrogênio (50mLmin^{-1}) a 200°C por 45 minutos. Após arrefecimento da amostra até temperatura ambiente, o N_2 foi substituído pela mistura gasosa H_2/N_2 , com 5% de hidrogênio. Através do aumento programado de temperatura (25 até 950°C , a $5^\circ\text{C}/\text{min}$) determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução metálica através do consumo de H_2 . Tal consumo foi determinado através de sistema de detecção de condutividade térmica, o mesmo utilizado no cromatógrafo gasoso. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2.9 Difractometria de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para a caracterização das fases existentes nos materiais obtidos após o processo de calcinação. As medidas foram realizadas em um equipamento Siemens D-5000 (Karlsruhe), com fonte de irradiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite, utilizando-se uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 80° . Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.10 Energia dispersiva de raios-X (EDX)

As análises de energia dispersiva de raios-X foram utilizadas para quantificar os elementos químicos constituintes dos catalisadores. As medidas das amostras sólidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (Shimadzu EDX-720). Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Pelotas.

4.2.11 Espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um sistema comercial VG ESCA 3000. A pressão base da câmara de análises encontrava-se na faixa de 10 a 10^{-10} mbar. Os espectros foram coletados usando radiação $\text{MgK}\alpha$ e a resolução foi, para todos os casos, da ordem de $0,8\text{eV}$. As amostras foram limpas por “sputtering” com íons de Ar a 3KeV e 5mA , para remover contaminações superficiais. As concentrações dos elementos superficiais foram calculadas utilizando a base de dados do sistema, depois de subtrair o “background”. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.12 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento Philips CM200, operando em 200kV. A distância de trabalho utilizada foi de 950mm. A resolução de linhas foi de 0,144nm para as imagens de alta resolução. Análises realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

4.2.13 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meios de um aparelho Philips XL30, operando numa voltagem de aceleração de 20kV. Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

4.3 Testes de comportamento catalítico

Os catalisadores preparadas foram submetidos a testes de comportamento catalítico na reação de reforma a vapor do etanol. Os ensaios foram realizados em fase gasosa sob pressão atmosférica, utilizando-se um sistema reacional construído no próprio laboratório (LABOCATH). As reações foram conduzidas em um reator de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, com 12mm de diâmetro interno, inserido em um forno tubular com temperatura programável. A temperatura reacional foi controlada com módulo programador (Novus N480) e monitorada por dois termopares (Ecil-WK2), um encontrando-se internamente ao reator, na altura do leito catalítico, e o outro externamente ao reator. Os catalisadores foram previamente ativados no próprio leito catalítico, onde estavam acomodadas 100mg (massa utilizada em todos os testes). Os catalisadores metálicos suportados foram ativados (reduzidos) sob fluxo de H_2 (White Martins Gases Industriais SA) de $25cm^3/min$ em $650^\circ C$ durante 2 horas. Os catalisadores mássicos foram ativados sob fluxo de N_2 (White Martins Gases Industriais SA) de $25cm^3/min$ em $550^\circ C$ durante 2 horas. A mistura reacional constituída de água destilada e etanol (Nuclear) foi introduzida na câmara de aquecimento acoplada a linha reacional por meio de uma bomba dosadora (Gilson – Minipuls 3) e carregada através da mesma sob fluxo de N_2 . As composições molares da razão água/etanol da mistura reacional foram iguais a 1/3, 1/1 e 3/1. As diferentes temperaturas reacionais utilizadas encontravam-se na faixa de 325 até $650^\circ C$. Utilizou-se dois valores de fluxo total da mistura reacional ($N_2:H_2O:C_2H_5OH$), 30 e $90cm^3/min$. Foi empregado N_2 como gás de arraste, sendo o mesmo utilizado como padrão interno para as análises cromatográficas dos produtos reacionais. A amostragem foi

realizada através da utilização da válvula de injeção manual. A análise dos produtos reacionais foi realizada em linha utilizando um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-8A) equipado com duas colunas de separação em paralelo, peneira molecular 5A e Porapak-Q, e detector de condutividade térmica (TCD), utilizando Ar (White Martins Gases Industriais SA) como gás de arraste.

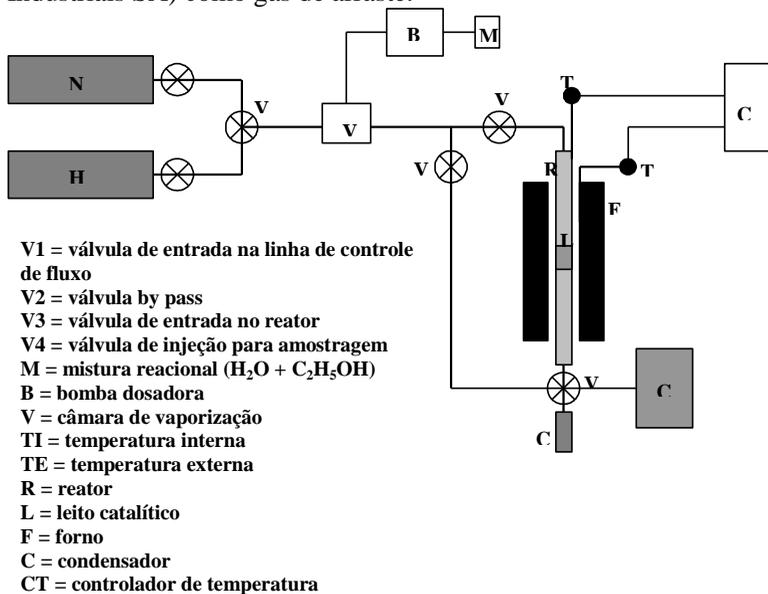


Figura 3. Representação esquemática da unidade catalítica de bancada empregada na reação de reforma a vapor do etanol.

A atividade catalítica foi avaliada em termos da conversão do etanol, que foi definida como: $CEtOH = (Q_{conv}/Q_{EtOH}) \times 100\%$ (46), onde Q_{conv} representa a quantidade de etanol convertido e Q_{EtOH} a quantidade total de entrada de etanol no reator, com base nos cromatogramas obtidos.

A seletividade catalítica foi definida como função da quantidade relativa de cada produto reacional detectado: $SP = (QP/Q_{sP}) \times 100\%$ (47), onde QP representa o número de moles de cada produto e Q_{sP} o somatório molar de todos os produtos do efluente reacional, também com base nos cromatogramas obtidos.

A escolha das condições reacionais utilizadas no processo de reforma a vapor do etanol foi feita mediante observações, tomando

como base os estudos teóricos e os resultados experimentais previamente publicados.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

Devido ao número de amostras estudadas, os resultados experimentais foram divididos em grupos de catalisadores separados de acordo com o método de preparação utilizado.

5.1 Catalisadores mássicos preparados pelo método dos precursores poliméricos

5.1.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Em catálise heterogênea, a caracterização do material catalítico é de fundamental importância, não somente para uma fiel descrição dos materiais obtidos a serem empregados nos ensaios catalíticos, mas também no esforço de elucidar os mecanismos reacionais. A composição, estrutura físico-química e o comportamento catalítico, são diferentes características do material, que podem estar relacionadas entre si. Justifica-se assim, fazer uso de técnicas disponíveis para a caracterização físico-química dos materiais catalíticos preparados.

A difração de raios-X (Figura 4) foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos a base de SnO_2 , não dopados e dopados com 5% em mol de terras raras (Y e Ce), respectivamente, e tratados termicamente nas temperaturas de 550, 700, 800, 900, 1000 e 1100°C.

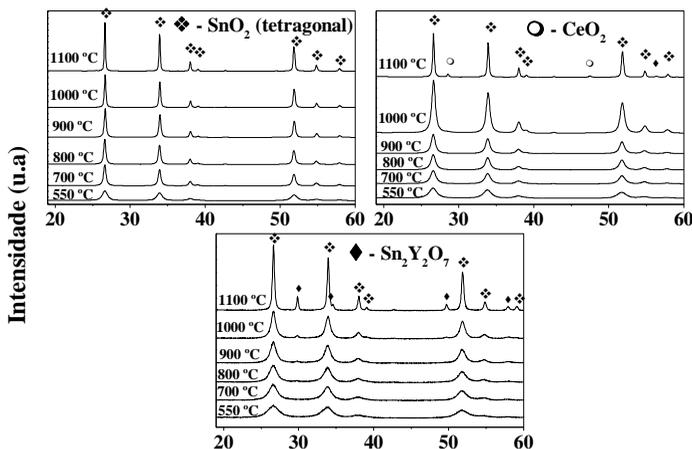


Figura 4. Padrão de difração de raios-X dos catalisadores a base de SnO_2 , não dopados e dopados com as terras raras, calcinados nas diferentes temperaturas.

Analisando-se o padrão de difração das amostras de SnO_2 dopadas observa-se que, em todos os casos, os picos apresentam-se alargados em relação aos picos identificados como de difração das amostras não dopadas. Os resultados de difração de raios-X para as amostras de SnO_2 não dopadas, calcinadas no intervalo de temperatura de 550 a 1100°C, indicam apenas a presença da fase cassiterita (tetragonal). A análise dos resultados de difração de raios-X para as amostras dopadas com ítrio, mostra a presença de uma única fase até 900°C, observando-se apenas a fase cassiterita (tetragonal), indicando a formação de solução sólida. A partir de 900°C, observa-se picos de difração relacionados a fases secundárias, apontando para a segregação de uma segunda fase identificada como estannato de ítrio ($\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$). Para as amostras dopadas com cério e tratadas até 1000°C, os dados de difração de raios-X mostram apenas a presença da fase cassiterita indicando a formação de solução sólida. Quando tratadas a partir de 1000°C, observa-se picos de difração relacionados à presença de óxido de cério (CeO_2) [69,70].

O crescimento das nanopartículas de SnO_2 foi acompanhado por meio da equação de Scherrer [69]. A tendência da evolução do tamanho de cristalito com a temperatura de calcinação está ilustrada na Figura 5.

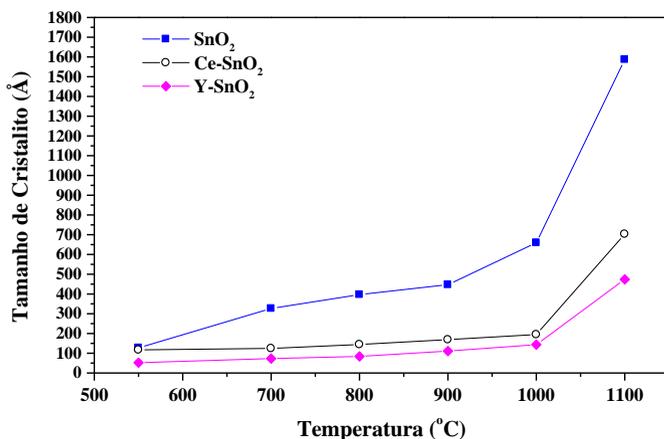


Figura 5. Variação do tamanho de cristalito das amostras a base de SnO₂ em função da temperatura de calcinação.

Observa-se que as amostras apresentam não só tamanho reduzido de cristalito, menores que 150Å em 550°C, como também, não muito acentuado, contudo as mesmas apresentam um perfil de crescimento com relação ao aumento da temperatura de calcinação, principalmente acima de 1000°C. A partir dos dados de difração de raios-X observou-se que os valores dos tamanhos médios dos cristalitos das nanopartículas dopadas apresentaram-se bem menores que os valores para as amostras puras, sugerindo que a adição dos dopantes possibilita a obtenção de partículas menores.

A Tabela 1 mostra a variação dos valores de área superficial específica e tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação.

Tabela 1. Valores de área superficial específica e tamanho de cristalito das amostras a base de SnO₂ calcinadas em 550 e 1000°C.

Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)		TC (Å)	
	#550°C	#1000°C	#550°C	#1000°C
SnO ₂	24	8	127	659
Ce-SnO ₂	48	16	117	194
Y-SnO ₂	63	17	52	143

S_{BET} = área superficial específica; TC = tamanho médio de cristalito; # = temperatura de calcinação

A adição das terras raras ao SnO₂ possibilitou a obtenção de partículas menores, o que se refletiu em uma área superficial maior para as amostras dopadas. Por outro lado, o aumento da temperatura de calcinação conduz o processo no sentido de se obter partículas de tamanhos superiores refletindo na queda dos valores de área superficial. Os valores das medidas de área superficial específica, apresentados na Tabela 1, mostram o decréscimo da área superficial em função do aumento do tamanho de cristalito das amostras, decorrente do tratamento térmico.

Para se obter mais informações sobre a influência dos dopantes na estrutura e buscar a confirmação do caráter nanométrico das amostras a base de SnO₂ foram feitas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

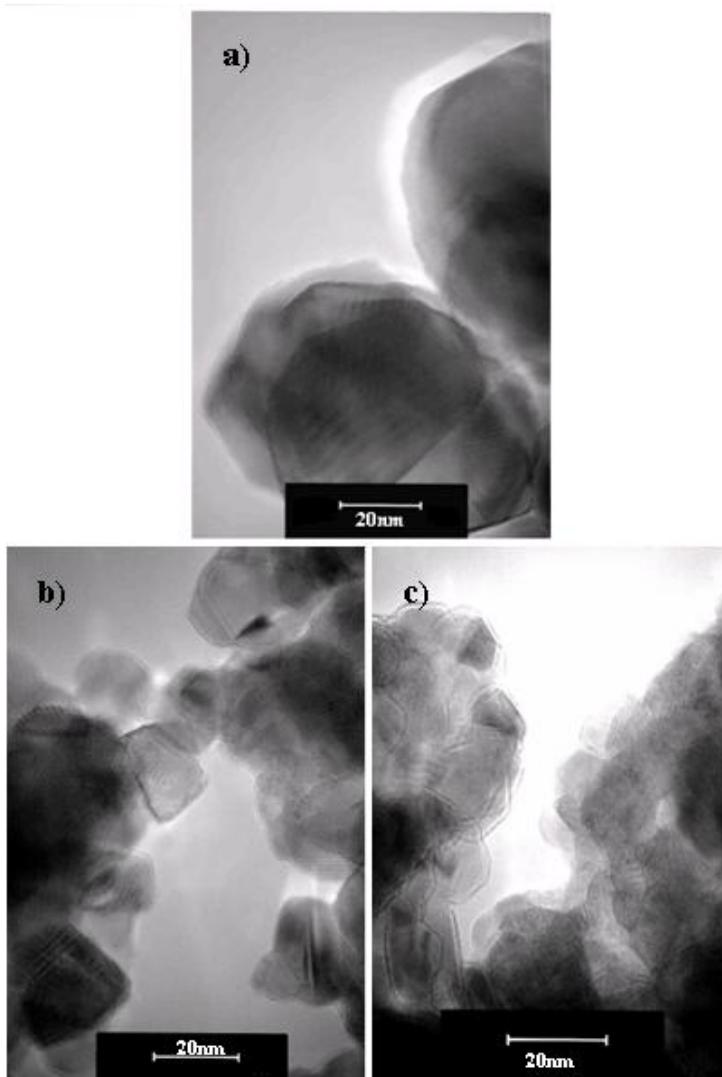


Figura 6. Imagens de MET das nanopartículas calcinadas em 900°C: (a) SnO_2 , (b) Ce-SnO_2 e (c) Y-SnO_2 .

O efeito dos dopantes na estabilidade do material contra o crescimento das partículas em temperaturas elevadas foi notável, como foi mostrado pelos valores dos tamanhos de cristalito. As imagens de

microscopia eletrônica de transmissão (Figura 6) das amostras pura e dopadas com as terras raras, calcinadas em 900°C, confirmam as dimensões nanométricas dos materiais e revelam claramente que as amostras dopadas apresentam tamanhos de partícula menores que as amostras não dopadas [69].

A espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS) representa uma poderosa técnica de caracterização de sólidos, onde informações sobre a composição da superfície podem ser obtidas. A Figura 7 mostra os resultados das análises de XPS para as amostras a base de SnO₂ dopadas com Y e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação, evidenciando o efeito da variação da razão [terra rara]/[Sn] na superfície da amostra, como função da temperatura de calcinação. Para Y-SnO₂, pode-se notar que há uma tendência geral de um aumento da concentração do dopante na superfície da amostra com o aumento da temperatura de calcinação. Os resultados para as amostras dopadas com Ce revelam uma tendência no comportamento, devido ao tratamento térmico, diferente do observado para as amostras dopadas com Y. A partir dos resultados se observa um ligeiro aumento da razão [Ce]/[Sn] até 900°C, e uma diminuição acentuada no valor dessa razão é observada a medida que se aumenta a temperatura de calcinação. Este fato sugere que o Ce, nas amostras tratadas nas temperaturas mais baixas, deva ocupar as regiões mais externas dos cristalitos, ficando mais expostos à incidência de raios-X, e por isso, um aumento da concentração desse dopante é observado. Com o aumento da temperatura de calcinação o Ce é expulso do cristalito, formando uma fase segregada, identificada por DRX, como óxido de cério (CeO₂), indicando a formação de uma camada não homogênea localizada em alguns pontos na superfície das nanopartículas de SnO₂. Para as amostras dopadas com Y, é observado um comportamento diferente do observado para as amostras dopadas com Ce. A partir dos resultados de XPS observa-se um aumento contínuo da razão [Y]/[Sn] a medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

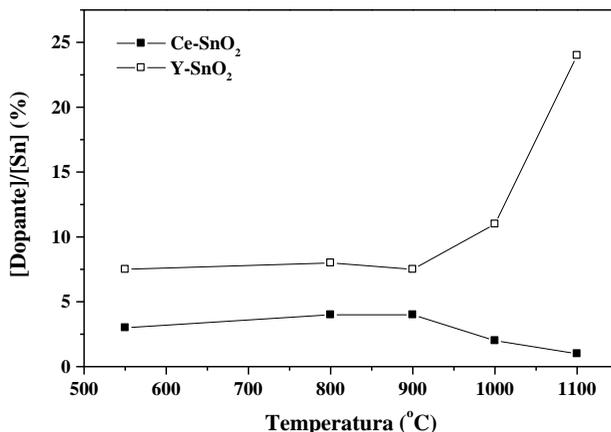


Figura 7. Resultados das análises de XPS para as amostras a base de SnO₂ dopadas com Y e Ce, respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Acredita-se que em baixas temperaturas de tratamento térmico o Y esteja homogêneo distribuído ao longo do cristalito e, a medida em que se aumenta a temperatura de calcinação, ocorre a migração dos íons da terra rara para a superfície. Neste caso, não ocorreria a formação da segunda fase, teríamos apenas a formação de um gradiente de concentração do dopante. Nas temperaturas superiores a 900°C ocorre a segregação de uma camada homogênea rica em Y na superfície das nanopartículas de SnO₂, identificada como estanato de ítrio (Sn₂Y₂O₇). Em resumo, tem-se que o processo de segregação observado para o dopante Y nas nanopartículas de SnO₂ é diferente daquele observado para o dopante Ce. Os dados indicam que este processo é mais favorecido para o Ce, o qual é segregado como CeO₂. Percebe-se que quando o Ce já completou todo o processo de segregação, o Y ainda se encontra em uma etapa intermediária do processo. Apenas em temperaturas superiores a 900°C a fase rica em Y (Sn₂Y₂O₇) começa a ser segregada. Fica evidenciado, pelos resultados de XPS, que uma superfície rica do dopante é formada durante o tratamento térmico imposto. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X e mostram a formação de estanato (para as amostras dopadas com Y) e óxido de cério (para as amostras dopadas com Ce)

durante o tratamento térmico imposto. Os resultados apresentados mostram que a superfície das nanopartículas de SnO₂ dopadas são modificadas devido ao tratamento térmico, que promove o processo de segregação, resultando em superfícies quimicamente diferentes [69].

O dióxido de carbono foi a molécula sonda utilizada para investigar as propriedades básicas dos catalisadores de SnO₂. As isotermas de adsorção de CO₂ são bastante sensíveis à presença de grupos polares ou íons encontrados na superfície dos sólidos [71]. Através da adsorção química de CO₂ é possível determinar a densidade de sítios de natureza básica presentes no catalisador. Os resultados das isotermas de adsorção de CO₂ a 27 e 300°C estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2. Quantidades total e irreversível de CO₂ adsorvidas pelas amostras puras e dopadas com Ce e Y em 27 e 300°C.

Catalisadores	Total de CO ₂ adsorvido (μmol/m ²)				Quantidade irreversível de CO ₂ adsorvida (μmol/m ²)			
	550 [#]		1000 [#]		550 [#]		1000 [#]	
	27*	300*	27*	300*	27*	300*	27*	300*
SnO ₂	0,54	0,34	0,81	0,93	0,20	-	0,13	0,16
Ce-SnO ₂	1,66	0,61	2,05	1,48	0,76	0,12	0,45	-
Y-SnO ₂	3,23	0,94	1,92	1,08	1,32	0,12	1,04	0,18

= temperatura de calcinação; * = temperatura da análise de adsorção química de CO₂

De acordo com os resultados fica evidente que a capacidade de adsorção de CO₂ das amostras de SnO₂ pode ser significativamente afetada pela adição de cada dopante e pelo tratamento térmico imposto. Para a amostra dopada com Y tratada em 550°C, pode-se observar que a quantidade total de CO₂ adsorvida, em 27°C, é aproximadamente seis vezes maior que a quantidade total adsorvida pela amostra pura. Com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, a quantidade total de CO₂ adsorvida é fundamentalmente favorecida, tanto a 27°C como a 300°C. Com isso se observa que o aumento da temperatura de calcinação leva a mudanças significativas nas características dos sítios básicos das nanopartículas de SnO₂. Os resultados da quantidade irreversível de CO₂ adsorvida, obtidos a 300°C, para as amostras dopadas com o Y, sugerem que o aumento da temperatura de calcinação promova um incremento na densidade de sítios com características básicas mais acentuadas. Fato este que pode estar relacionado com a camada de segregação formada na superfície dessas partículas devido ao tratamento térmico imposto. Por outro lado, a amostra dopada com Ce e calcinada em 1000°C apresenta comportamento distinto do apresentado pelas amostras dopadas com o Y. As isotermas obtidas em 300°C não apresentam quantidades irreversíveis de CO₂ mensurável [72].

5.1.2 Testes catalíticos

Os comportamentos catalíticos das amostras sintetizadas foram investigados na reforma a vapor do etanol, que foi conduzida em 500 e 600°C, com razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH igual a 3 e fluxo total da mistura reacional de 30cm³/min. Os efeitos da influência da presença dos dopantes, do processo de segregação e da temperatura

reacional na atividade catalítica das amostras a base de SnO_2 foram avaliados e comparados. Os resultados estão apresentados nas Figuras 8 a 13.

Apesar da área superficial específica relativamente baixa apresentada, os catalisadores alcançaram valores significativos de conversão do etanol, principalmente na temperatura reacional de 600°C , onde o catalisador Ce- SnO_2 #1000 (Figura 13) alcançou 90% de conversão do etanol no início do teste. As amostras dopadas e calcinadas em 550°C (Figuras 9 e 10) apresentaram uma maior capacidade de conversão do etanol no início do teste, que a amostra pura (Figura 8), indicando o efeito positivo da adição dos dopantes. Este comportamento é seguido pelo aumento da área superficial específica. A partir dos resultados, observa-se que hidrogênio, etileno e acetaldeído foram os únicos produtos reacionais detectados durante o processo de reforma do etanol conduzido em 500°C . Nesta temperatura, os catalisadores não promoveram efetivamente a reforma a vapor do etanol, como pôde ser observado pela ausência dos produtos de reforma (CH_4 , CO e CO_2). Contudo, é interessante notar que os catalisadores apresentaram comportamentos distintos em termos de seletividade aos produtos reacionais. O acetaldeído foi o principal produto formado, com menores quantidades de hidrogênio e etileno, indicando que as reações de desidrogenação (Equação 14) e desidratação do etanol (Equação 12) foram promovidas sobre os catalisadores.



Sobre o catalisador não dopado, as reações de desidrogenação e desidratação do etanol foram promovidas. O SnO_2 é conhecido como um óxido anfótero, com um caráter levemente ácido [68], portanto, uma combinação de propriedades catalíticas pôde ser observada na superfície deste material, apontando para a habilidade do catalisador em promover ambas as reações, a desidrogenação e a desidratação do etanol.

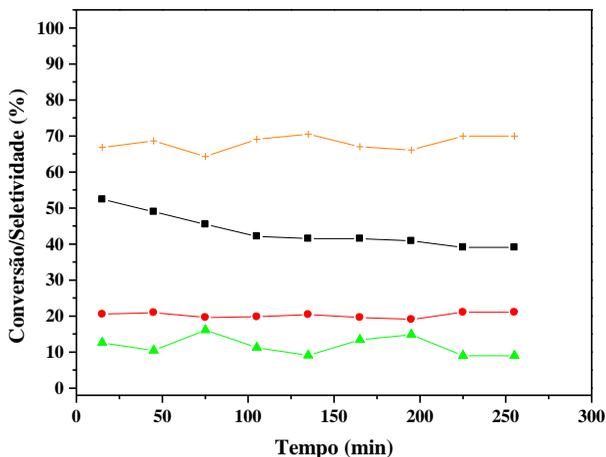


Figura 8. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Todavia, o decréscimo na produção de etileno com o tempo, observado para as amostras dopadas, é um indicativo de uma modificação química na superfície do material devido a adição das terras raras. Um dos meios mais comuns de se modificar as características de um material é através da adição de dopantes. Estudos anteriores têm avaliado o efeito de diferentes dopantes na morfologia e nas propriedades do óxido de estanho. Metais terras raras tem sido, ainda, pouco explorados como dopantes na matriz SnO₂ para fins catalíticos. Contudo, o consenso é que suas influências nas propriedades catalíticas do SnO₂ estão associadas com as característica ácido-básicas dos óxidos envolvidos. As características básicas dos óxidos de terras raras podem favorecer alguns aspectos catalíticos, tais como a presença de sítios de tais naturezas [69-70,72-75]. As reações sobre os catalisadores Ce-SnO₂#550 e Y-SnO₂#550 (Figuras 9 e 10, respectivamente) começam com H₂, C₂H₄ e CH₃CHO compondo o efluente reacional, entretanto, a seletividade em C₂H₄ decresce concomitantemente ao aumento da

seletividade em CH_3CHO , no decorrer do tempo de teste, indicando que a reação de desidrogenação está sendo favorecida em relação a desidratação do etanol.

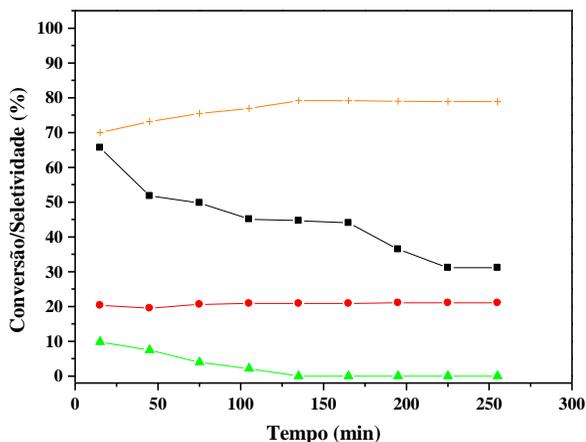


Figura 9. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador $\text{Ce-SnO}_2\#550$, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C , fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Legendas: ■ = Conversão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ● = Seletividade em H_2 ; ▲ = Seletividade em C_2H_4 ; + = Seletividade em CH_3CHO .

O catalisador dopado com o ítrio e calcinado em 1000°C (Figura 12) apresentou um comportamento similar, em termos de seletividade, comparativamente aos catalisadores dopados com cério e ítrio calcinados em 550°C . Por outro lado, o catalisador dopado com o cério e calcinado em 1000°C (Figura 11) apresentou um comportamento distinto, proporcionando um valor mais alto de seletividade em etileno. O etanol é desidrogenado e desidratado sobre os catalisadores em estudo, com hidrogênio, acetaldeído e etileno sendo os produtos primários formados durante o processo de reforma a vapor do etanol.

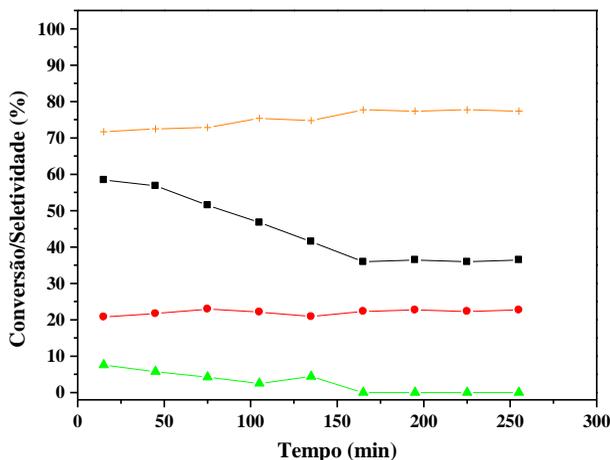


Figura 10. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Y-SnO₂#550, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

A seletividade dos produtos reacionais é influenciada pelas propriedades ácido-básicas presentes na superfície dos catalisadores e a força dos sítios presentes na superfície do sólido é um fator determinante no direcionamento dos produtos reacionais. Foi observado que a adição dos dopantes e o aumento da temperatura de calcinação levaram a mudanças significativas na basicidade dos materiais. Para a amostra dopada com ítrio, os resultados mostram que o aumento da temperatura de calcinação promove um aumento da densidade de sítios básicos. Portanto, um óxido básico, como o óxido de ítrio, introduzido na matriz SnO₂ promoveu a basicidade na superfície. Ao contrário, no caso da amostra dopada com cério e calcinada em 1000°C, os resultados de adsorção de CO₂ não apresentaram valores de quantidade irreversível adsorvida.

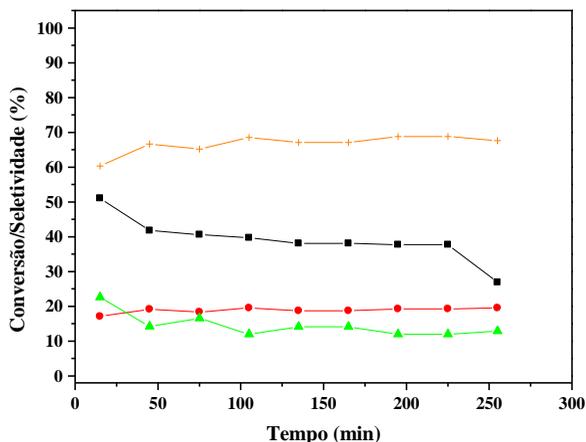


Figura 11. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ce-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Os valores mais baixos de seletividade em etileno, observados sobre as amostras dopadas (Ce-SnO₂#550 e Y-SnO₂#550) está de acordo com o aumento da basicidade na superfície, detectado pelas análises de adsorção de CO₂, com relação as amostras puras. Com a adição das terras raras e o aumento da temperatura de calcinação para 1000°C, um comportamento catalítico diferente foi observado, provavelmente como resultado de modificações da nanoestrutura e dos sítios básicos dos materiais.

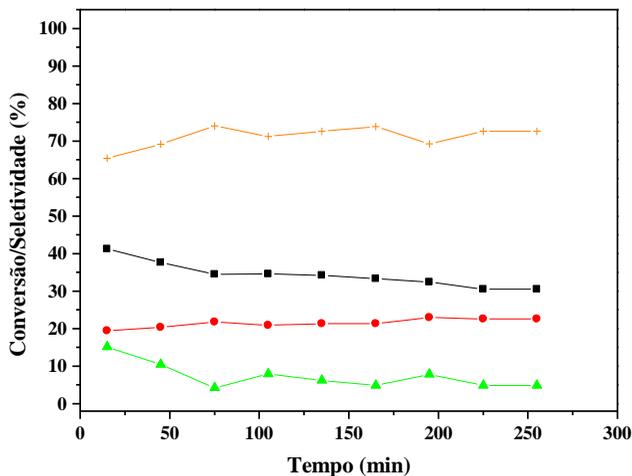


Figura 12. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Y-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Outro fenômeno começa ocorrer na superfície das amostras dopadas, um processo de segregação de partículas de soluções metaestáveis, promovido pelo aumento da temperatura de calcinação, o qual pode estar relacionado com as mudanças nos comportamentos catalíticos observados. O catalisador Y-SnO₂#1000 apresentou baixa seletividade em etileno ao longo do teste. Já o catalisador Ce-SnO₂#1000 mostrou uma maior tendência para formação do etileno. Estes comportamentos podem estar associados as fases secundárias (Sn₂Y₂O₇ e CeO₂) que são formadas na superfície das amostras de SnO₂, em função do tratamento térmico. Como evidenciado pelas análises de DRX e XPS, a amostra dopada com ítrio calcinada em 1000°C, exibiu uma superfície rica do dopante, com a formação da fase Sn₂Y₂O₇. Com o aumento da temperatura de calcinação, apesar da diminuição da área superficial específica, a formação da camada de segregação aumentou a concentração do dopante e da densidade de sítios básicos na superfície

do catalisador. Este fato pode estar diretamente relacionado com as características específicas do processo catalítico observadas sobre esta amostra. Tal comportamento não foi observado durante a atividade catalítica no caso da amostra dopada com cério e calcinada em 1000°C. O processo de dopagem com o cério pareceu não interferir nas propriedades do catalisador, provavelmente, porque o CeO_2 está segregado na superfície do SnO_2 . Em adição o CeO_2 é conhecido por suas propriedades redox, bastante utilizado para promover reações de oxidação. Contudo, quando o catalisador foi utilizado para promover o processo de reforma em 600°C (Figura 13), um comportamento diferente foi observado. Nesta temperatura reacional, CH_4 e CO foram detectados no efluente, além dos tradicionais H_2 , C_2H_4 e CH_3CHO . A significativa queda dos valores de seletividade em C_2H_4 observada indica que a reação de desidratação do etanol foi bastante desfavorecida nesta temperatura reacional. A reação de metanação (Equação 19) pode também estar ocorrendo, devido à concentração relativamente alta de CH_4 no efluente de reação. A seletividade em CH_3CHO também decresceu, contudo em menor proporção e a seletividade em H_2 sofreu um pequeno aumento, indicando que parte do acetaldeído formado seja decomposto em CH_4 e CO (Equação 16).

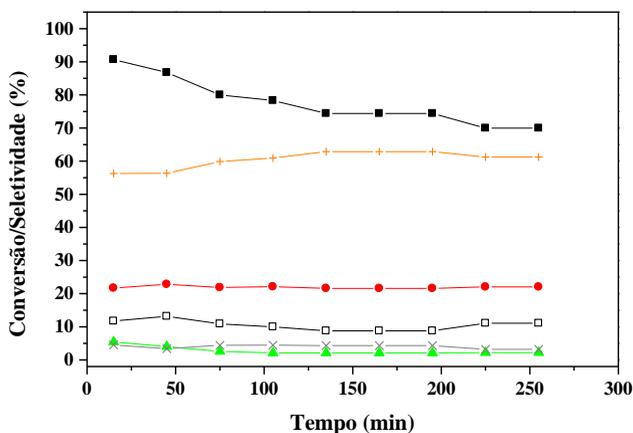


Figura 13. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador

Ce-SnO₂#1000, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 600°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

Este comportamento pode ser atribuído a presença do CeO₂ segregado na superfície do catalisador, na medida em que o CeO₂ pode adsorver a molécula do álcool formando um intermediário etóxido que posteriormente pode se decompor dando origem ao hidrogênio, metano e monóxido de carbono [39,76-78].

5.2 Catalisadores a base de Ni e Co preparados pelo método de impregnação úmida do suporte comercial

5.2.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Dentre as diversas técnicas aplicáveis na caracterização de materiais catalíticos, a determinação da área superficial específica, assim como do volume de poros é largamente empregada devido a relação com a atividade catalítica apresentada. É importante que um catalisador apresente elevada área superficial, pois se tem, possivelmente, um maior número de sítios ativos por massa do material. Na Tabela 3 estão apresentados os valores de área superficial específica e volume de poros dos diferentes óxidos utilizados como suportes para os catalisadores a base de níquel e cobalto.

Tabela 3. Caracterização dos materiais utilizados como suporte para os catalisadores a base de níquel e cobalto através de adsorção física de N_2 .

Suportes	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)
Al_2O_3	223	0,778
MgO	14	0,240
SiO_2	451	0,770
ZnO	15	0,065
CeO_2	5	0,045

S_{BET} = área superficial específica; V_{BJH} = volume de poros.

Pode-se observar que o SiO_2 , apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todos, $451m^2/g$. A sílica é um material conhecido justamente por apresentar elevados valores de superfície, o que a torna importante para diversas aplicações, principalmente em processos catalíticos.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores de área superficial específica, volume de poros e análises de energia dispersiva de raios-X para os diferentes catalisadores a base de níquel. As análises de EDX foram utilizadas para determinar, de maneira quantitativa, a composição química dos catalisadores.

Tabela 4. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N_2 e análises de energia dispersiva de raios-X.

Catalisadores	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	Ni_{EDX} (%)
Ni/ Al_2O_3	164	0,462	17,4
Ni/MgO	18	0,487	8
Ni/ SiO_2	190	0,290	11,9

Ni/ZnO	15	0,012	11,8
Ni/CeO ₂	5	0,045	15,9

S_{BET} = área superficial específica; V_{BJH} = volume de poros;
 Ni_{EDX} = conteúdo metálico.

Os valores de área superficial específica dos catalisadores variaram de 5 a 190m²/g. O catalisador Ni/SiO₂ apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todos, 190m²/g. O menor valor de área superficial específica foi apresentado por Ni/CeO₂. De fato, tal óxido é conhecido por apresentar, geralmente, valores mais baixos desta propriedade [39]. As variações promovidas na área superficial específica, em consequência da adição do níquel, indicam que o metal pode estar obstruindo parcialmente os poros dos óxidos de alumínio e silício, utilizados como suportes, pois se observa um decréscimo da área superficial específica e do volume de poros devido ao processo de impregnação do metal. Entretanto, tal comportamento não foi observado para os catalisadores suportados em ZnO e CeO₂. Curiosamente, foi observado um pequeno aumento da área superficial e do volume de poros para o catalisador suportado em MgO. Tal fato pode estar relacionado a eliminação do material precursor do metal e de impurezas fracamente adsorvidas no suporte durante o tratamento térmico. Segundo os resultados das análises de EDX, o método utilizado de impregnação do metal nos suportes comerciais apresentou flutuações, indicando a não homogeneidade da composição superficial. Além disso, os resultados sugerem que o método se mostrou pouco efetivo no sentido de se obter uma uniformidade do conteúdo metálico desejado (20% em massa de metal).

A determinação de espécies redutíveis presentes na superfície do catalisador e a temperatura na qual essas espécies se reduzem, são informações importantes em catálise. Através das análises de redução em temperatura programada (RTP) é possível obter-se tais informações. Os perfis de redução em temperatura programada dos diferentes catalisadores a base de níquel e cobalto estão ilustrados nas Figuras 14 a 19.

Para o catalisador Ni/Al₂O₃ (Figura 14), observa-se a redução do metal através do consumo de H₂ iniciando em 450°C e praticamente cessando em 900°C, apresentando um único pico com consumo máximo de H₂ em 800°C. Tal pico de consumo de H₂ pode ser atribuído a presença ou formação da fase aluminato de níquel (NiAl₂O₄), indicando uma forte interação do metal com o suporte, devido a elevada

temperatura de tratamento térmico imposta ao material. Uma forte interação com o suporte pode levar a formação das espécies aluminato de níquel não estequiométrico ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$) e aluminato de níquel estequiométrico (NiAl_2O_4), que são termicamente mais estáveis, levando a um aumento da temperatura de redução do metal [79-81].

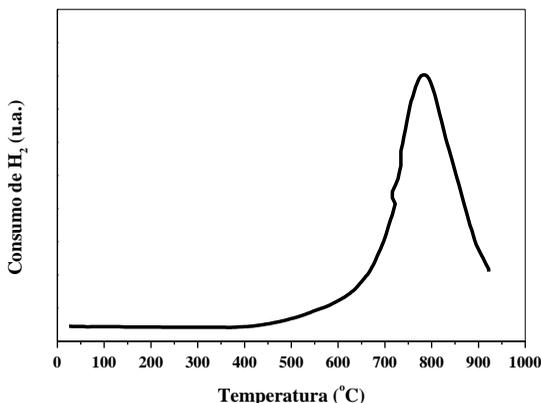


Figura 14. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

O perfil de RTP do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ indica que o níquel está presente, principalmente, na forma de NiAl_2O_4 , pois não foi identificado picos referentes a outras espécies, como NiO e $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, que ocorrem em temperaturas inferiores de redução devido a menor interação com o suporte.

O perfil de RTP do catalisador Ni/SiO_2 , ilustrado na Figura 15, apresenta dois picos de consumo de H_2 . O primeiro, em aproximadamente 450°C , devido ao níquel mais exposto ou acessível com menor interação com o suporte, característico da fase NiO . O segundo pico em temperatura mais elevada (580°C) referente ao níquel com menor acessibilidade ao H_2 , possuindo uma maior interação com o suporte, podendo ser atribuído a espécie silicato de níquel (Ni_2SiO_4 ou NiSiO_3) [82,83].

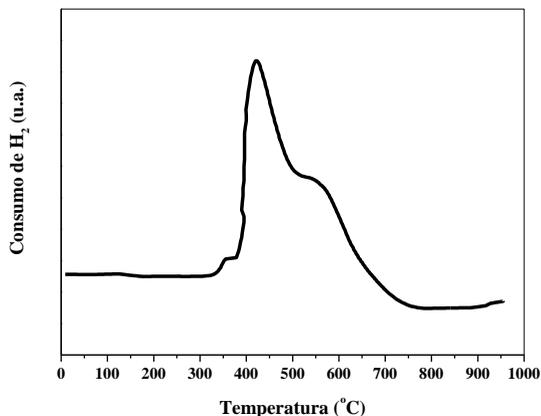


Figura 15. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/SiO₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

No caso do catalisador Ni/MgO, o perfil de RTP (Figura 16) apresenta três picos de consumo máximo de H₂. O primeiro na temperatura mais baixa, em aproximadamente 350°C, pode ser atribuído ao níquel mais exposto ou acessível localizado na superfície mais externa do suporte, possuindo fraca interação com o MgO, ou a redução de íons Ni²⁺ possuindo coordenação piramidal quadrática localizados na superfície do suporte. O pico em 600°C pode ser atribuído ao níquel presente no interior do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte. O terceiro pico localizado na temperatura mais elevada (775°C) é referente aos íons Ni²⁺ presentes na solução sólida NiO-MgO (MgNiO₂) [84,85].

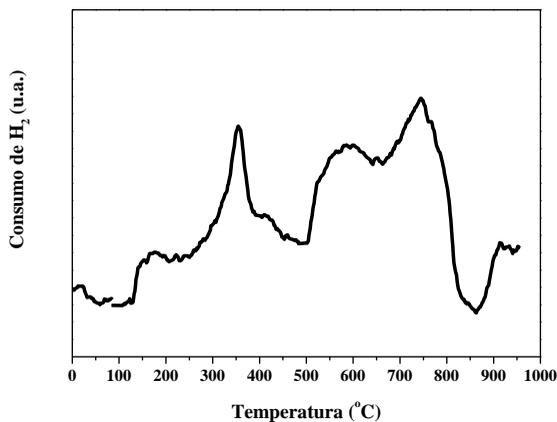


Figura 16. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/MgO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

O perfil de RTP para a amostra Ni/CeO₂ está apresentado na Figura 17. Observa-se a redução do metal através do consumo de hidrogênio iniciando em 300°C e finalizando em aproximadamente 500°C. O principal pico de consumo de H₂ pode ser atribuído a presença de NiO na superfície do material. O pico de consumo de H₂ próximo a 850°C refere-se a redução parcial do CeO₂ [86].

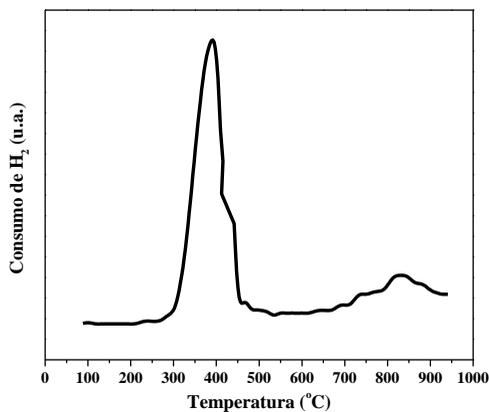


Figura 17. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

O catalisador Ni/ZnO apresenta dois picos de consumo de H₂ (Figura 18). O primeiro, em aproximadamente 470°C, devido ao níquel mais exposto ou acessível com menor interação com o suporte, indicando a presença da fase NiO. O segundo pico, de menor intensidade, na temperatura mais alta, aproximadamente 620°C, referente ao níquel localizado no interior do ZnO, com menor acessibilidade ao H₂, possuindo uma maior interação com o suporte.

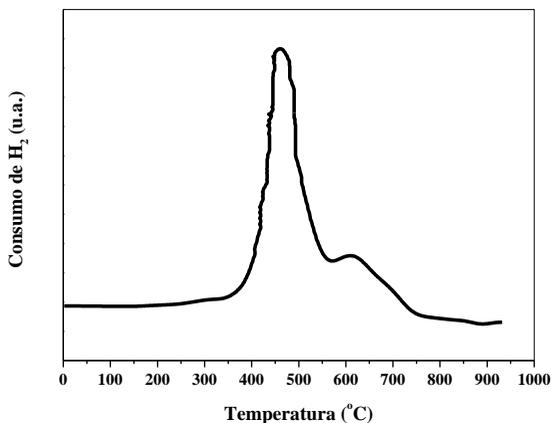


Figura 18. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Comparando os perfis de redução em temperatura programada do níquel nos diferentes catalisadores, observa-se que o metal apresentou forte interação principalmente com os suportes Al_2O_3 , SiO_2 e MgO , em função da formação das soluções sólidas NiAl_2O_4 , Ni_2SiO_4 ou NiSiO_3 e MgNiO_2 , respectivamente. Esta forte interação demanda elevadas temperaturas para a redução do metal, nestas condições, nos catalisadores.

O perfil de RTP do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostrado na Figura 19, apresenta basicamente três picos de consumo de hidrogênio, correspondentes a três fases redutíveis. O primeiro, iniciando em aproximadamente 500°C , é referente a redução de espécies Co^{3+} a Co^0 . O segundo pico iniciando em 650°C , com o máximo localizado em torno de 720°C , está relacionado com a redução de espécies Co^{2+} a Co^0 . Ambas as espécies Co^{3+} e Co^{2+} estão estabilizadas por interação com a alumina, podendo encontrar-se sob a forma de Co_3AlO_6 ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-AlO}_2$) e $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$. O terceiro pico, que se encontra na temperatura mais elevada, é atribuído a formação da fase aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), a qual requer temperaturas superiores a 800°C para iniciar o processo de redução. Nenhum pico de consumo de H_2 foi observado em temperaturas inferiores a 350°C , indicando que não ocorreu a presença de cristalitos de Co_3O_4 dispersos pelo suporte [87,88].

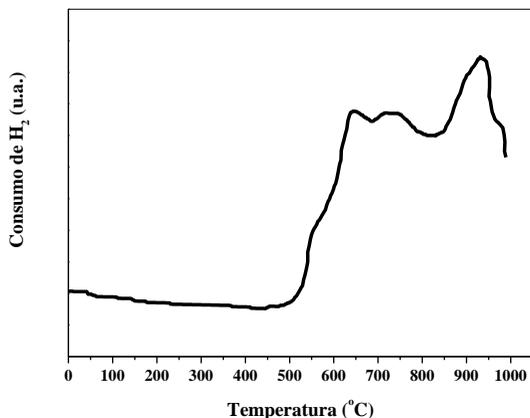


Figura 19. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

As fases cristalinas presentes nos materiais catalíticos foram identificadas por difração de raios-X. As Figuras 20 a 25 apresentam os difratogramas de raios-X dos catalisadores obtidos após o processo de calcinação.

Através do difratograma obtido para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 20), pode-se observar que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa, devido a presença de picos de difração alargados e com baixa definição. A baixa cristalização pode ter ocorrido devido ao tratamento térmico imposto ao material. Sob calcinação em 700°C , o NiO reagiria com o Al_2O_3 formando, preferencialmente, o NiAl_2O_4 , que constitui-se em uma fase amorfa. A presença de tal fase ficou evidenciada pelo perfil de RTP apresentado por este catalisador. Os picos localizados nas posições angulares (2θ) próximas de 37 , 45 , 61 e 66° são atribuídos a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As espécies NiO e NiAl_2O_4 apresentam raias características aproximadamente nas mesmas regiões das raias da alumina, no entanto, a intensidade do pico localizado na região angular próxima de 61° , característica da estrutura NiAl_2O_4 , poderia identificar a presença de tal espécie [81,89].

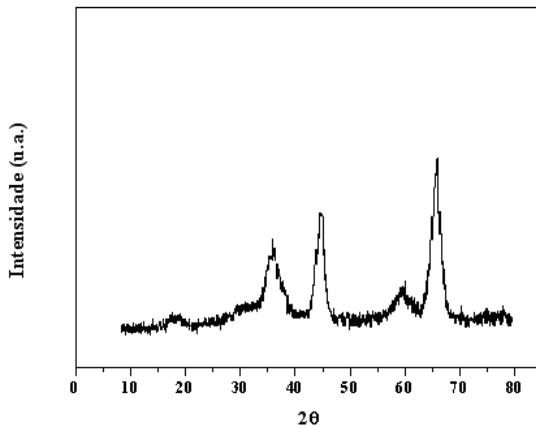


Figura 20. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

A presença do pico de difração alargado, localizado na região angular próxima de 22°, no difratograma do catalisador Ni/SiO₂ (Figura 21) identifica a fase sílica amorfa. De acordo com a literatura, os picos localizados nas posições angulares próximas de 37, 43, 63 e 76° são atribuídos a presença do óxido de níquel (NiO), contudo, os picos localizados nas posições angulares próximas de 37 e 63° podem também ser devido a presença da espécie silicato de níquel [90-92].

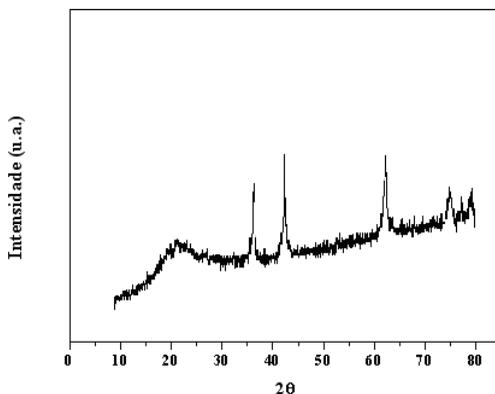


Figura 21. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/SiO₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Os picos de difração localizados nas posições angulares próximas de 37, 43, 63 e 66° no difratograma do catalisador Ni/MgO, apresentado na Figura 22, podem ser atribuídos a presença do óxido de níquel (NiO), óxido de magnésio (MgO) e MgNiO₂, pois tais espécies apresentam raias características aproximadamente nas mesmas regiões. Contudo, a intensidade do pico de difração localizado aproximadamente em 37° indica a presença da espécie NiO [84-85,93]. A formação da solução sólida, entretanto, foi verificada através do perfil de RTP do catalisador.

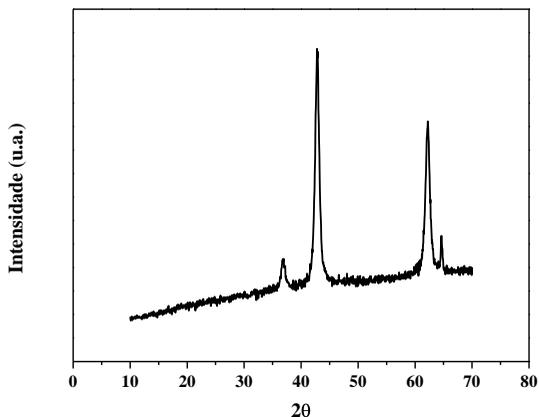


Figura 22. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/MgO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

Através do difratograma obtido para o catalisador Ni/CeO₂ (Figura 23), pode-se observar picos de difração bem definidos localizados nas posições angulares próximas de 28, 33, 47, 56, 59, 70, 76 e 80°, os quais representam os índices (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) e (420), respectivamente, dos planos cristalinos do CeO₂. Em adição, os picos de difração, com menor intensidade, próximos de 37, 43 e 63° indicam a presença da fase NiO. Tais picos mostram a presença de uma estrutura cúbica tipo fluorita para o catalisador [94-96].

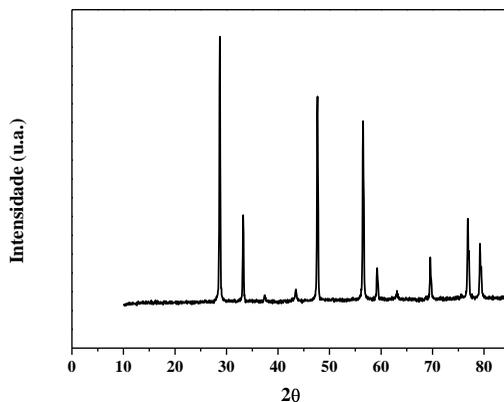


Figura 23. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/CeO₂ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

O difratograma de raios-X para o catalisador Ni/ZnO, apresentado na Figura 24, revela uma estrutura cristalina do tipo wurtzita. Os picos de difração bem definidos localizados nas posições angulares próximas de 32, 34, 36, 48, 57, 64, 68, 69 e 70°, os quais representam os índices (100), (002), (001), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente, dos planos cristalinos do ZnO. O pico de difração, com menor intensidade, próximo de 44°, refere-se a presença da fase NiO. Contudo, a presença da fase zincato de níquel não pode ser descartada, pois tal espécie apresenta raios características aproximadamente nas mesmas regiões do óxido de zinco. Além disso, o aparecimento do pico de consumo de H₂ na região de 620°C na curva de RTP do material indica a presença de uma forte interação entre o metal e o suporte, podendo ser atribuído a formação da solução sólida [97,98].

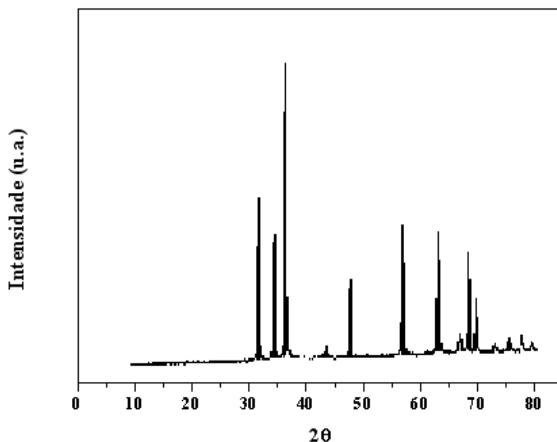


Figura 24. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

O resultado da análise de difração de raios-X do catalisador Co/Al₂O₃ (Figura 25), apresenta picos de difração nas posições angulares próximas de 32, 36, 46, 56, 60 e 67°, podendo ser atribuídos tanto ao Co₃O₄ de estrutura espinélica, quanto ao CoAl₂O₄, pois os padrões de difração de ambos os óxidos são muito próximos. Os picos localizados em 46 e 67° podem ser também atribuídos à estrutura da alumina. Essa amostra também apresentou uma baixa cristalinidade devido a presença de picos alargados e pouco definidos [87-88,99].

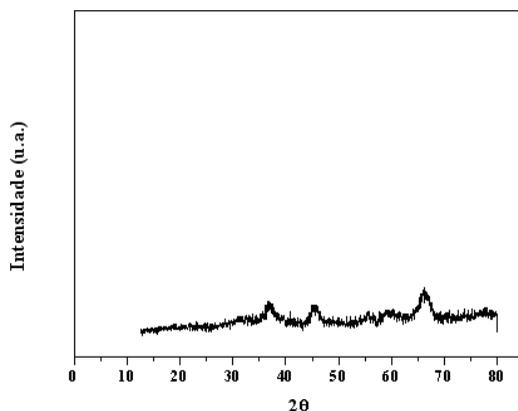
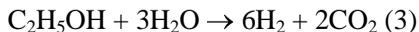


Figura 25. Difratoograma de raios-X do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial.

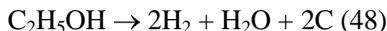
5.2.2 Testes catalíticos

O comportamento catalítico dos materiais preparados foi avaliado no processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. O processo foi conduzido nas temperaturas de 400 e 550°C, com razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 3 e fluxos da mistura reacional de 30 e 90 cm^3/min . Os dados reacionais foram coletados durante 5 horas de ensaio catalítico. As influências da temperatura reacional, do fluxo da mistura reacional e as naturezas do suporte e do metal no comportamento dos catalisadores foram estudadas e comparadas.

As etapas reacionais durante o processo de reforma catalítica a vapor do etanol compreendem uma série de reações simultâneas, incluindo reações de decomposição, desidrogenação, desidratação, oxidação e reforma com vapor. Tais reações são mais ou menos promovidas ou favorecidas de acordo com a natureza do catalisador, do tipo de interação entre os reagentes e o material sólido e as diferentes condições operacionais [23-25]. Na Figura 26 estão apresentados os valores de conversão do etanol e distribuição dos produtos reacionais, em função do tempo, na temperatura reacional de 400°C, para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De acordo com a distribuição dos produtos reacionais, pode-se observar que a reação de reforma a vapor estequiométrica do etanol (Equação 3) foi negligente sobre $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Entretanto, a reação de desidratação do etanol (Equação 12), que ocorre em um grau apreciável, produzindo etileno como principal produto com valores de seletividade em torno de 96%, mostrou-se como a principal reação promovida. A pequena quantidade de hidrogênio detectada pode ter sido gerada a partir da reação de decomposição do etanol (Equação 48), a qual foi menos favorecida.



Estes resultados estão consistentes com as características do suporte (Al_2O_3) que possui principalmente sítios de características ácidas, os quais são requeridos para promover a reação de desidratação. Em adição, de acordo com os resultados de RTP, a formação da fase NiAl_2O_4 é significativa neste catalisador, indicando a presença de forte interação entre o metal e o suporte. Dessa forma, a fase ativa estaria menos acessível e o suporte seria então o principal responsável pela atividade ou ação catalítica nesta temperatura.

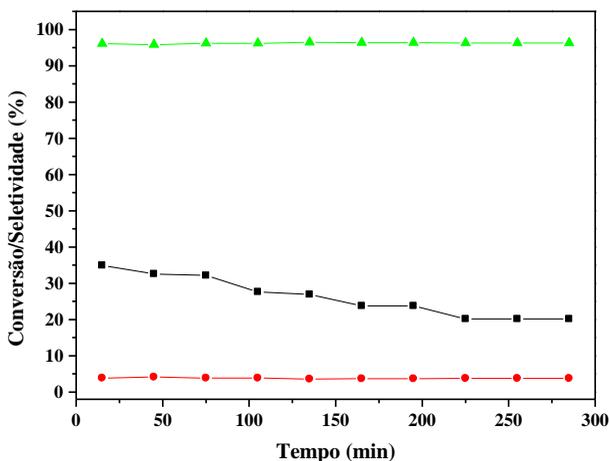
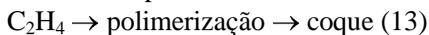


Figura 26. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C , fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Legendas: ■

= Conversão do C_2H_5OH ; ● = Seletividade em H_2 ; ▲ = Seletividade em C_2H_4 .

A conversão do etanol atingiu aproximadamente 35% no início do teste. Contudo, houve um decréscimo da conversão de 35 para 25% no decorrer da corrida reacional, sem ocorrer modificação nos valores de seletividades dos produtos reacionais. A formação de coque proveniente das reações de decomposição do etanol e polimerização do etileno (Equação 13) pode ser considerada como a principal responsável pela desativação catalítica observada neste caso. Porém, a formação de coque a partir da decomposição do etileno (Equação 43), provavelmente, não foi favorecida em função de não ter sido observado o aumento do valor de seletividade em H_2 e a diminuição do valor de seletividade em C_2H_4 durante o experimento.



Quando o processo foi conduzido na temperatura reacional de $550^\circ C$ (Figura 27), a conversão do etanol foi favorecida, atingindo 100%, permanecendo estável até o fim do ensaio catalítico.

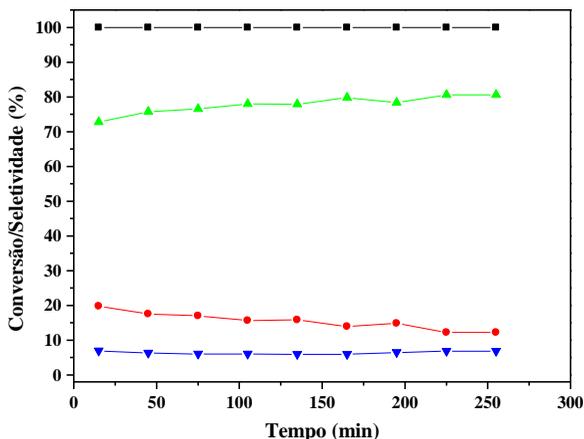


Figura 27. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al_2O_3 , em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = $550^\circ C$, fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $H_2O/C_2H_5OH = 3$. Legendas: ■

= Conversão do C_2H_5OH ; ● = Seletividade em H_2 ; ▲ = Seletividade em C_2H_4 ; ▼ = Seletividade em CO_2 .

O aumento da temperatura reacional provocou uma queda no valor de seletividade em etileno e um aumento significativo na seletividade em hidrogênio, assim como o aparecimento de dióxido de carbono no efluente reacional. A partir da análise dos produtos obtidos, pode ser observado que a seletividade em H_2 é aproximadamente três vezes maior que a seletividade em CO_2 , sugerindo que a reforma a vapor estequiométrica do etanol, ao invés da decomposição do etanol, foi favorecida. Contudo, a presença de C_2H_4 no efluente reacional é ainda elevada, indicando que a desidratação do etanol permanece como a principal reação envolvida.

A influência da variação do fluxo da mistura reacional de 30 para $90\text{cm}^3/\text{min}$ no comportamento do catalisador Ni/Al_2O_3 , mantendo a temperatura reacional em 550°C , está apresentada na Figura 28. Em ambos os fluxos utilizados, o etanol foi completamente convertido. Para o tempo de contato maior, ou seja, fluxo da mistura reacional mais baixo (Figura 27), H_2 , C_2H_4 e CO_2 compuseram o efluente de reação. Já para o fluxo da mistura reacional mais alto ($90\text{cm}^3/\text{min}$), os únicos produtos detectados foram C_2H_4 , em quantidade significativa, e H_2 . Com o decréscimo do tempo de contato, houve um decréscimo nos valores de seletividade para os produtos de reforma, H_2 e CO_2 , e um aumento da seletividade em C_2H_4 . O etileno, produzido a partir da desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina, pode ser considerado como um produto intermediário dentro do processo de reforma a vapor do etanol, portanto, em um tempo de contato pequeno entre a mistura reacional e o catalisador a reação de desidratação do etanol foi favorecida e, aparentemente, a atividade catalítica não foi suficiente para transformá-lo nos produtos de reforma. Com o passar do tempo, a ação do suporte, promovendo a desidratação do etanol, ficou evidenciada, em função do aumento na produção do etileno.

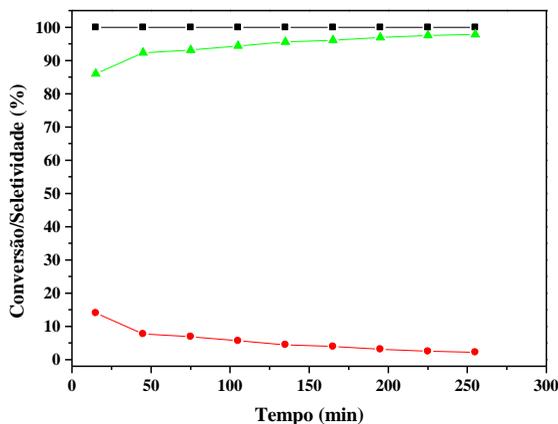


Figura 28. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 90cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄.

Como mencionado anteriormente, a produção de etileno, que é favorecida sobre suportes ácidos durante o processo de reforma a vapor do etanol, é indesejável, na medida em que tal hidrocarboneto pode levar a deposição de coque com conseqüente desativação catalítica. Isto pode ser evitado, ou pelo menos minimizado, pela neutralização do suporte ácido ou através da utilização de suportes básicos. Um meio de neutralizar ou minimizar a acidez do suporte é através da adição de potássio [43]. Nesse sentido, foi adicionada uma quantidade de 5% em massa de potássio através de uma solução de KOH, em relação a alumina, ao catalisador Ni/Al₂O₃. O efeito da adição do potássio no comportamento catalítico de Ni-K/Al₂O₃ está apresentado na Figura 29. A conversão do etanol atingiu 100% no início do teste, contudo, houve um leve decréscimo da conversão para 95% que se manteve estável no decorrer da corrida reacional.

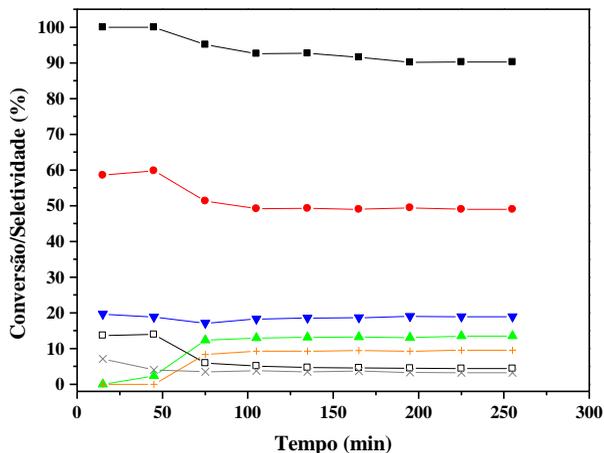


Figura 29. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni-K/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO.

Diferentemente do catalisador Ni/Al₂O₃, o conjunto de produtos reacionais do catalisador dopado com potássio foi composto de H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e CH₃CHO. Observou-se um aumento significativo na seletividade em H₂ e CO₂, assim como uma queda brusca na produção de C₂H₄. A presença do K no suporte inibiu a desidratação do etanol favorecendo a desidrogenação e as reações de reforma (Equação 3) e decomposição (Equação 21), as quais produziram maiores quantidades de H₂, CO₂, CO e CH₄. Este comportamento se deve, provavelmente, ao fato do KOH, uma molécula básica, ser adsorvido nos sítios ácidos da alumina, os quais são os principais responsáveis pela desidratação do etanol. Nos primeiros 50 minutos de teste, as principais reações favorecidas foram a reforma a vapor estequiométrica e a decomposição do etanol, juntamente com a reação de shift em virtude do baixo nível de CO no efluente reacional. Contudo, a partir de 75 minutos de teste, houve um aumento na produção de C₂H₄ e CH₃CHO e uma queda na

produção de H_2 , indicando que as reações de desidratação e desidrogenação do etanol, respectivamente, estavam ocorrendo. Mesmo assim, a seletividade em C_2H_4 permaneceu bem abaixo da seletividade alcançada por Ni/Al_2O_3 , nas mesmas condições operacionais.

O catalisador a base de Ni/Al_2O_3 foi também avaliado quanto à influência do teor metálico no processo de reforma a vapor do etanol. Na Figura 30 estão apresentados os valores de conversão do etanol e distribuição dos produtos reacionais, em função do tempo, na temperatura reacional de $400^\circ C$, para o catalisador Ni/Al_2O_3 com um teor de níquel igual 54%. Conforme pode ser observado pelos resultados, o aumento do teor metálico não resultou em mudanças significativas no desempenho do catalisador. Contudo, um ligeiro aumento nos valores de conversão do etanol foi observado. A reação de desidratação do etanol, de maneira semelhante ao material análogo com menor conteúdo metálico, mostrou-se como a principal reação promovida, indicando que o número de sítios da fase ativa metálica expostos para estes catalisadores parecem possuir valores próximos, ou seja, o maior conteúdo metálico não significou um maior recobrimento do suporte. A análise de RTP para o catalisador com o maior conteúdo metálico (não mostrada) indica também que apenas a fase $NiAl_2O_4$ está presente. Esses resultados parecem concordar com resultados previamente publicados por Freni e colaboradores [100], que reportam a baixa influência do teor da espécie metálica no desempenho dos catalisadores preparados por impregnação úmida do suporte comercial frente à reforma a vapor do etanol.

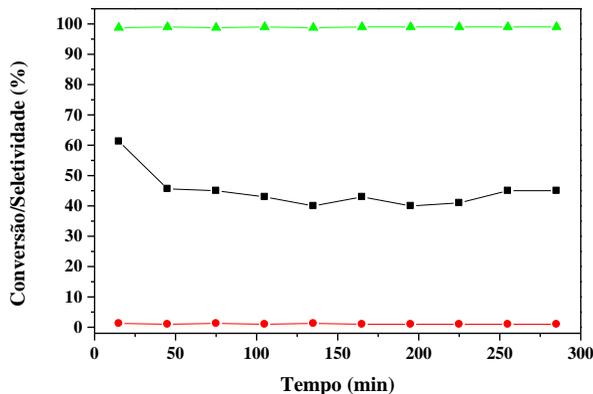


Figura 30. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador (54%)Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄.

O comportamento do catalisador Ni/MgO, na temperatura reacional de 400°C, está apresentado na Figura 31. O catalisador alcançou valores baixos de conversão do etanol, inferiores a 12%. Curiosamente, a desidratação do etanol foi a reação mais importante, com valores de seletividade em etileno em torno de 70%. A reação de decomposição do etanol também foi promovida de maneira apreciável sobre este catalisador, proporcionando valores relativamente elevados de seletividade em H₂, em torno de 35%. A formação do acetaldeído, a partir da reação de desidrogenação do etanol (Equação 14), a qual seria esperada devido as características básicas do suporte (MgO), não foi observada nesta temperatura reacional. Resultados semelhantes foram reportados por Liguras e colaboradores [101], onde a seletividade em etileno alcançada sobre o catalisador Ru/Al₂O₃ dentro do processo de reforma do etanol foi similar aquela alcançada sobre Ru/MgO. De acordo com os autores, os resultados indicaram que a natureza ácido-básica dos catalisadores não foi a única funcionalidade catalítica que exerceu influencia na produção de etileno observada, mas também a atividade reformante associada ao metal poderia justificar a formação do etileno, independentemente da característica ácido-básica do suporte.



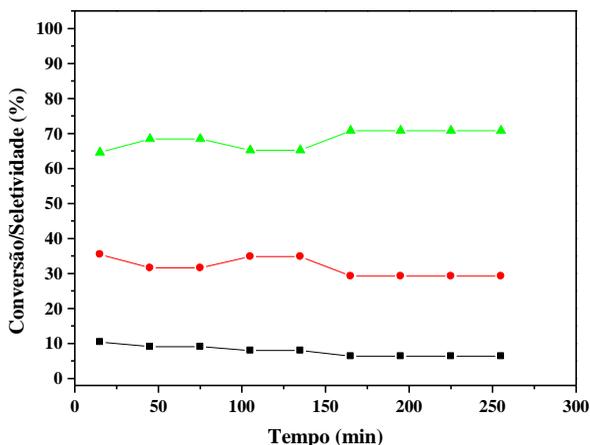


Figura 31. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄.

É um fato bem conhecido da literatura que as propriedades básicas e ácidas dos óxidos utilizados como suportes catalíticos ou como componentes de catalisadores, são parâmetros importantes que afetam diretamente os valores de seletividade dos produtos reacionais, principalmente acetaldeído e etileno, considerados intermediários dentro do processo de reforma a vapor do etanol. Sítios de natureza básica seriam predominantes na desidrogenação do etanol em acetaldeído, enquanto o etileno seria produzido principalmente devido a ação dos sítios ácidos do suporte. Contudo, apesar da desidratação de um álcool ser muito mais favorecida sobre óxidos ácidos, comparativamente aos óxidos básicos, a desidratação de um álcool no respectivo alceno pode ser catalisada pelo suporte sobre pares de sítios ácidos e básicos [23-25,102-106].

Di Cosimo e colaboradores propuseram mecanismos reacionais que poderiam explicar a formação de etileno e acetaldeído sobre superfícies de óxidos mistos de magnésio e alumínio [106]. Segundo os autores, o óxido de magnésio puro não possuía atividade para promover

satisfatoriamente a formação do acetaldeído a partir do etanol, contudo, a adição de pequenas quantidades de alumínio era suficiente para tornar o catalisador bastante ativo para a reação de desidrogenação do etanol. A formação do etileno a partir do etanol pode ocorrer via um mecanismo (E_1) envolvendo sítios de ambas as naturezas, um sítio ácido fraco e um sítio básico forte de Lewis. Neste caso, a adsorção da molécula do etanol e a ruptura da ligação oxigênio-hidrogênio (O-H) do grupamento hidroxila sobre o par de sítios ácido e básico forte de Lewis dão origem inicialmente a espécie intermediária de superfície etóxido. Em seguida, o mecanismo guia para a abstração do próton mais ácido do intermediário etóxido pelo sítio básico forte de Lewis, levando a formação do carboânion através da ruptura da ligação carbono beta-hidrogênio beta ($C^\beta-H^\beta$). Na etapa final, através do rearranjo eletrônico, a formação do etileno acontece com a geração da molécula de água. O mecanismo E_1 de formação do etileno a partir do etanol está ilustrado na Figura 32.

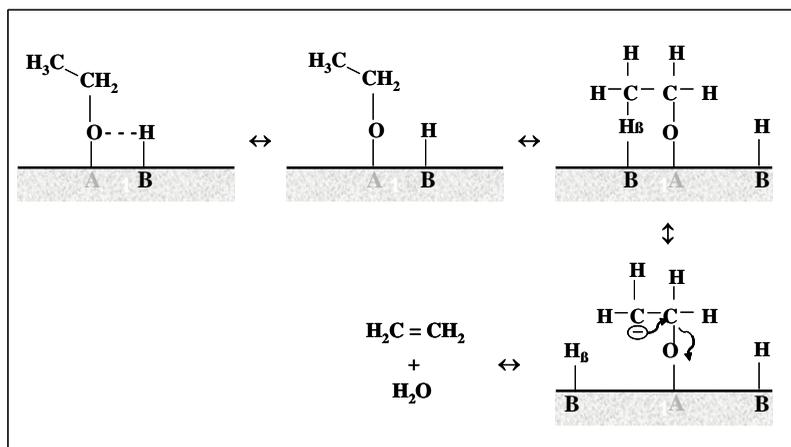


Figura 32. Esquema ilustrativo do mecanismo reacional (E_1) da formação do etileno a partir do etanol. Legendas: **A** = sítio ácido fraco de Lewis; **B** = sítio básico forte de Lewis.

Entretanto, a formação do etileno a partir do etanol também pode ocorrer via um mecanismo combinado de eliminação em uma única etapa (E_2), o qual envolve sítios ácidos e básicos de Lewis com forças balanceadas (Figura 33). Porém, os sítios de natureza ácida devem possuir essa característica mais acentuada que os sítios ácidos

participantes no mecanismo E_1 , por isso, a formação de intermediários iônicos não está envolvida. O oxigênio do grupamento hidroxila é adsorvido no sítio ácido, enquanto o sítio básico adsorve o hidrogênio ligado ao carbono beta, ocorrendo o enfraquecimento das ligações interatômicas. O sítio ácido mais forte é responsável pela coordenação (abstração) do grupamento hidroxila, enquanto o sítio básico abstrai o hidrogênio ligado ao carbono beta, ocasionando a formação da molécula do etileno.

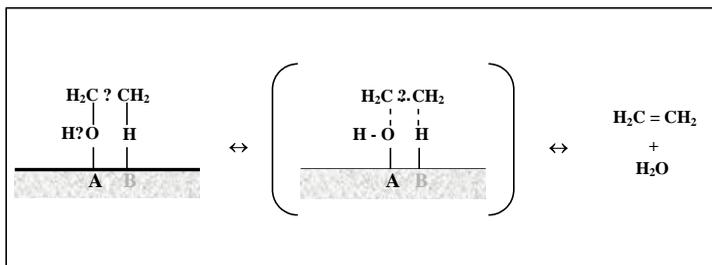
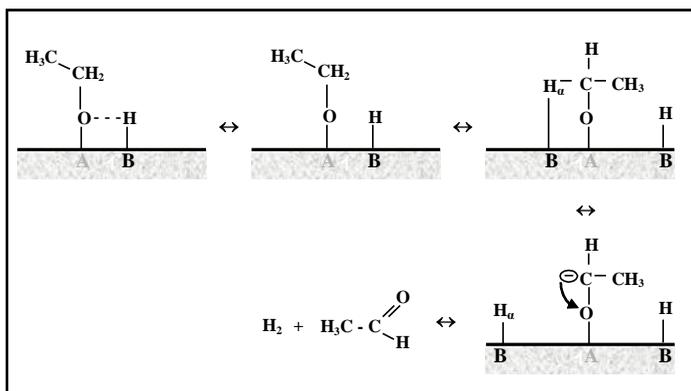


Figura 33. Esquema ilustrativo do mecanismo reacional (E_2) da formação do etileno a partir do etanol. Legendas: **A** = sítio ácido de Lewis; **B** = sítio básico de Lewis.

O mecanismo proposto para a reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído também envolve a formação da espécie intermediária de superfície etóxido. Semelhantemente ao caso do mecanismo para desidratação do etanol, a adsorção da molécula do



etanol e a ruptura da ligação oxigênio-hidrogênio (O–H) do grupamento hidroxila sobre o par de sítios ácido de Lewis e básico forte de Brønsted dão origem inicialmente ao intermediário etóxido. Agora, porém, o hidrogênio ligado ao carbono alfa do intermediário etóxido é abstraído por outro sítio básico forte de Brønsted, formando o carboânion. Na etapa final, através do rearranjo eletrônico, há a formação do acetaldeído com a produção da molécula de hidrogênio. A formação do acetaldeído a partir do etanol está ilustrada na Figura 34.

Figura 34. Esquema ilustrativo do mecanismo reacional da formação do acetaldeído a partir do etanol. Legendas: **A** = sítio ácido de Lewis; **B** = sítio básico forte de Brønsted.

Com o aumento da temperatura reacional para 550°C (Figura 35), foi observado um aumento da conversão do etanol, atingindo 95% no início do teste, um ligeiro aumento na seletividade em H_2 e um acentuado decréscimo na seletividade em C_2H_4 . Os principais compostos detectados no efluente de reação foram H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_4 e CH_3CHO . A distribuição dos produtos indica que a reforma a vapor estequiométrica do etanol e a decomposição do etanol em H_2 , CH_4 e CO (Equação 21) seriam as reações predominantes, acompanhadas das reações menos favorecidas de desidratação e desidrogenação do etanol, em função da menor quantidade dos produtos provenientes de tais reações. Contudo, a ocorrência da reação de shift (Equação 2) não pode

ser descartada, devido a baixa concentração de CO no efluente reacional.

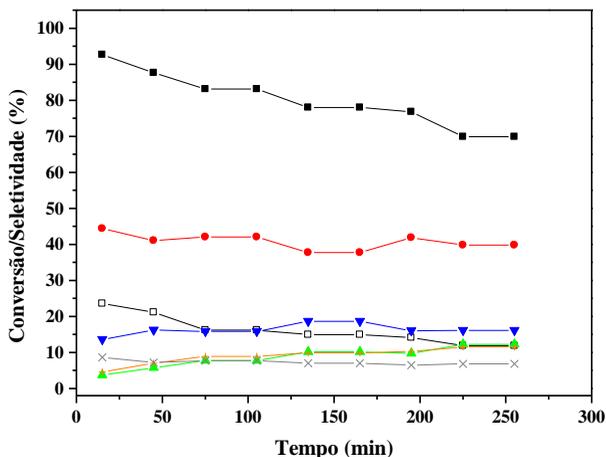
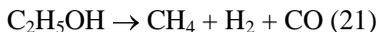


Figura 35. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO.

É interessante notar que a produção de etileno, que é um produto indesejável, foi significativamente inibida com o aumento da temperatura reacional, sugerindo que, além do desfavorecimento da desidratação do etanol, a reação de reforma a vapor do etileno (Equação 49) deva ser promovida devido ao excesso de água no meio.



O comportamento do catalisador Ni/SiO₂ na temperatura reacional de 400°C está apresentado na Figura 36. A conversão do etanol atingiu 97% no início do teste, contudo foi observada uma ligeira desativação no decorrer do ensaio. Os principais produtos reacionais foram H₂, CH₄ e CO, com pequenas quantidades de CO₂, indicando que a decomposição do etanol (Equação 21) foi claramente favorecida. A

pequena quantidade de CO_2 presente pode ser devido a ocorrência da reação de shift.

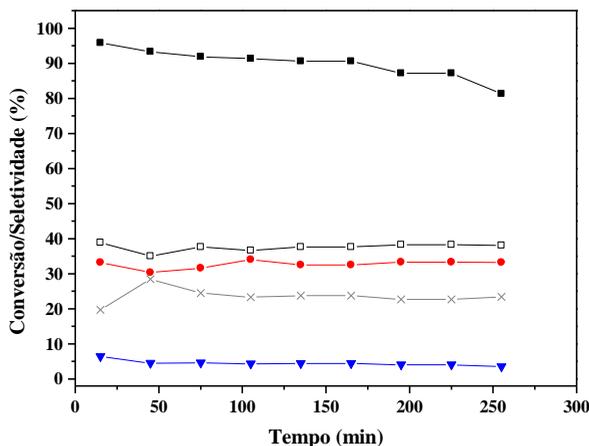
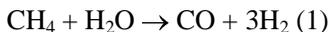


Figura 36. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/SiO_2 , em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C , fluxo = $30\text{cm}^3/\text{min}$, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$. Legendas: ■ = Conversão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; ● = Seletividade em H_2 ; ▼ = Seletividade em CO_2 ; □ = Seletividade em CH_4 ; × = Seletividade em CO .

Com o aumento da temperatura reacional (Figura 37), a conversão do etanol atingiu o máximo, permanecendo estável até o final do teste catalítico. As seletividades em H_2 e CO_2 aumentaram para 55 e 22%, respectivamente, enquanto que as seletividades em CH_4 e CO decresceram para 16 e 4%, respectivamente, indicando que a reação de shift e a reação de reforma a vapor do metano (Equação 1) foram favorecidas nesta temperatura reacional.



A pequena quantidade de C_2H_4 detectada, aproximadamente 1%, sugere a ocorrência da desidratação do etanol em menor extensão. A característica ácida da sílica explicaria a presença do hidrocarboneto entre os produtos reacionais.

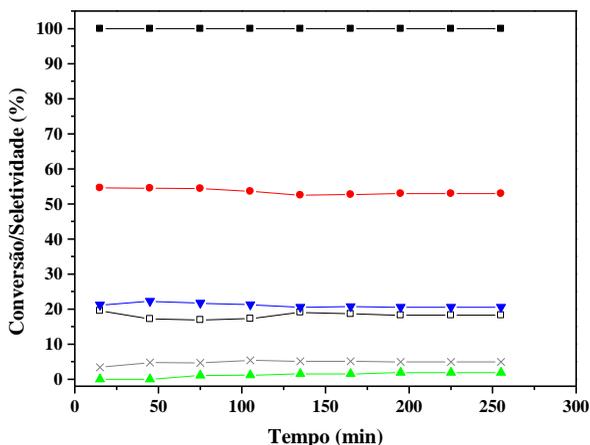


Figura 37. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/SiO₂, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

A conversão do etanol sobre Ni/ZnO (Figura 38) se manteve abaixo de 30% durante o teste. Além do acetaldeído, principal produto reacional, detectou-se a presença de H₂, CH₄, CO, indicando que a desidrogenação do etanol (Equação 14) e a decomposição do etanol (Equação 21) aconteciam como as principais reações.

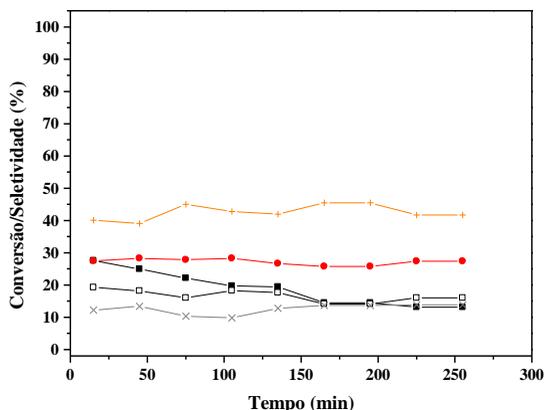


Figura 38. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/ZnO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO.

O aumento da temperatura reacional (Figura 39) resultou no aumento significativo da conversão do etanol, alcançando aproximadamente 80% no início do teste. Foi observado um aumento nas seletividades em H₂ e CO₂ e um decréscimo nas seletividades em CH₄ e CO, indicando que a reforma a vapor estequiométrica do etanol, a reforma a vapor do metano e a reação de shift são as reações predominantes nesta temperatura. A seletividade em acetaldeído não foi praticamente alterada, indicando que a desidrogenação do etanol permanece como uma das principais reações envolvidas. Vale notar a presença de etileno, apontando para a ocorrência da desidratação do etanol sob essas condições reacionais.

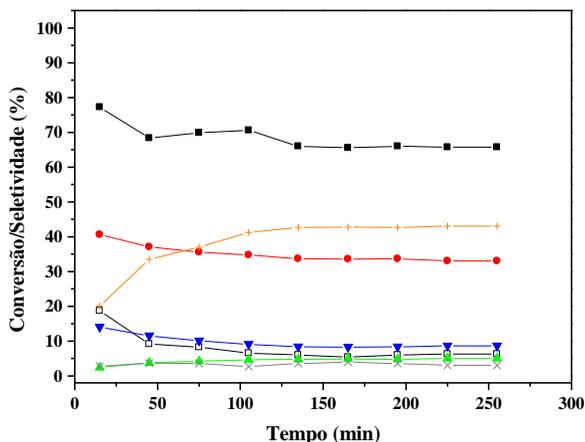


Figura 39. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/ZnO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO.

Quando comparamos o comportamento dos catalisadores a base de níquel na temperatura reacional de 400°C, por exemplo, vemos que a atividade variou na seguinte ordem decrescente: Ni/SiO₂ >> Ni/Al₂O₃ > Ni/ZnO > Ni/MgO. A conversão do etanol foi muito superior sobre Ni/SiO₂, indicando que há uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para este catalisador. Provavelmente, a elevada área superficial da sílica permite uma maior dispersão do metal. Por outro lado, a variação da seletividade em H₂ variou na seguinte ordem: Ni/SiO₂ ≅ Ni/MgO > Ni/ZnO >> Ni/Al₂O₃. O baixo rendimento em H₂ apresentado por Ni/Al₂O₃ está relacionado com o favorecimento da formação de etileno, através da reação de desidratação do etanol, em relação aos produtos de reforma, provavelmente devido à baixa dispersão do metal pelo suporte.

A Figura 40 apresenta o comportamento do catalisador Co/Al₂O₃ na temperatura reacional de 550°C.

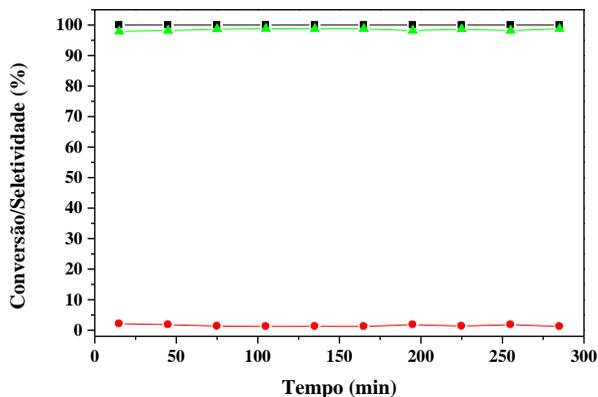


Figura 40. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Co/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄.

De acordo com a distribuição dos produtos reacionais, pode-se observar que o catalisador a base de cobalto apresentou um comportamento semelhante, em termos de distribuição dos produtos reacionais, ao catalisador a base de níquel na temperatura reacional de 400°C. A desidratação do etanol (Equação 12), foi a principal reação favorecida sobre os sítios ácidos do suporte, produzindo etileno como principal produto com valores de seletividade em torno de 98%. A pequena quantidade de hidrogênio detectada pode ter sido gerada a partir da reação de decomposição do etanol (Equação 48), a qual foi bem menos favorecida. Apesar da grande produção de etileno, a conversão do etanol foi total, permanecendo estável até o fim do ensaio catalítico. Os resultados mostram que a atividade e a seletividade catalítica são dependentes da natureza do metal. O níquel parece possuir uma maior capacidade reformante, através do favorecimento da quebras das ligações interatômicas na molécula do etanol, na medida em que não foi observada a presença dos produtos de reforma no efluente reacional de Co/Al₂O₃, mesmo na temperatura reacional mais elevada. A ação preponderante da alumina observada para o catalisador a base de

cobalto, pode estar relacionada também ao baixo recobrimento do suporte por parte do metal.

5.3 Catalisadores metálicos suportados preparados pelo método dos precursores poliméricos

5.3.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Um método que vem sendo bastante utilizado para preparação de catalisadores é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini. Este consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos, dissolvidos em meio aquoso, com um ácido carboxílico, geralmente o ácido cítrico, e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com um poliálcool, preferencialmente etilenoglicol. Após o tratamento térmico, o material orgânico precursor pode ser eliminado e o material catalítico com as espécies inorgânicas é obtido.

A Tabela 5 apresenta os valores de EDX, área superficial específica e volume de poros dos catalisadores preparados. Observa-se que o método dos precursores poliméricos possibilitou a obtenção de materiais com melhores valores de superfície que os materiais análogos obtidos através do método de impregnação úmida do suporte comercial. O catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou o maior valor de área superficial específica, 290m²/g. Pôde-se observar a não homogeneidade da composição superficial destes catalisadores, em função da variação dos valores das análises de EDX.

Tabela 5. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N₂ e análises de energia dispersiva de raios-X.

Catalisadores	Ni _{EDX} (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)
Ni/Al ₂ O ₃	18	290	0,239
Ni/MgO	10	96	0,233

S_{BET} = área superficial específica; V_{BJH} = volume de poros; Ni_{EDX} = conteúdo metálico.

O perfil de redução em temperatura programada para a amostra Ni/Al₂O₃ está ilustrado na Figura 41. A redução inicia em 490°C, apresentando dois valores de consumo máximo de H₂. O primeiro pico próximo de 570°C devido, provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível característico da espécie NiO, indicando a redução do Ni²⁺ a Ni⁰. O segundo pico em temperatura mais elevada, próximo a 800°C, devido ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo além de menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte, característico da fase aluminato de níquel. A coexistência das espécies óxido e aluminato de níquel é possível, dependendo do

tratamento térmico empregado, acontecendo, normalmente, quando o processo de calcinação é realizado em temperaturas não superiores a 700°C [86,107]. A presença do pico referente ao NiO ficou mais evidente para essa amostra, diferentemente do material análogo preparado pelo método de impregnação úmida, onde observou-se apenas a presença do pico característico do espinélio aluminato de níquel.

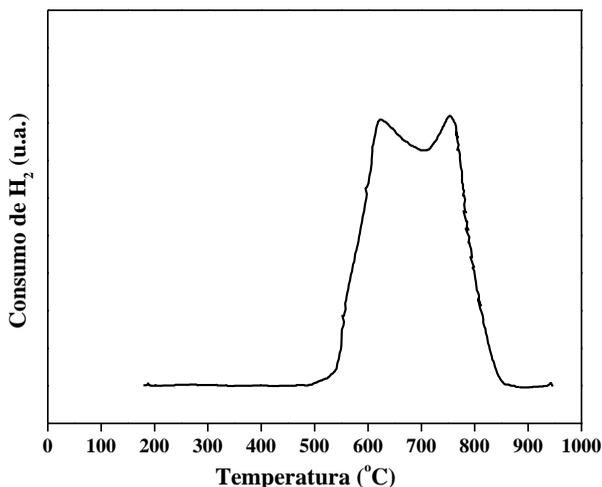


Figura 41. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos.

No caso da amostra Ni/MgO, o perfil de RTP ilustrado na Figura 42, apresenta dois picos de consumo máximo de H₂. O primeiro em aproximadamente 350°C devido a redução do NiO localizado na superfície do suporte ou devido a redução de íons Ni²⁺ possuindo coordenação piramidal quadrática, localizados na camada mais externa da estrutura do MgO. O segundo pico na temperatura superior, em torno de 800°C, pode ser atribuído aos íons Ni²⁺ localizados profundamente no interior da estrutura do suporte, possuindo menor acessibilidade ao H₂, presentes na solução sólida NiO-MgO (MgNiO₂), indicando uma forte interação com o suporte [85]. Tal catalisador não apresentou o pico de consumo de H₂ localizado em 600°C, como o material análogo, indicando que o níquel está presente sob as formas de óxido e solução sólida neste material.

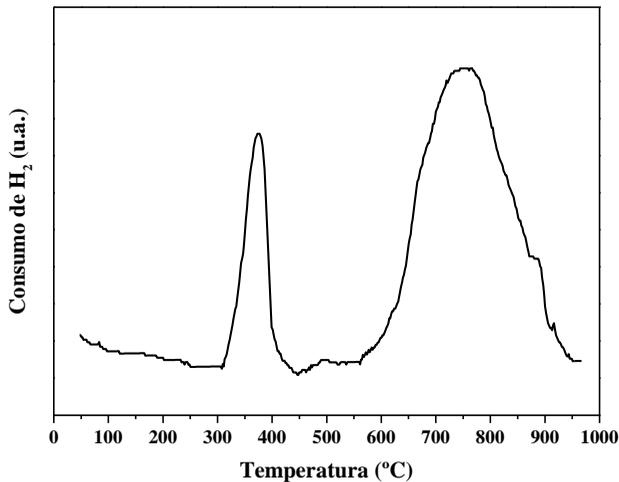


Figura 42. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/MgO preparado pelo método dos precursores poliméricos.

Os difratogramas de raios-X dos materiais após o processo de calcinação estão apresentados nas Figuras 43 e 44. Para Ni/MgO, as medidas sugerem que os picos localizados nas regiões de 2θ próximos de 37° , 43° e 62° sejam referentes a fase MgO, a formação de solução sólida NiO, bem como a presença da fase $MgNiO_2$, pois tais espécies apresentam raias características aproximadamente nas mesmas regiões. Contudo, a intensidade do pico de difração localizado aproximadamente em 37° indica a presença da espécie NiO [84-85,108]. A formação da solução sólida, contudo, foi verificada através do perfil de RTP do catalisador, semelhantemente ao catalisador análogo preparado por impregnação úmida.

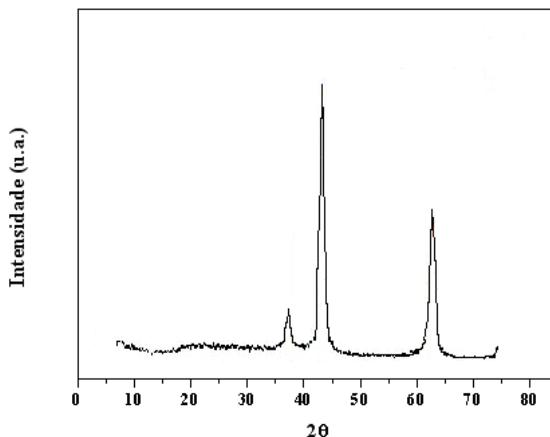


Figura 43. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/MgO preparado pelo método dos precursores poliméricos.

A presença de picos alargados e pouco definidos indica uma baixa cristalinidade do catalisador Ni/Al₂O₃. Os picos em 2θ próximos de 38, 45 e 66° seriam atribuídos a estrutura da alumina. As espécies NiO e NiAl₂O₄ apresentam raias características praticamente nas mesmas regiões das raias da alumina. Entretanto, a intensidade do pico localizado em 2θ próximo de 43°, característico da estrutura NiO, reforça a presença de tal espécie, confirmada pela análise de RTP [86].

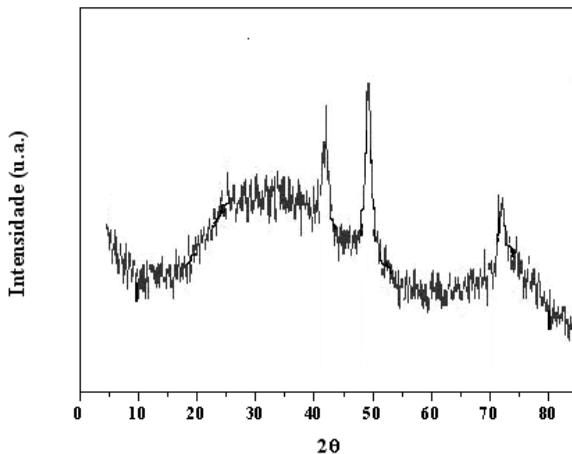


Figura 44. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos.

5.3.2 Testes catalíticos

O processo de reforma a vapor do etanol, para avaliação catalítica dos materiais preparados, foi conduzido nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C, com razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH igual a 3 e fluxo total da mistura reacional de 30cm³/min. Os dados reacionais foram coletados durante 5 horas de ensaio catalítico. As influências da temperatura reacional e da natureza do suporte no comportamento dos catalisadores foram estudadas e comparadas.

Na Figura 45 estão apresentados os valores de conversão do etanol e distribuição dos produtos reacionais, em função do tempo, na temperatura reacional de 400°C, para o catalisador Ni/Al₂O₃.

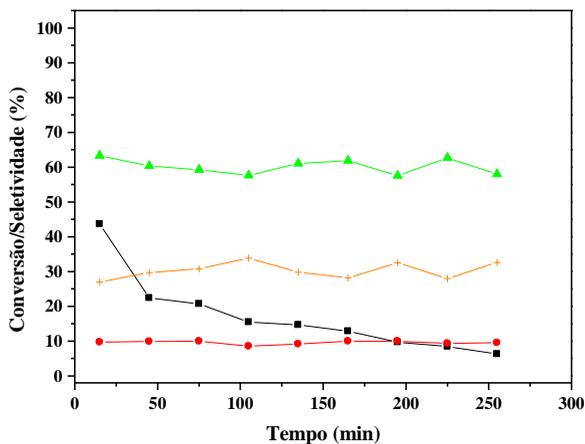


Figura 45. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Detectou-se a presença de etileno, acetaldeído e hidrogênio no efluente reacional, indicando que as reações de desidratação e desidrogenação, respectivamente, foram promovidas. A significativa presença de acetaldeído observada, não estava dentro das expectativas, em função da utilização da alumina como suporte, mesmo com a possibilidade de ocorrer a desidrogenação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina. Contudo, segundo Fatsikostas e Verykios [109], a reação de desidrogenação do álcool pode ser promovida sobre os sítios metálicos do catalisador, em virtude da atividade desidrogenante do níquel, independentemente da natureza do suporte. A formação do acetaldeído não foi detectada sobre o catalisador preparado por impregnação úmida, nas mesmas condições operacionais. Diferentemente do material análogo, o perfil de RTP deste catalisador mostrou a presença da fase NiO, indicando que o metal está mais evidente em sua superfície. Com o aumento da temperatura reacional para 450°C (Figura 46), houve um aumento da conversão do etanol. Contudo, não ocorreram grandes alterações na composição do efluente

reacional, sendo somente observado um pequeno favorecimento da desidratação do etanol, em função de uma leve queda nos valores de seletividade em acetaldeído com um aumento na seletividade em etileno.

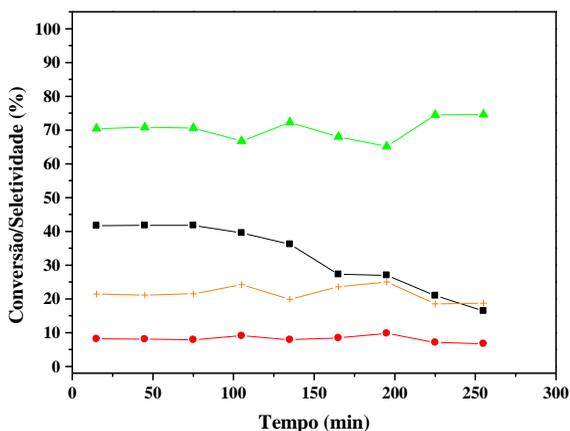


Figura 46. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 450°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Em 500°C (Figura 47), houve um decréscimo da seletividade em etileno e um aumento na produção de hidrogênio, com a seletividade em acetaldeído permanecendo praticamente inalterada. Tal comportamento sugere que além das reações de desidratação e desidrogenação, a reação de decomposição do etanol seria favorecida.

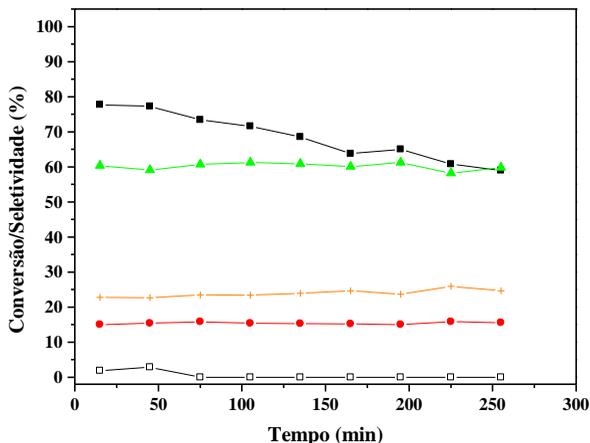


Figura 47. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Na temperatura reacional mais alta, a conversão do etanol atingiu 90% no início do teste, entretanto, houve uma desativação catalítica com o decorrer do tempo, como ilustrado na Figura 48. Foi observado um aumento da seletividade em hidrogênio e um decréscimo na produção de etileno e acetaldeído, indicando que as reações que levam a formação desses produtos foram desfavorecidas. Metano e dióxido de carbono compunham também o efluente reacional, sugerindo que as reações de reforma a vapor dos intermediários etileno e acetaldeído (Equações 49 e 50, respectivamente) ou as reações de reforma a vapor do etanol estariam sendo promovidas nesta temperatura.



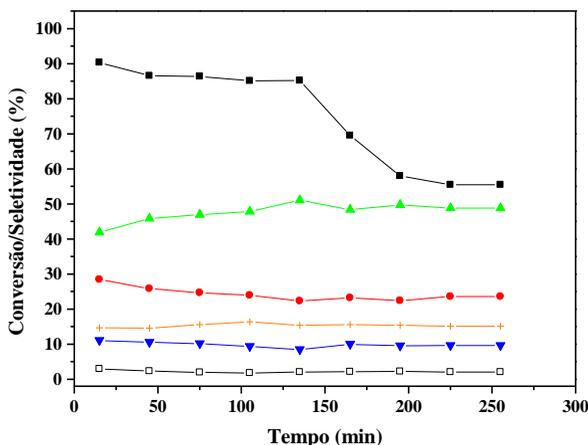


Figura 48. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/Al₂O₃, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Na Figura 49 está apresentado o comportamento catalítico, em função do tempo, na temperatura reacional de 400°C, para Ni/MgO. Resultados semelhantes aos proporcionados pelo catalisador suportado em Al₂O₃, na mesma temperatura reacional, foram observados com o catalisador, no que diz respeito a composição do efluente reacional, contudo com menores valores de conversão do etanol, concordando com sua área superficial mais baixa. Sobre este catalisador a desidrogenação do etanol foi promovida, com formação do acetaldeído, produto cuja presença não foi detectada no efluente reacional do catalisador análogo preparado por impregnação úmida, nesta temperatura reacional. Este fato pode estar relacionado com a ocorrência de diferentes espécies metálicas nas superfícies destes materiais, levando a formação de sítios com naturezas distintas.

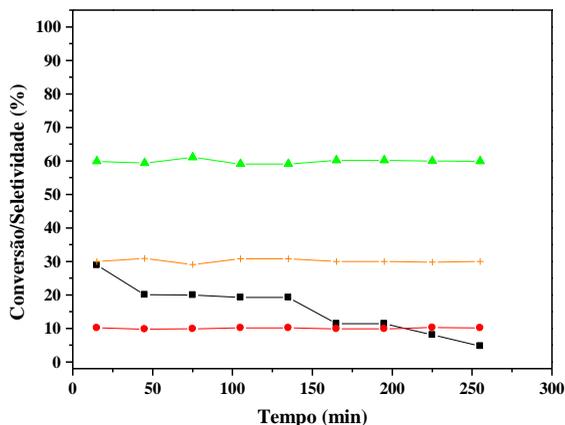


Figura 49. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Todavia, com o aumento da temperatura reacional para 450°C (Figura 50), além da maior seletividade em H₂, tal catalisador tendeu para uma maior formação do acetaldeído e um menor favorecimento na produção do etileno, comparativamente a Ni/Al₂O₃, devido as características essencialmente básicas do suporte, promovendo a desidrogenação do etanol.

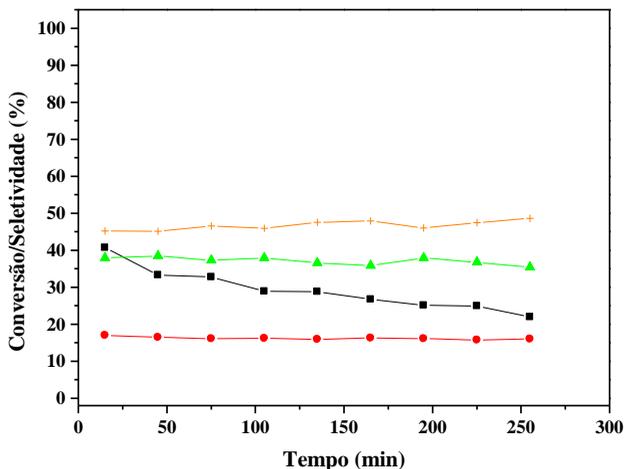


Figura 50. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 450°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Com o aumento da temperatura reacional para 500°C (Figura 51), houve um decréscimo significativo da produção de etileno, e o acetaldeído passou a ser o principal produto formado, indicando claramente o favorecimento da desidrogenação em relação a desidratação do etanol nesta temperatura.

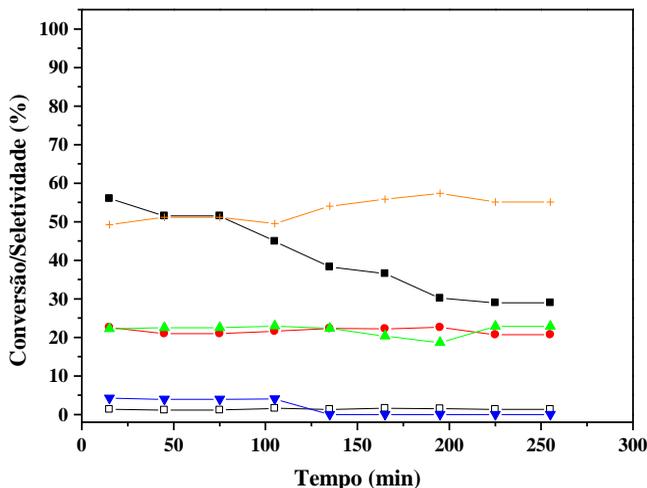


Figura 51. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

Na temperatura reacional de 550°C (Figura 52), pôde ser observado um aumento significativo dos valores de conversão do etanol e seletividade em hidrogênio, assim como uma queda brusca nos valores de seletividade em etileno e acetaldeído. Metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono compunham também o efluente reacional, indicando que principalmente as reações de reforma a vapor dos intermediários etileno e acetaldeído (Equações 17 e 18, respectivamente), juntamente com a reação de reforma a vapor do etanol estariam sendo promovidas na temperatura reacional mais elevada.

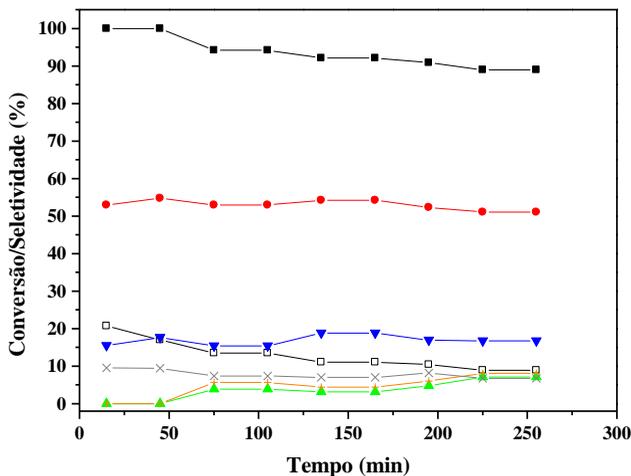


Figura 52. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/MgO, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 550°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; ▼ = Seletividade em CO₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO; × = Seletividade em CO.

A partir da diferença observada em termos da distribuição dos produtos reacionais obtidos, é possível propor um esquema reacional para o processo, no qual o etanol é desidratado em etileno e desidrogenado em acetaldeído, sendo estes os produtos primários da reação. De acordo com mecanismos previamente propostos [103,109], tanto o metal quanto o suporte desempenham papéis fundamentais dentro do processo de reforma a vapor do etanol. A análise da composição do efluente reacional de Ni/Al₂O₃ indica que a reação sobre o catalisador inicia com uma elevada atividade desidratante, promovida pelos sítios ácidos do suporte, devido a grande presença de etileno, acompanhada da participação da etapa desidrogenante, indicada pela presença do acetaldeído nos produtos. A desidrogenação do álcool se processa fundamentalmente sobre os sítios de caráter básico encontrados na superfície do suporte, contudo, pode também ser catalisada pelos sítios metálicos, o que justificaria a presença do aldeído no efluente de

Ni/Al₂O₃. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Fatsikostas e Verykios [109], onde ficou evidente que a adição do Ni ao suporte Al₂O₃ possibilitou a produção de acetaldeído, antes não observada sobre o suporte puro. Interessantemente, elevados valores de seletividade em etileno, inclusive bem próximos aos valores de seletividade apresentados por Ni/Al₂O₃ nas temperaturas reacionais mais baixas, foram detectados sobre Ni/MgO. Tal observação indica que a acidez do catalisador, que é um fator importantíssimo para formação do etileno, não foi a única função catalítica que influenciou a produção do alceno. A desidratação do álcool pode ser catalisada pelo suporte sobre pares de sítios ácidos e básicos, via mecanismo envolvendo tanto um sítio ácido fraco de Lewis, quanto um sítio básico forte de Lewis [103], como anteriormente discutido para o caso dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida do suporte comercial. Tal mecanismo pode direcionar também para a desidrogenação, envolvendo um sítio básico de Bronsted, levando a formação do aldeído, o que explicaria a presença de tais produtos no efluente de Ni/MgO. Contudo, se observarmos os comportamentos dos catalisadores em 500°C, veremos que a ação do suporte ficou clara na medida em que a desidrogenação do etanol foi favorecida sobre o catalisador suportado em MgO, enquanto a desidratação foi promovida sobre Ni/Al₂O₃.

5.4 Catalisadores metálicos suportados preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado

5.4.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações físico-químicas e o comportamento dos catalisadores Ni/CeO₂, preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado, frente ao processo de reforma a vapor do etanol. O óxido de cério tem sido comumente utilizado como catalisador e também, como um efetivo promotor catalítico em uma variedade de reações químicas. Tal óxido possui algumas propriedades interessantes como a grande capacidade de armazenar oxigênio, servindo como uma fonte ou depósito local de oxigênio envolvido nas reações processadas em sua superfície. Além disso, o CeO₂ é conhecido por poder realçar a redutibilidade e a dispersão da espécie metálica nele suportada. Entretanto, apesar de tais características interessantes, as maiores limitações para a aplicação do CeO₂ como suporte para catalisadores metálicos são sua baixa área superficial específica e sua pobre estabilidade textural, sob certas condições de reação [37-39,86]. Portanto, visando um melhor controle da área superficial, através da obtenção de materiais com alta área superficial específica, uma distribuição de tamanho e volume de poros mais adequada e tamanho de partículas com baixo grau de aglomeração, foram preparados catalisadores bifuncionais a base de níquel e cério pelo método baseado no método dos precursores poliméricos. Neste caso, a quitosana foi utilizada como agente polimerizador em lugar do etileno glicol.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C do ácido cítrico, do citrato de cério e do compósito ácido cítrico-Ce-quitosana, antes da etapa de calcinação, fornecem informações interessantes sobre os grupamentos funcionais que participam na interação entre os cátions metálicos e os materiais orgânicos precursores em um estágio intermediário do processo de síntese do catalisador. A Figura 53 mostra os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C do ácido cítrico, do citrato de cério e do compósito ácido cítrico-Ce-quitosana.

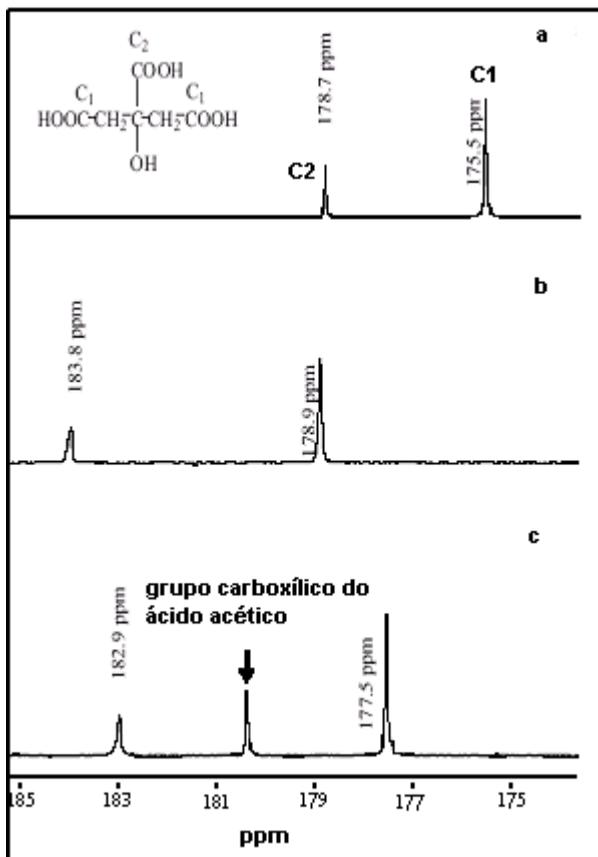


Figura 53. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C dos materiais precursores dos catalisadores Ni/CeO₂: (a) ácido cítrico, (b) citrato de cério e (c) composto ácido cítrico-Ce-quitosana.

Os deslocamentos químicos dos grupos carbonila de ácidos carboxílicos e seus derivados encontram-se na faixa de 150 a 185ppm. No espectro da solução do ácido cítrico puro, os picos localizados em 175,5 e 178,7ppm são referentes ao carbono do grupamento carboxila terminal (C1) e ao carbono do grupamento carboxila central (C2), respectivamente. No espectro do citrato de cério, observa-se o desaparecimento do pico localizado em 175,5ppm e o aparecimento de um novo pico localizado em 183,8ppm. Essa mudança no deslocamento químico observada devido a alteração no ambiente químico do átomo de

carbono, indica que o processo de complexação entre o cério e o ácido cítrico, através da formação das ligações C–O–Ce, ocorre preferencialmente com os carbonos dos grupamentos carboxila terminais (C1). Pode-se observar pequenas variações nos deslocamentos químicos no espectro do citrato de cério adicionado a solução do biopolímero quitosana, indicando a interação entre os grupamentos funcionais disponíveis do complexo Ce-ácido cítrico (grupamentos carboxila e hidroxila) e os grupamentos funcionais amina e hidroxila da molécula da quitosana. Portanto, de acordo com os resultados, acredita-se que a quitosana age como um agente polimerizante, induzindo a um crescimento estrutural randômico do sistema, favorecendo a formação da macromolécula [110]. O espectro indica, portanto, uma modificação em determinadas regiões características de grupos funcionais dos precursores poliméricos susceptíveis a interação com o cátion. Com a adição da solução do sal de níquel acreditamos que, nesse estágio do processo de síntese do catalisador, temos um precursor polimérico com o cério na cadeia do polímero híbrido e os cátions metálicos de níquel confinados dentro dessa estrutura. Com isso, espera-se que a distribuição das partículas metálicas de níquel estejam bem distribuídas pela matriz CeO₂, após a pirólise do precursor polimérico.

O processo de pirólise do material catalítico pode ser acompanhado por análise termogravimétrica, onde se obtêm informações das temperaturas nas quais o material precursor, utilizado na preparação do catalisador, pode ser totalmente eliminado. Antes da etapa de calcinação, o material catalítico foi submetido a análises termogravimétricas realizadas sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético. Os perfis obtidos das curvas de perda de massa em função da temperatura estão apresentados na Figura 54. As curvas apresentam a dependência das condições atmosféricas e da temperatura empregadas no processo de eliminação do material orgânico precursor. Ambos os perfis apresentam comportamento bastante semelhante até 300°C. Contudo, em temperaturas superiores a 300°C, a perda de massa sob atmosfera oxidante é muito maior que a perda de massa sob atmosfera inerte. O emprego da atmosfera inerte propicia a eliminação mais lenta do material precursor, indicando a possibilidade da presença de carbono residual na composição final do material. A presença de carbono residual pode inibir o crescimento das partículas pelo processo de sinterização durante o tratamento térmico [110].

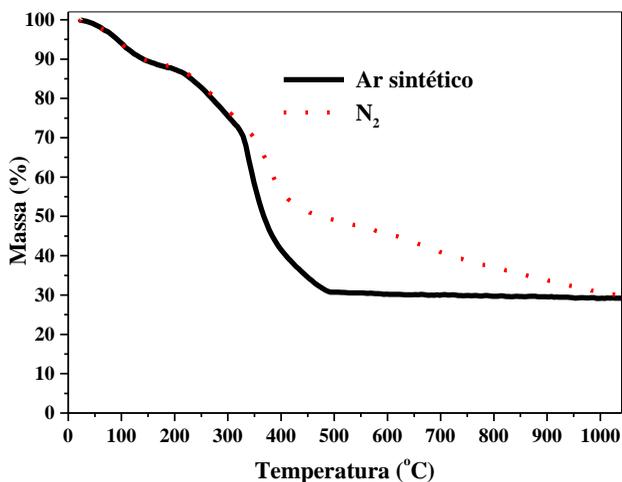


Figura 54. Curvas das análises termogravimétricas do material catalítico sob atmosferas de nitrogênio e ar sintético.

Com base nos resultados das análises termogravimétricas, o processo de calcinação foi conduzido em duas etapas. O primeiro tratamento térmico foi realizado para promover a eliminação da maior parte do carbono residual do precursor polimérico. Nesta etapa, o catalisador foi tratado termicamente em 350°C durante 1 hora sob atmosfera oxidante. Na segunda etapa, com o objetivo de aumentar a eliminação do material precursor residual e promover a formação do óxido, o catalisador foi tratado termicamente em 500 e 700°C, por 1 hora, sob atmosfera inerte.

Os valores de área superficial específica e volume de poros das amostras obtidas de Ni/CeO₂ estão apresentados na Tabela 6. Para fins comparativos encontram-se também os valores obtidos para a amostra preparada pelo método de impregnação úmida do suporte comercial. O CeO₂ é conhecido por apresentar, comumente, baixos valores de área superficial específica. Os valores de área superficial específica e volume de poros para as amostras sintetizadas são relativamente elevados, se comparados ao material obtido pelo método convencional. A amostra calcinada em 500°C apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todas, 51m²/g. A temperatura de calcinação mais

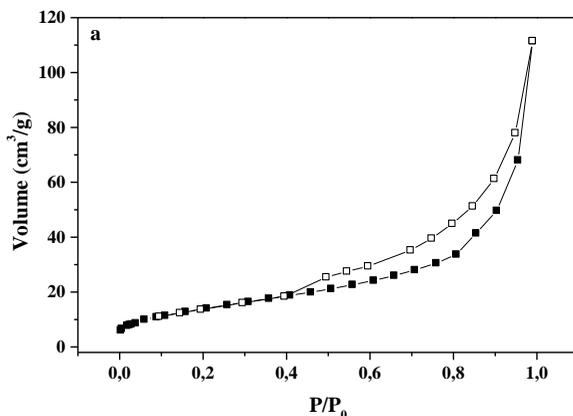
elevada empregada causou a sinterização do material, resultando na diminuição de sua área superficial específica, passando de 51 para 36m²/g. As análises de EDX dos materiais confirmaram um teor metálico de 5,9%.

Tabela 6. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N₂.

Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)	V _{BJH} (cm ³ /g)
Ni/CeO ₂ #500	51	0.037
Ni/CeO ₂ #700	36	0.028
Ni/CeO ₂ ©	5	0.004

S_{BET} = área superficial específica; V_{BJH} = volume de poros; # = temperatura de calcinação; © = suporte comercial.

Pode-se observar que o método de síntese empregado possibilitou a obtenção de materiais com melhores propriedades texturais, maiores valores de área superficial específica e volume de poros, que o obtido pelo método convencional de preparação, indicando que o método de síntese empregado seja promissor para obtenção de catalisadores a base de CeO₂ com interessantes propriedades. Entretanto, tais propriedades são dependentes do tratamento térmico imposto. Na Figura 55 estão ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras Ni/CeO₂ preparadas.



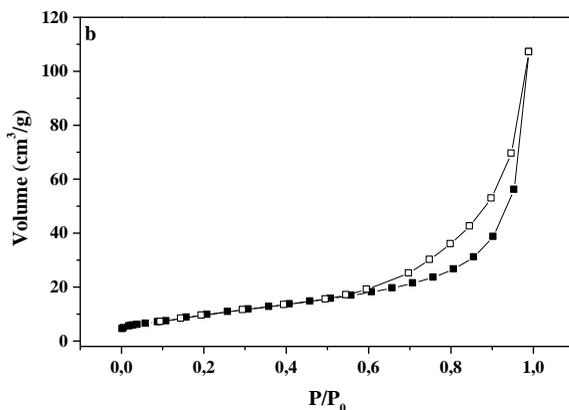


Figura 55. Perfis das isotermas de adsorção/dessorção física de N₂ para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C.

As isotermas apresentaram perfis do tipo II (IUPAC), típicos de materiais não porosos ou macroporosos. As curvas de distribuição de diâmetro médio de poros (Figura 56) revelam a presença de macroporos, todavia, revelam a presença também de mesoporos.

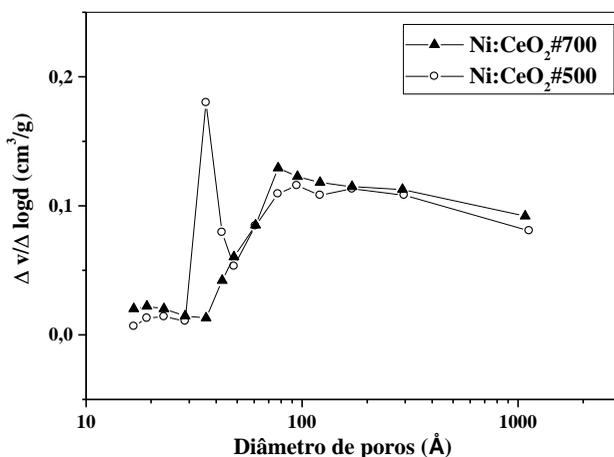


Figura 56. Curvas de distribuição de diâmetro de poros para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado.

Com o aumento da temperatura de calcinação, houve um decréscimo da área superficial e do volume de poros, provavelmente, devido a maior eliminação do carbono residual na temperatura superior, sugerindo dessa forma que o carbono residual no interior da matriz contribui para a área superficial do material. Estas observações concordam com resultados de análise termogravimétrica [110].

As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos modificado e pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial estão apresentadas na Figura 57.

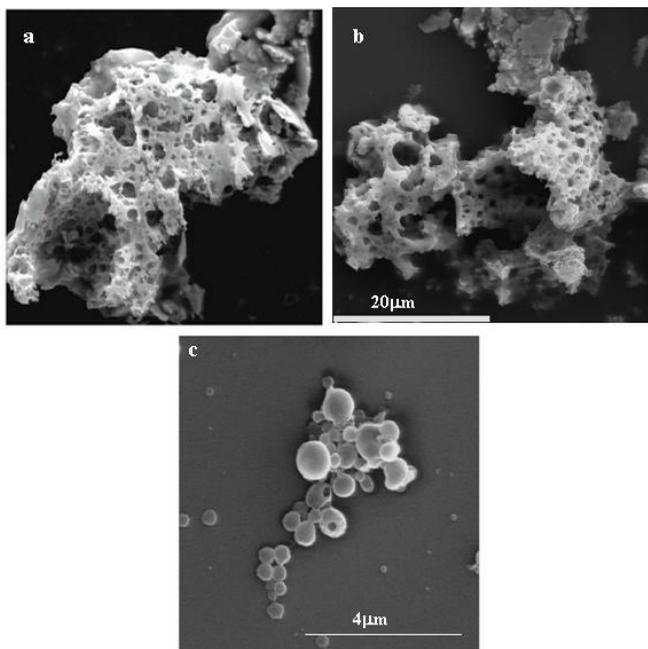


Figura 57. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado e pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C e (c) Ni/CeO₂ obtido por impregnação úmida do suporte comercial.

A amostra preparada pelo método convencional apresenta um formato compacto aproximadamente esférico das partículas. Por outro lado, as amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos apresentam um aspecto esponjoso, sugerindo valores mais elevados de área superficial específica e volume de poros, confirmados pelas medidas de adsorção física de N_2 . Esta visível diferença nas morfologias dos materiais é o resultado da eliminação do material orgânico precursor, devido ao tratamento térmico, a qual abre canais através da matriz catalítica levando a estrutura com aspecto esponjoso.

Pode-se considerar que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação do CeO_2 , como pôde ser confirmado pelas análises de difração de raios-X (Figura 58), ou seja, a amostra calcinada na temperatura superior apresentou a espécie CeO_2 mais cristalina.

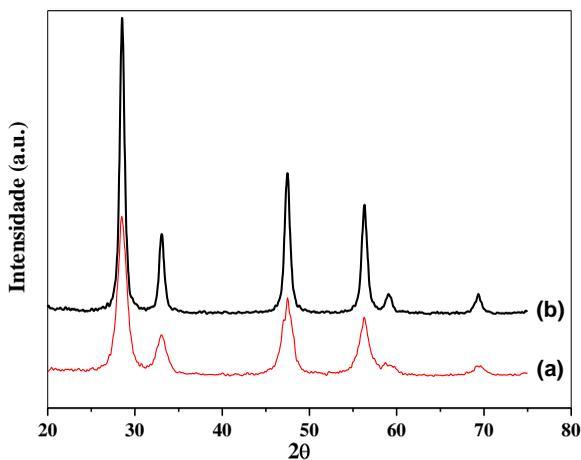


Figura 58. Difratomogramas de raios-X para os diferentes catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos modificado: (a) Ni/CeO₂ calcinado em 500°C e (b) Ni/CeO₂ calcinado em 700°C.

Através dos difratogramas obtidos para o catalisadores Ni/CeO₂, pode-se observar picos de difração bem definidos localizados nas posições angulares próximas de 28, 33, 47, 56, 62 e 70°, os quais representam os índices (111), (200), (220), (311), (222) e (400), respectivamente, dos planos cristalinos do CeO₂. Tais picos mostram a presença de uma estrutura cúbica tipo fluorita para o catalisador [94-96].

Contudo, a presença da fase NiO foi muito menos significativa, não sendo claramente detectada, sugerindo que tal espécie esteja altamente dispersa na forma de partículas pequenas sobre a matriz CeO₂. Os difratogramas revelam ainda a ausência de qualquer outro pico característico de alguma fase mista NiO-CeO₂ sendo formada devido a interação entre o metal e o suporte.

Os perfis de redução em temperatura programada dos diferentes materiais catalíticos a base de níquel e cério estão ilustrados nas Figuras 59 e 60. Os perfis de redução em temperatura programada das amostras sintetizadas apresentam aspectos similares, com três picos principais de consumo máximo de hidrogênio. O primeiro, na temperatura mais baixa, é atribuído a redução do NiO livre na superfície possuindo fraca interação com o suporte. O segundo pico é referente ao níquel localizado no interior do CeO₂, com menor acessibilidade ao H₂, possuindo uma maior interação com o suporte. Contudo, este segundo pico pode ser também atribuído a redução parcial do CeO₂ de superfície. O pico de consumo de H₂ próximo a 800°C refere-se a redução parcial do CeO₂ [94-96,111].

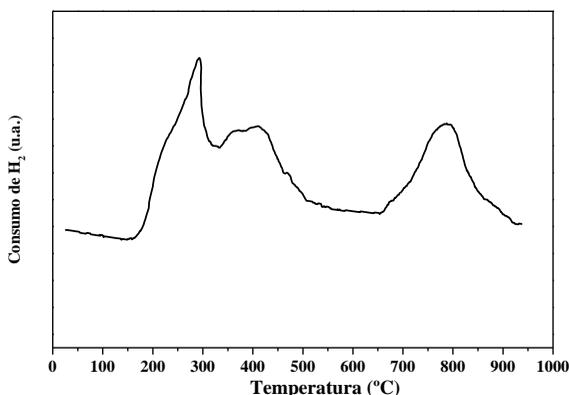


Figura 59. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO₂ calcinado em 500°C preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado.

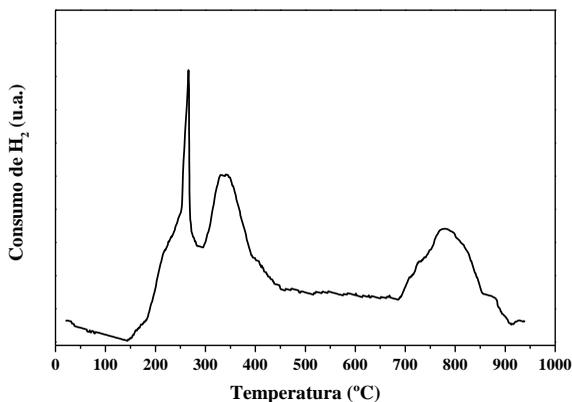


Figura 60. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/CeO₂ calcinado em 700°C preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado.

O consumo de H₂ nas análises de redução em temperatura programada não pôde ser quantificado, entretanto, observa-se que o tratamento térmico influencia os perfis de RTP dos catalisadores. A amostra calcinada em 500°C apresenta perfil com máximos de consumo de H₂ em aproximadamente 270, 400 e 780°C, enquanto a amostra calcinada em 700°C apresenta perfil com máximos de consumo de H₂ em aproximadamente 250, 325 e 780°C. A maior diferença na temperatura ocorre para o segundo pico de consumo de H₂, porém, o terceiro pico não apresenta diferença na temperatura de redução. As variações observadas não podem ser atribuídas exclusivamente a diferença entre as áreas superficiais específicas dos materiais. A diferença na cristalinidade detectada através das análises de DRX pode ajudar a compreender os perfis de RTP apresentados. A amostra calcinada em 500°C certamente apresenta distribuição mais homogênea dos componentes do material catalítico, pois ao obter-se partículas maiores de CeO₂ através do tratamento térmico em 700°C, as partículas de níquel ficam mais propensas a sinterização (formação de partículas maiores), mesmo que através das análises de DRX a fase NiO não tenha sido observada. Esta mudança na distribuição do material pode afetar o perfil de RTP do catalisador, pois o material possui uma estrutura diferenciada em termos morfológicos e estruturais.

Com o objetivo de se obter maiores informações com respeito as propriedades superficiais dos catalisadores preparados, foram realizadas análises de adsorção química de hidrogênio. A ocorrência simultânea da quimissorção de H_2 no CeO_2 pode mascarar os resultados experimentais na determinação da área metálica, contudo, os resultados podem ajudar na interpretação do processo de redução dos catalisadores [112]. Um processo de ativação simulando as análises de RTP foi adotado. Os resultados de adsorção química de hidrogênio para os catalisadores Ni/ CeO_2 encontram-se resumidos na Tabela 7.

Tabela 7. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção química de H_2 .

Catalisadores	Área metálica (m^2/g)		Quantidade de H_2 adsorvida ($\mu mol/g$)	
	Total	Irreversível	Total	Irreversível
Ni/ CeO_2 #500	11,8	7,8	15	6,9
Ni/ CeO_2 #700	4,9	2,4	9,9	3,8

= temperatura de calcinação

A amostra calcinada em $500^\circ C$ mostrou a maior capacidade de quimissorção de H_2 e a maior área metálica, indicando que a partícula metálica está mais dispersa nesta amostra. Por outro lado, foi observado um significativo decréscimo na quimissorção de H_2 para a amostra calcinada em $700^\circ C$, corroborando com a área superficial específica mais baixa e a dispersão metálica mais pobre apresentadas pelo material, apontando para o processo de sinterização [110].

A Figura 61 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador Ni/ CeO_2 . É possível observar partículas de níquel com dimensões nanométricas inseridas e dispersas na matriz CeO_2 . A análise de MET revela que as partículas do metal apresentam distribuição aparentemente homogênea de tamanho, com diâmetro médio de 4nm. Durante o processo de pirólise ocorre a quebra da macromolécula do precursor orgânico, resultando em uma matriz cristalina composta basicamente por CeO_2 e resquícios de carbono residual. A pirólise na atmosfera inerte pode promover a redução do sal de níquel, originando nanopartículas de níquel. Tais partículas ficam preferencialmente inseridas no interior da matriz cristalina, ajudando na baixa razão de aglomeração, mesmo em elevadas temperaturas de tratamento térmico.

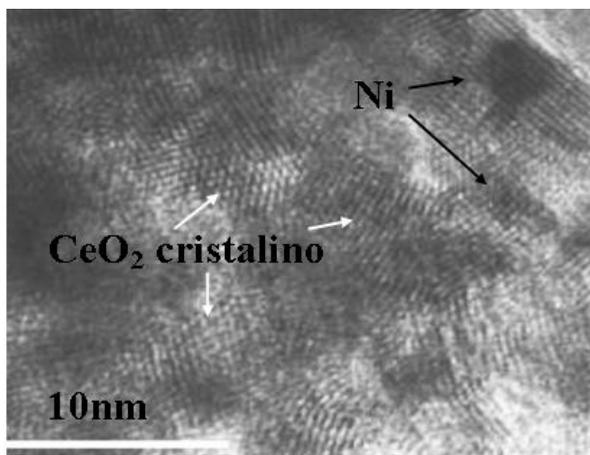


Figura 61. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos modificado.

5.4.2 Testes catalíticos

As propriedades catalíticas dos materiais obtidos foram investigadas no processo de reforma a vapor do etanol. As influências da temperatura reacional e da razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH na conversão do etanol e na seletividade dos produtos reacionais foram avaliadas. A temperatura reacional foi variada de 325 até 500°C e a razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH de 1/3 até 3. Os comportamentos catalíticos dos diferentes materiais (Ni/CeO₂#500, Ni/CeO₂#700 e Ni/CeO₂©) frente ao processo de reforma foram também estudados e comparados.

O comportamento do catalisador Ni/CeO₂#500 frente a reforma a vapor do etanol está apresentado nas Figuras 62 a 64. A conversão do etanol e a seletividade dos produtos reacionais no decorrer do teste catalítico estão representadas em função da temperatura reacional. A conversão do etanol aumentou com o aumento da temperatura reacional. Quando a temperatura reacional atingiu 400°C (Figura 63) a conversão do etanol foi completa. A partir dos resultados, pode ser visto que H₂, CO₂, CO, CH₄ e CH₃CHO foram os únicos produtos detectados durante o processo, na faixa de temperatura reacional estudada. Em 325°C (Figura 62), a conversão do etanol foi de 27,5% no início do teste catalítico. Contudo, houve um decréscimo da conversão de 27,5 para 1%

no decorrer da corrida reacional, sem ocorrer significativas modificações nos valores de seletividades dos produtos reacionais.

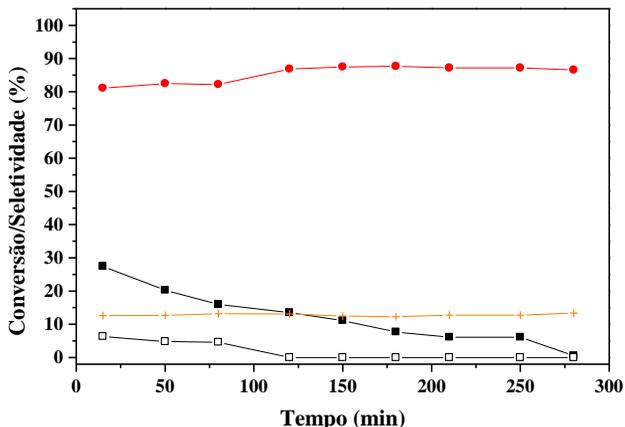
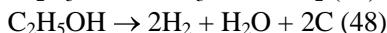


Figura 62. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 325°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

O processo, nesta temperatura, foi bastante seletivo para formação de H₂. O CH₃CHO apareceu como principal subproduto, juntamente com CH₄ em menores quantidades, indicando que as principais reações favorecidas foram a desidrogenação (Equação 14) e a decomposição do etanol (Equação 48).

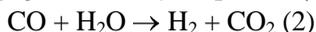


Durante os últimos 200 minutos de teste, houve um decréscimo da produção de CH₄ e um aumento da produção de H₂, com a seletividade em CH₃CHO permanecendo constante, indicando que a reação de decomposição do metano (Equação 9) estava ocorrendo.

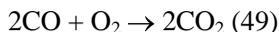


A formação de coque a partir das reações de decomposição pode ser considerada como a principal razão para a desativação catalítica observada neste caso.

Com o aumento da temperatura reacional para 400°C, a conversão do etanol atingiu 100%, permanecendo estável até o final do ensaio catalítico. H₂, CO₂ e CH₄ compunham o efluente reacional nesta temperatura. Houve um decréscimo na seletividade em H₂ e um aumento da seletividade em CH₄, enquanto a formação do acetaldeído não foi detectada, indicando que a decomposição do etanol (Equação 21) e a reação de shift (Equação 2) foram as principais reações envolvidas.



Aparentemente, o CO produzido através da decomposição do etanol foi convertido em CO₂ e H₂ pela reação de shift e/ou possivelmente pela oxidação do CO (Equação 49) promovida pelo CeO₂.



É conhecido que catalisadores a base de Ni/CeO₂ são capazes de converter eficientemente o CO em CO₂ via reação de shift e, também, o CeO₂ pode promover a oxidação de hidrocarbonetos devido as suas propriedades redox [38,76,113]. Em adição, não se pode descartar a possibilidade da contribuição da reação de Boudouard (Equação 8) na quantidade de CO₂ presente nesta temperatura. As reações de metanação (Equações 19 e 29) também poderiam estar contribuindo para formação do CH₄ [114].



A seletividade em H₂ começou a aumentar no final do teste catalítico, sugerindo que a decomposição catalítica do metano foi a principal responsável, na medida em que a seletividade em CO₂ permanecia constante.

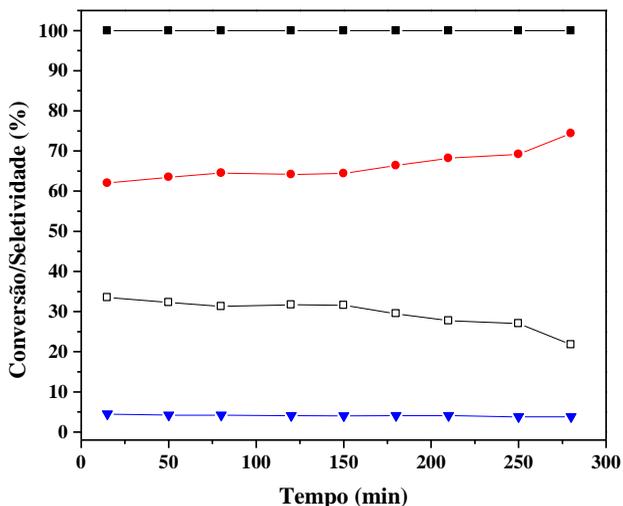


Figura 63. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂.

Na temperatura reacional mais elevada (Figura 64), a seletividade em CH₄ decresceu, a produção de H₂ aumentou, com a seletividade em CO₂ permanecendo relativamente constante e a concentração de CO alcançou seu valor mais elevado. Esse comportamento pode ser devido a reação de reforma a vapor do metano e a reação reversa de shift (Equação 45), as quais são favorecidas em temperaturas elevadas [109].

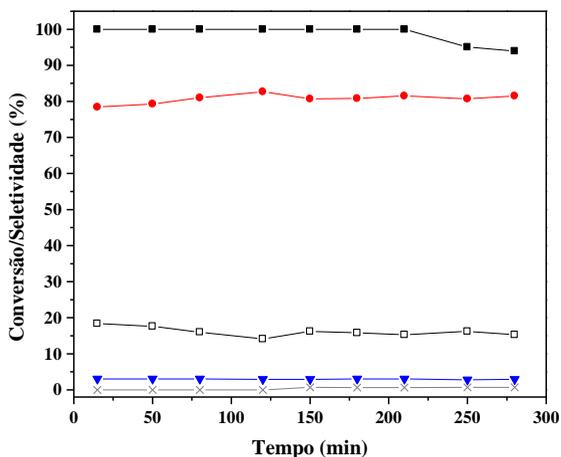


Figura 64. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂; × = Seletividade em CO.

A conversão do etanol e a seletividade dos produtos reacionais, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, no decorrer do teste catalítico estão representadas em função da razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH nas Figuras 63, 65 e 66.

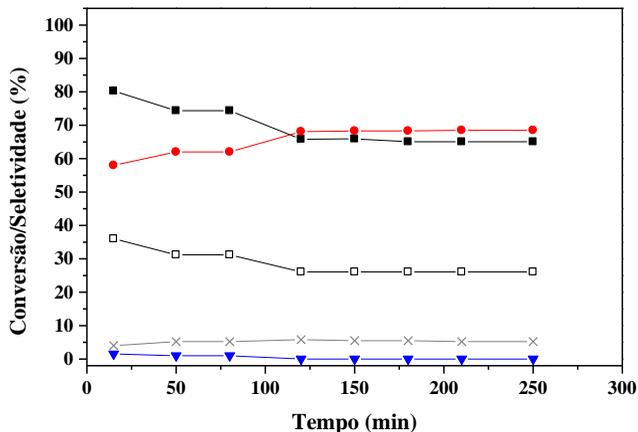


Figura 65. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 1/3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂; × = Seletividade em CO.

Pode ser observado que o valor da razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH exerce uma importante influência na conversão do etanol. Com o aumento da razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH a conversão do etanol foi favorecida. Em adição, o aumento da quantidade de água no meio favoreceu a estabilidade catalítica. Tal fato era esperado em função da deposição de carbono, a qual é favorecida em baixos valores de razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH [31-36].

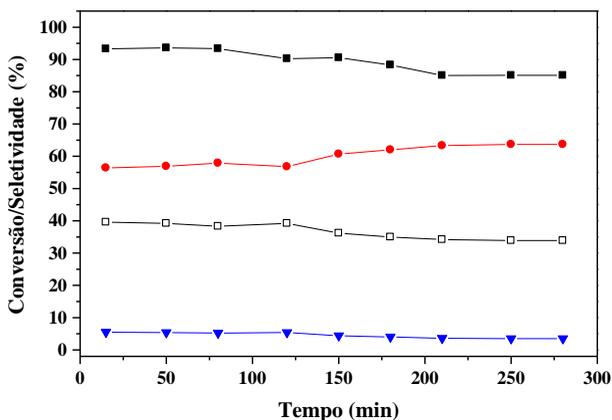


Figura 66. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#500, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 1/1. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂.

É interessante notar que, qualquer que seja a quantidade de água adicionada inicialmente na mistura reacional, os valores de seletividade para os principais produtos reacionais permanecem praticamente inalterados. Entretanto, a concentração de CO no efluente reacional aumenta com o decréscimo da razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH, provavelmente devido a reação reversa de shift, a qual é favorecida na presença de baixas concentrações de água no sistema [114].

As Figuras 63, 67 e 68 ilustram a conversão do etanol e a distribuição dos produtos reacionais sobre os diferentes catalisadores Ni/CeO₂, em 400°C, em função do tempo. Os catalisadores Ni/CeO₂#500 e Ni/CeO₂#700 apresentaram comportamentos semelhantes em termos de atividade e seletividade para formação dos produtos reacionais. O catalisador calcinado em 500°C (Figura 63) promoveu a conversão total do etanol, permanecendo estável até o final do ensaio, enquanto o catalisador calcinado em 700°C (Figura 67) promoveu a conversão total do etanol apenas durante os primeiros 50

minutos de teste, apresentando uma pequena desativação catalítica, proporcionando 90% de conversão do etanol.

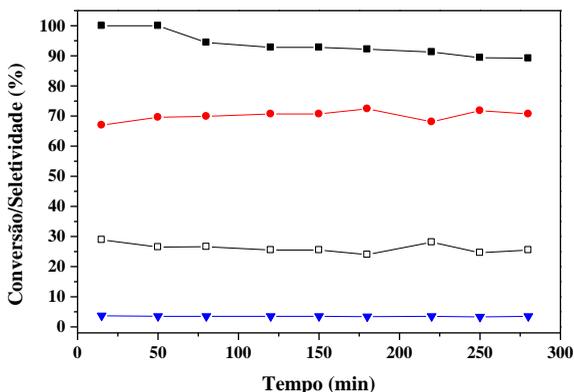


Figura 67. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂#700, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; □ = Seletividade em CH₄; ▼ = Seletividade em CO₂.

A alta atividade inicial e a pequena desativação apresentadas pelo catalisador Ni/CeO₂#700 sugerem que seus sítios metálicos possuam uma realçada atividade, apesar da dispersão metálica mais baixa apresentada por esse catalisador. A maior atividade apresentada pelo catalisador Ni/CeO₂#500 deve estar relacionada a ação mais efetiva da sua fase ativa metálica, a qual cobre uma área superficial maior (maior dispersão metálica) neste catalisador. Na presença do níquel, o catalisador se torna mais ativo e os sítios metálicos seriam os principais responsáveis pelas quebras das ligações interatômicas da molécula do etanol produzindo H₂, CH₄ e CO₂ [114]. Por outro lado, o catalisador Ni/CeO₂© (Figura 68) apresentou o menor valor conversão dentre todos, atingindo aproximadamente 30% no início do teste, devido a baixa área superficial específica do material.

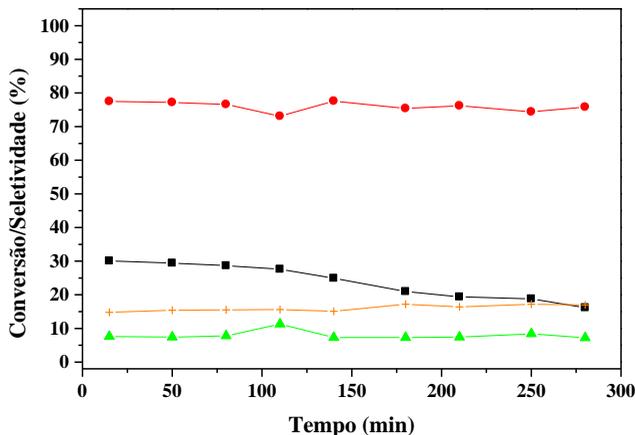


Figura 68. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/CeO₂@, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO.

É interessante notar que etileno e acetaldeído foram os únicos produtos indesejáveis formados durante o processo de reforma a vapor sobre esse catalisador. Além disso, tal catalisador foi o único a apresentar o etileno no conjunto de produtos reacionais. Já é bem estabelecido que as propriedades físico-químicas de um catalisador desempenham um importante papel na evolução das reações processadas em sua superfície. No processo de reforma a vapor do etanol, tanto a desidrogenação em acetaldeído quanto a desidratação em etileno podem ocorrer, dependendo da natureza do catalisador. As reações de desidrogenação e desidratação foram promovidas sobre o catalisador Ni/CeO₂@. Portanto, uma combinação de funcionalidades catalíticas foi observada, ou seja, tal catalisador foi capaz de promover ambas as reações em sua superfície. Embora o catalisador comercial tenha alcançado elevados valores de seletividade em H₂, talvez a maior fraqueza deste catalisador seja sua área superficial específica muito baixa, resultando em um empobrecimento de suas propriedade redox. Consequentemente, a mais baixa atividade para a reforma a vapor do

etanol foi observada sobre este catalisador. Estudos da literatura indicam que o avivamento das propriedades redox do CeO_2 leva a um melhoramento na atividade reformante de catalisadores a base deste óxido [39]. A ausência de etileno no efluente reacional dos catalisadores Ni/ CeO_2 #500 e Ni/ CeO_2 #700 é um indicativo do não favorecimento da desidratação do etanol. Além do mais, o CeO_2 é reportado como um catalisador moderado para reações de desidratação, confirmando a alta atividade reformante associada aos catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos.

5.5 Catalisadores esféricos preparados pelo método desenvolvido pelo grupo LABOCATH

5.5.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

Com o intuito de se obter materiais com promissoras propriedades catalíticas, tais como elevada área superficial específica e volume de poros, com satisfatória dispersão da fase metálica, buscou-se desenvolver um novo método de obtenção desses materiais baseado no método dos precursores poliméricos. O novo método consiste na obtenção de uma esfera híbrida composta do hidróxido do elemento metálico proposto e o polímero orgânico quitosana. A utilização de polímeros orgânicos na obtenção de materiais finamente divididos pode proporcionar características interessantes às amostras. Através da degradação do polímero precursor no interior do sólido ocorre a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da decomposição térmica são liberados. Posteriormente, estes mesmos poros podem atuar como fatores determinantes na atividade e seletividade catalítica do material [64,93]. A quitosana $(C_6H_{11}O_4N)_n$, um biopolímero derivado da quitina através de uma reação de hidrólise (desacetilação), possui conhecida habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino e hidroxila da unidade 2-amino-2desoxi-D-glicose [115,116]. Após a complexação com o cátion metálico e a formação do compósito esférico metal-polímero em meio básico, através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma esfera porosa constituída do óxido do metal precursor e com elevados valores de área superficial é obtida. Em adição, catalisadores esféricos possuem a vantagem de permitir o empacotamento uniforme no leito catalítico. Nesta seção do trabalho são apresentadas as caracterizações físico-químicas e a aplicação catalítica na reforma a vapor do etanol dos novos materiais obtidos (Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3).

Os espectros de infravermelho da quitosana e do compósito alumina-quitosana, antes da etapa de calcinação (Figura 69), fornecem informações interessantes sobre os grupamentos funcionais que participam na interação alumínio ou hidróxido de alumínio e o biopolímero num estágio intermediário do processo de síntese da alumina porosa.

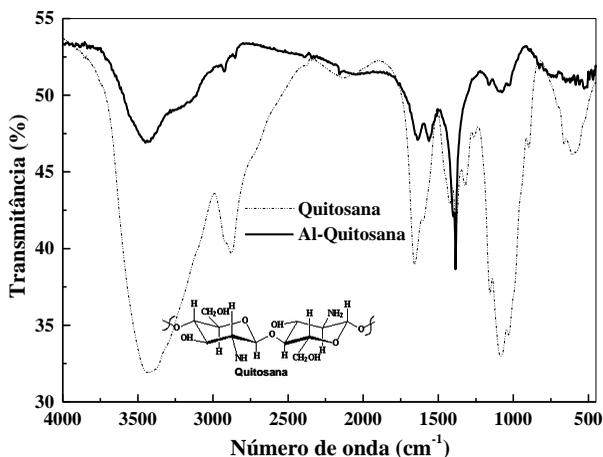


Figura 69. Espectro infravermelho da quitosana pura e do composto alumina-quitosana antes da etapa de calcinação. No detalhe a estrutura da quitosana.

Os grupamentos hidroxila de álcoois livres, portanto não associados, possuem estiramentos O-H em forma de uma banda aguda em 3620cm^{-1} , enquanto nas associações poliméricas o grupamento hidroxila absorve em forma de uma banda arredondada próximo a 3400cm^{-1} . As bandas na região de 3440cm^{-1} nos dois espectros estão associadas aos estiramentos dos grupos OH do biopolímero quitosana. Não houve deslocamento em relação ao número de onda indicando que as interações intermoleculares através das pontes de hidrogênio do biopolímero foram mantidas. A diminuição da intensidade da banda no espectro do composto alumina-quitosana deve-se a interação do biopolímero com o alumínio através do oxigênio da hidroxila ligada ao anel glicosídico. Os íons alumínio são preferencialmente ligados ao oxigênio. O desaparecimento da banda aproximadamente em 1650cm^{-1} está relacionada com a interação do alumínio com os grupamentos C=O (carbonila) provenientes de resíduos de quitina parcialmente desacetilada. Na região de 1100cm^{-1} houve diminuição dos estiramentos característicos de grupamentos C-O relativo ao carbono ligado ao grupamento O-H (álcool primário C6) da quitosana pela interação com o cátion. Os espectros indicam, portanto, uma modificação em determinadas regiões características de grupos funcionais do

biopolímero susceptíveis a interação com o alumínio, sem uma modificação significativa na estrutura semicristalina da quitosana [117].

As análises termogravimétricas das amostras pura e impregnada com níquel, antes da etapa de calcinação, estão apresentadas na Figura 70. A análise termogravimétrica do material impregnado com níquel mostra que a eliminação do material residual é dependente da composição da amostra. A amostra contendo níquel apresenta um segundo ponto de inflexão relativo à eliminação do material orgânico residual em 380°C, enquanto que a amostra não impregnada exibe em 490°C. Esse comportamento é atribuído à presença do níquel na composição do material. Sabe-se que a presença do metal na composição da amostra promove a eliminação de materiais carbonáceos em temperaturas inferiores [93]. O perfil da curva de ATG da amostra impregnada sugere uma temperatura de 400°C para a eliminação total do material orgânico residual.

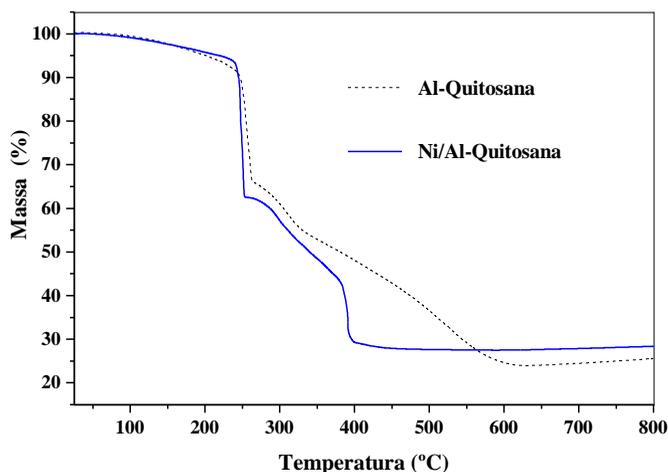


Figura 70. Curvas das análises termogravimétricas do material catalítico sob atmosferas de ar sintético.

As isotermas de adsorção/dessorção física de N₂, ilustradas na Figura 71, apresentaram perfis do tipo-IV (IUPAC) para as amostras puras, apontando para material mesoporoso. No entanto foi observada também a presença de microporos para a amostra calcinada em 350°C. Após o processo de calcinação, a amostra tratada em 350°C apresentou uma coloração preta, apontando para a presença de carbono residual.

Com temperaturas de calcinação superiores, as amostras puras apresentaram coloração branca e as amostras impregnadas com níquel apresentaram uma coloração verde claro, indicando a eliminação do carbono residual. Estas observações concordam com resultados de análise termogravimétrica. As isotermas de adsorção/dessorção física de N_2 para as amostras contendo níquel indicam uma mudança nos padrões devido a adição do metal. Os perfis sugerem uma mudança de material mesoporoso para macroporoso, com diminuição da área superficial [118].

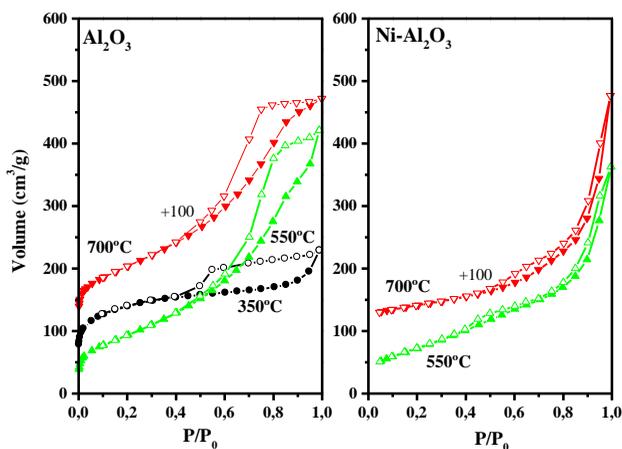


Figura 71. Perfis das isotermas de adsorção/dessorção física de N_2 para os diferentes catalisadores esféricos: Al_2O_3 calcinados em 350, 550 e 700°C e Ni/Al_2O_3 calcinados em 550 e 700°C.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores de área superficial específica e volume de poros dos catalisadores esféricos obtidos. A amostra calcinada em 350°C apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todas, 464 m^2/g .

Tabela 8. Caracterização dos materiais catalíticos através de adsorção física de N_2 e análises de energia dispersiva de raios-X.

Catalisadores	S_{BET} (m^2/g)	V_{BJH} (cm^3/g)	Ni_{EDX} (%)
$Al_2O_3\#350$	464	0,354	-
$Al_2O_3\#550$	343	0,651	-
$Al_2O_3\#700$	313	0,581	-
$Ni/Al_2O_3\#550$	270	0,560	4,4
$Ni/Al_2O_3\#700$	210	0,430	5,2

S_{BET} = área superficial específica; V_{BJH} = volume de poros; Ni_{EDX} = conteúdo metálico; # = temperatura de calcinação.

A distribuição do diâmetro de poros (Figura 72) confirma a presença de microporos para esta amostra. Com o acréscimo da temperatura de calcinação, a presença de mesoporos é favorecida. Tal comportamento pode ser em parte, atribuído à eliminação do carbono residual amorfo.

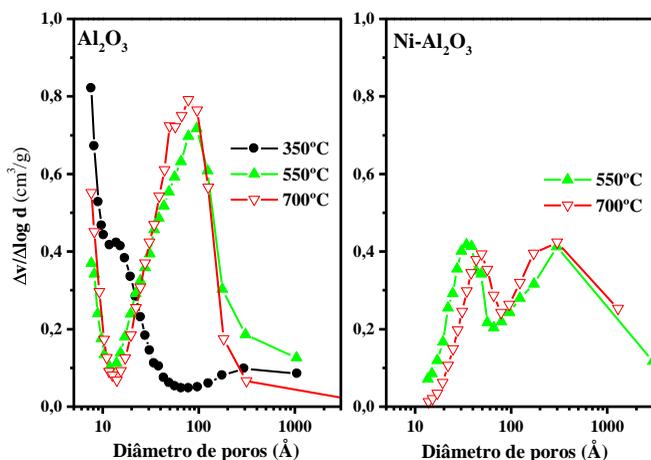


Figura 72. Curvas de distribuição de diâmetro de poros para os diferentes catalisadores esféricos: Al_2O_3 calcinados em 350, 550 e 700°C e Ni/Al_2O_3 calcinados em 550 e 700°C.

Com o tratamento térmico em 350°C, a quantidade de material residual é ainda alta, entretanto, como sumarizado na Tabela 8, a área superficial mais elevada e o volume de poros mais baixo apresentados

pela amostra calcinada em 350°C pode ser devido a presença de poros de menores dimensões (microporos). A eliminação do carbono residual com a calcinação em 550 e 700°C promove um decréscimo nos valores de área superficial específica das amostras, sugerindo dessa forma que o carbono residual no interior da matriz contribui para a área superficial. Por outro lado, sua eliminação promove um acréscimo no volume total de poros das amostras. Queimando esse carbono, os poros permanecerão vazios, levando a formação de mesoporos e um aumento no volume de poros na medida em que se aumenta a temperatura de calcinação. As esferas impregnadas com o metal também apresentaram elevados valores de área superficial específica e volume de poros. Contudo, esses valores foram menores que aqueles apresentados pelas amostras puras. Tais variações promovidas na área superficial específica, em consequência da adição do níquel, podem estar em parte relacionadas ao fato do metal estar obstruindo parcialmente os poros da matriz Al_2O_3 . Porém, a comparação da distribuição de poros das amostras puras e impregnadas revela a diferença nos diâmetros dos poros. A presença do níquel promove a obtenção de um material com mesoporos e macroporos. Essa mudança na distribuição do diâmetro de poros não pode ser totalmente atribuída ao fechamento dos poros devido a adição do níquel. Como indicado pelas histereses das isotermas da Figura 71, os poros nas amostras impregnadas aparentam ter um formato deformado, como se fossem rachaduras. A presença do níquel, como indicado pelas análises termogravimétricas, promove a queima mais rápida do material precursor e tal comportamento, certamente afeta o tipo de poros formados durante o tratamento térmico, na medida em que a eliminação do material orgânico precursor pode estar ocorrendo de maneira mais brusca nas amostras impregnadas [118].

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas com o objetivo de se observar a morfologia das esferas obtidas. A Figura 73 mostra as imagens de MEV das esferas obtidas antes e após a etapa de calcinação e do material análogo preparado pelo método de impregnação úmida do suporte comercial para fins comparativos.

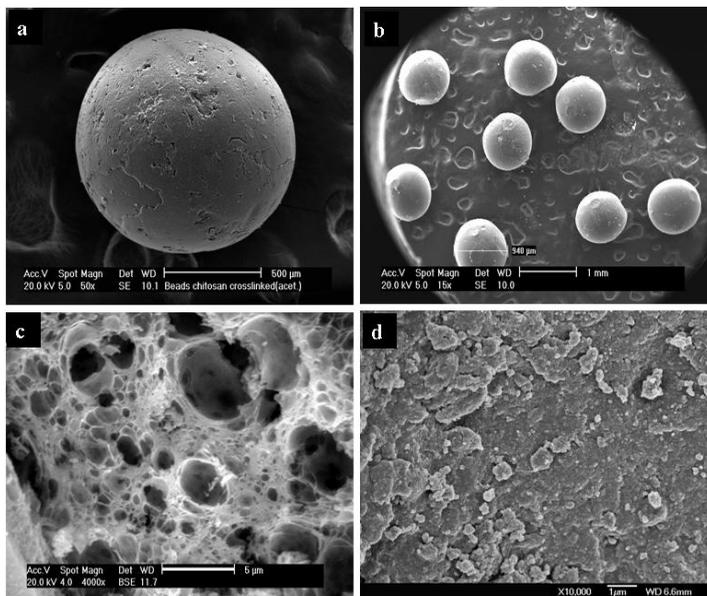


Figura 73. Micrografias de MEV para os diferentes catalisadores preparados pelo método de precipitação de esferas e pelo método convencional de impregnação úmida do suporte comercial: (a) e (b) catalisadores esféricos antes do processo de calcinação, (c) após o processo de calcinação e (d) catalisador obtido por impregnação úmida do suporte comercial.

Com o auxílio das imagens foi possível estimar a distribuição do diâmetro médio das esferas, variando em torno de 0,9mm. Alguma diferença na distribuição dos diâmetros das esferas e algumas delas apresentando formas não perfeitamente esféricas pode ser devido ao processo de gotejamento e a agitação magnética. A amostra preparada pelo método convencional apresenta um formato compacto das partículas e um material não poroso. Por outro lado, as esferas preparadas apresentam um aspecto poroso, sugerindo valores mais elevados de área superficial específica e volume de poros, confirmados pelas medidas de adsorção física de N_2 . Esta visível diferença nas morfologias dos materiais é resultado do método de preparação utilizado, onde a eliminação do material orgânico precursor, devido ao tratamento térmico, abre canais através da matriz catalítica levando a estrutura porosa.

Os perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores esféricos estão ilustrados na Figura 74.

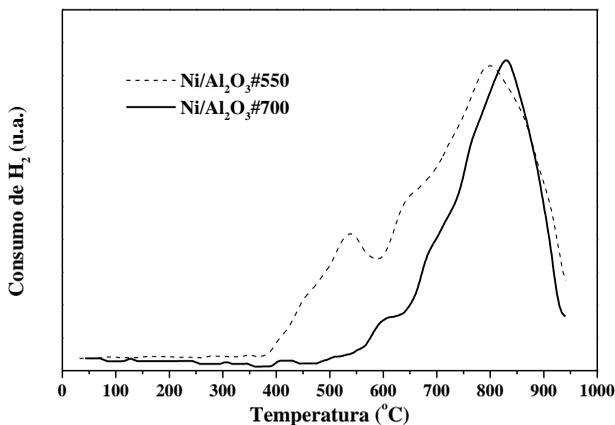


Figura 74. Perfis de redução em temperatura programada dos catalisadores esféricos Ni/Al₂O₃ calcinados nas diferentes temperaturas.

Para a amostra Ni/Al₂O₃ calcinada em 550°C, a redução inicia em 350°C, apresentando dois valores de consumo máximo de H₂. O primeiro pico próximo de 540°C é devido, provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível, devido a presença de NiO. O segundo pico em temperatura mais elevada, próximo a 800°C, é referente ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo além de menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte, indicando a formação da fase NiAl₂O₄. O pequeno ombro localizado em aproximadamente 650°C, pode ser referente a fase aluminato de níquel não-estequiométrico. A amostra calcinada em 700°C apresenta uma ampla faixa de consumo de H₂, iniciando em 450°C até a temperatura final do processo. Porém o principal pico de consumo máximo de H₂ foi observado em 830°C, característico da fase NiAl₂O₄ indicando a presença de uma maior interação entre o metal e o suporte, promovida pela temperatura de calcinação imposta ao material [79-81,118].

Os difratogramas de raios-X para as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas (Figura 75) mostram a presença das fases γ -Al₂O₃ e/ou η -Al₂O₃, NiO e NiAl₂O₄, indexados por intermédio dos respectivos padrões.

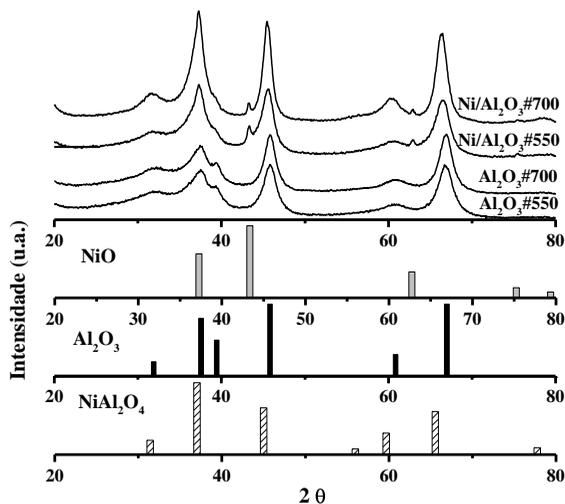


Figura 75. Difratomogramas de raios-X para os diferentes catalisadores esféricos calcinados nas diferentes temperaturas.

As espécies NiO e NiAl₂O₄ apresentam raias características aproximadamente nas mesmas regiões das raias da alumina, no entanto, a intensidade do pico localizado na região angular próxima de 60°, característica da estrutura aluminato de níquel (NiAl₂O₄), poderia identificar a presença de tal espécie, a qual é mais nítida para a amostra calcinada em 700°C. As análises de DRX indicam a presença também da fase NiO, devido a presença dos picos nas regiões angulares próximas de 43 e 63°, sugerindo a possibilidade de obtenção de sítios catalíticos com diferentes características depois do processo de ativação [81,89]. Tais observações estão de acordo com os perfis das curvas de RTP que apontam para a presença dessas duas fases (NiO e NiAl₂O₄).

A Figura 76 apresenta os difratogramas dos catalisadores reduzidos em 650°C sob fluxo de H₂ durante 1 hora.

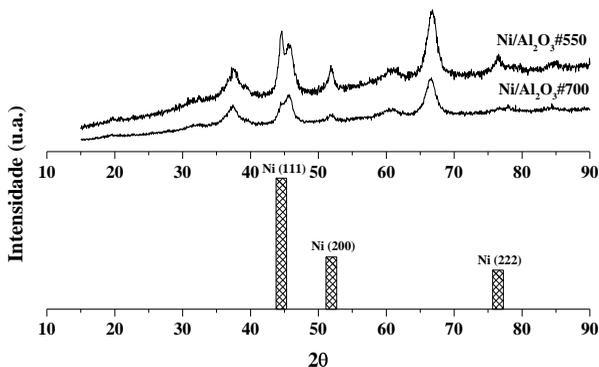


Figura 76. Difratoformas de raios-X para os diferentes catalisadores esféricos reduzidos sob atmosfera de hidrogênio, calcinados nas diferentes temperaturas.

Observa-se para o catalisador Ni/Al₂O₃#550 a presença dos picos de difração, relacionados aos planos cristalinos (111), (200) e (222) do níquel metálico, mais intensos comparativamente ao catalisador Ni/Al₂O₃#700, indicando uma maior possibilidade ou facilidade de redução apresentada pelo primeiro. Em adição, observa-se o decréscimo relativo da intensidade dos picos correspondentes aos planos cristalinos do níquel metálico para o catalisador Ni/Al₂O₃#700, devido a grande presença da fase NiAl₂O₄, confirmando a presença de forte interação entre o metal e o suporte.

5.5.2 Testes catalíticos

O comportamento catalítico das esferas de Ni/Al₂O₃, calcinadas em 550 e 700°C, foi avaliado no processo de reforma a vapor do etanol, que foi conduzido nas temperaturas de 450, 550 e 650°C, com razão molar de alimentação H₂O/C₂H₅OH de 3 e fluxo da mistura reacional de 30cm³/min. Os dados reacionais foram coletados durante 5 horas de ensaio catalítico e não se observou desativação dos catalisadores, assim como variações significativas nos valores de conversão e seletividade. Portanto, as médias dos valores de conversão do etanol e seletividade dos produtos reacionais obtidos sobre os catalisadores esféricos, em função da temperatura reacional, estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos na reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores Ni/Al₂O₃ nas diferentes temperaturas reacionais.

Ni/Al ₂ O ₃ #700						
Temperatura reacional (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)				
		H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₄ (%)	CH ₃ COH (%)
450	100	0	0	0	100	0
550	99,2	17,6	3,8	9,0	69,4	0
650	100	43,8	3,3	11,3	41,5	0
Ni/Al ₂ O ₃ #550						
450	96,6	14,1	0,6	7,7	71,1	6,2
550	100	36,2	0,7	13,1	49,7	0
650	100	70,7	4,1	12,7	12,5	0

Observa-se que a conversão do etanol atingiu valores maiores que 95%, para ambos os catalisadores sob as condições operacionais empregadas. Para o catalisador Ni/Al₂O₃#700 na temperatura reacional de 450°C, a reação de reforma a vapor do etanol não ocorreu. Em vez disso, a reação de desidratação do etanol foi a reação favorecida, produzindo somente etileno como produto reacional. Este resultado é consistente com as características do suporte (γ -Al₂O₃), o qual possui sítios ácidos que são requeridos para promover a reação de desidratação. Em adição, de acordo com os resultados de RTP e DRX, a formação da fase NiAl₂O₄ é maior para essa amostra, indicando uma maior interação entre o metal e o suporte. Dessa forma, espera-se que a fase ativa (Ni) esteja menos acessível e o suporte seja então o principal responsável pela ação catalítica. Por outro lado, o catalisador Ni/Al₂O₃#550, na mesma temperatura reacional, apresentou um comportamento distinto. As seletividades em H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄ e CH₃CHO foram 14,1, 0,6, 7,7, 71,1 e 6,2%, respectivamente, como mostrado na Tabela 9. A análise da distribuição dos produtos sugere que as reações predominantes sobre o catalisador sejam a reforma estequiométrica do etanol com vapor, a desidrogenação do etanol em acetaldeído e a desidratação do etanol em etileno, ainda sendo, esta última, a principal reação favorecida. O catalisador Ni/Al₂O₃#550 promove a reforma do etanol e a produção de H₂ aumenta significativamente. Este fato pode estar relacionado a uma ação mais efetiva da fase ativa, a qual está mais acessível nesse catalisador. Na presença do níquel, o catalisador se torna

mais ativo e o sítio metálico pode ser o responsável pela clivagem das ligações interatômicas na decomposição da molécula do etanol para produzir H_2 , CH_4 e CO_2 . Além disso, a quantidade de acetaldeído detectada no efluente reacional indica que este catalisador em particular tenha uma capacidade média de desidrogenação do etanol em acetaldeído, nesta temperatura reacional. Os valores de seletividade em etileno, formado a partir da desidratação do etanol sobre os sítios ácidos do suporte, são relativamente altos e atinge um máximo em $450^\circ C$. A produção de etileno, contudo, decresce e as seletividades em H_2 e CH_4 são favorecidas com o aumento da temperatura reacional. Isto pode ser resultado da reforma a vapor do etileno, devido ao excesso de vapor presente no meio. Os valores relativamente pequenos de seletividade em acetaldeído, o qual é formado pela desidrogenação do etanol sobre o catalisador $Ni/Al_2O_3\#550$, seguem um comportamento qualitativamente semelhante ao etileno e é completamente decomposto ou reformado com vapor em temperaturas elevadas. Aparentemente, esses são produtos intermediários do processo os quais sofrem reações subseqüentes nas temperaturas mais elevadas. Resultados semelhantes foram obtidos por Comas e colaboradores [49], promovendo o processo de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni/Al_2O_3 . O catalisador calcinado em $550^\circ C$ apresentou sempre maiores valores de seletividade aos produtos de reforma que o material análogo, nas respectivas temperaturas reacionais, evidenciando a atuação positiva da fase ativa metálica presente de forma mais latente nesse catalisador. Merece destaque o elevado valor de seletividade em H_2 proporcionado pelo catalisador $Ni/Al_2O_3\#550$ na temperatura reacional mais alta, 70,7%, através do favorecimento das reações de reforma a vapor do etanol e dos intermediários etileno e acetaldeído. Em todos os casos não foi detectada a presença de CO , que pode ser gerado a partir da decomposição do acetaldeído, sugerindo que os catalisadores esféricos sejam ativos para reação de shift. Apesar de não apresentarem desativação durante o período de reação, um acúmulo significativo de material carbonado era visualmente detectado ao final de cada teste. Houve realmente a formação de coque após os testes catalíticos e o coque formado foi caracterizado por espectroscopia Raman (não mostrada) que indicou somente a presença de carbono amorfo, sugerindo que o etileno presente no efluente reacional dos catalisadores seja o principal responsável pela deposição do carbono amorfo.

A partir dos resultados acima, é possível propor um esquema reacional para a reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores

esféricos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Acetaldeído e, principalmente etileno, são produtos intermediários formados a partir da desidrogenação e desidratação do etanol, respectivamente. Hidrogênio, metano e dióxido de carbono são produtos finais obtidos principalmente através das reformas a vapor do etanol (Equação 3), acetaldeído (Equação 50) e do etileno (Equação 49), as quais são favorecidas pelo excesso de água no sistema [117]. O esquema proposto está ilustrado na Figura 77.

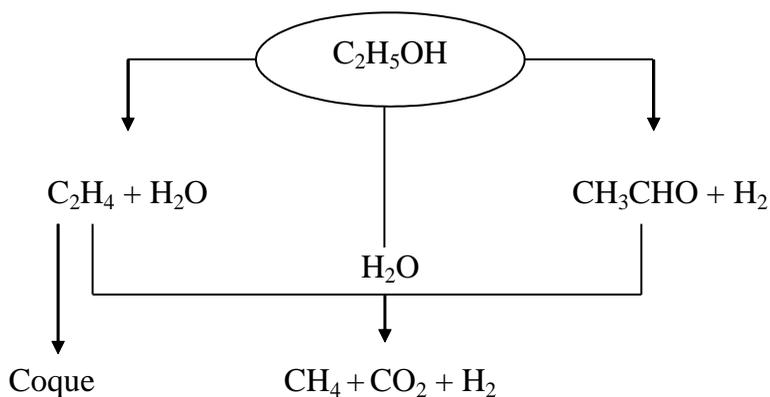


Figura 77. Ilustração do esquema reacional proposto para o processo de reforma a vapor do etanol promovido pelos catalisadores esféricos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.6 Catalisadores Ni/C preparados utilizando óleo de mamona

5.6.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

O novo paradigma de se preservar o meio ambiente e de se utilizar produtos naturais vem contribuindo para um maior interesse na utilização de materiais derivados da biomassa. Neste sentido, o material escolhido para ser utilizado como precursor de um novo catalisador foi o óleo de mamona. A planta ganhou espaço principalmente nas lavouras do Nordeste, tornando-se de grande importância para a economia da região. A extração do óleo, que tem o ácido ricinoléico como seu principal constituinte, é feita a partir da semente através de prensagem a frio ou a quente, ou extração por solvente. Os resultados preliminares obtidos mostram a obtenção, por intermédio de um processo químico simples, de um novo nanocompósito com potenciais propriedades catalíticas, mostrando a possibilidade de aumentar o valor agregado do óleo bruto de mamona usado como precursor do novo catalisador.

O material apresentou um valor de área superficial específica relativamente baixo, $55\text{m}^2/\text{g}$. Materiais a base de carbono, geralmente, apresentam elevados valores de superfície, contudo, neste caso, a alta quantidade de metal utilizada e o processo de tratamento térmico empregados, podem ter influenciado nesta propriedade textural final do material.

A difração de raios-X (Figura 78) foi utilizada para caracterização das fases existentes no material obtido.

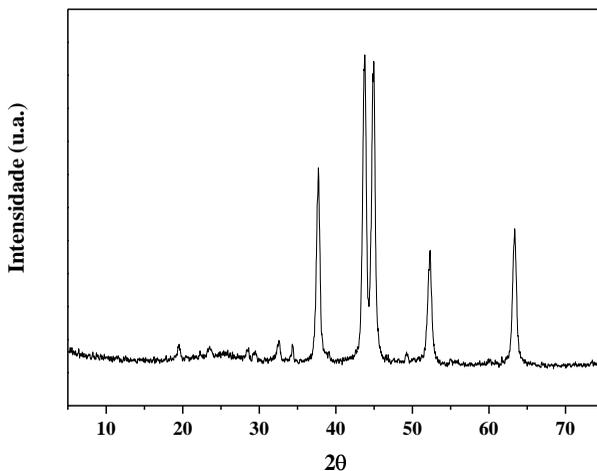


Figura 78. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/C preparado a partir do óleo de mamona.

Por intermédio dos padrões de difração de raios-X foi verificado a presença de óxido de níquel e níquel metálico. Nas amostras a base de carbono e níquel, os padrões referentes ao carbono deveriam ser observados na região angular entre 20 e 40°, contudo, a baixa intensidade da difração pode ser explicada pela interferência do pico do níquel cristalino. Os picos localizados nas posições angulares próximas de 37, 44, 64° são atribuídos a presença do óxido de níquel (NiO). Os picos de difração localizados em 45 e 53° referem-se ao níquel metálico com os números 111 e 200 dos índices identificando os planos cristalinos da fase metálica, respectivamente. A pirólise do material em atmosfera inerte pode promover a redução do sal de níquel, utilizado como precursor da fase metálica, resultando no aparecimento do níquel metálico [64].

O perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/C, após o processo de calcinação, está ilustrado na Figura 79.

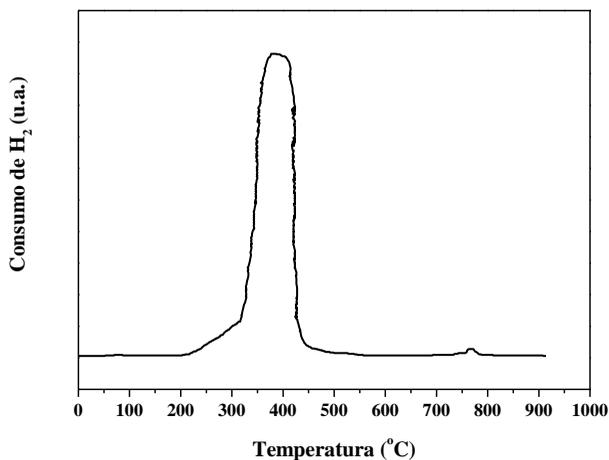


Figura 79. Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Ni/C preparado a partir do óleo de mamona.

A redução do metal através do consumo de H₂ inicia em 220°C e cessa em aproximadamente em 450°C, apresentando um único pico

com consumo máximo de H_2 em $390^\circ C$. Tal pico de consumo de H_2 pode ser atribuído a presença do NiO . O perfil é semelhante ao reportado por Rodriguez e colaboradores [119] para o NiO mássico, com um pico de consumo máximo de H_2 por volta de $425^\circ C$.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni/C (Figura 80), revelam que as partículas do metal apresentam-se inseridas na matriz de carbono amorfo. Apesar das análises de MET mostrarem partículas metálicas, as mesmas não oferecem uma distinção clara entre partículas de Ni e NiO , contudo, confirmam o caráter nanométrico das partículas do metal. A partícula metálica inserida na matriz carbonada pode ter o caráter nanométrico devido aos defeitos ocasionados pela presença do carbono amorfo no catalisador, lembrando que a amostra foi calcinada em atmosfera de nitrogênio e que a presença de carbono é bastante significativa. A presença do carbono leva a um afastamento das partículas metálicas atuando como barreiras físicas, podendo impedir ou dificultar o processo de sinterização das partículas metálicas.

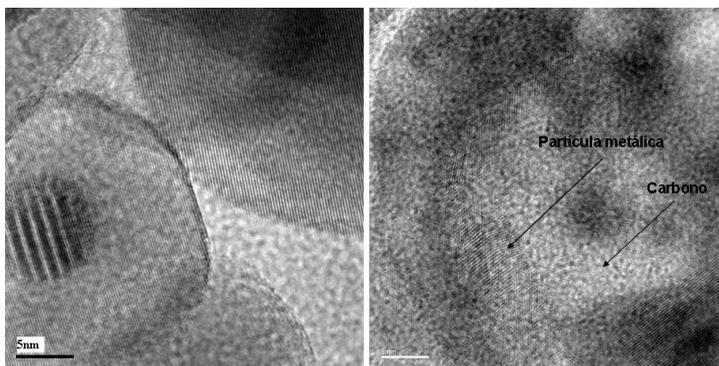


Figura 80. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni/C , após o processo de calcinação e antes dos ensaios catalíticos.

5.6.2 Testes catalíticos

O comportamento catalítico do material preparado foi avaliado no processo de reforma a vapor do etanol. O processo foi conduzido nas temperaturas de 400 , 500 e $600^\circ C$, com razão molar de alimentação H_2O/C_2H_5OH igual a 3 e fluxo total da mistura reacional de $30\text{cm}^3/\text{min}$.

Os dados reacionais foram coletados durante 5 horas de ensaio catalítico.

Na Figura 81 estão apresentados os valores de conversão do etanol e distribuição dos produtos reacionais, em função do tempo, na temperatura reacional de 400°C.

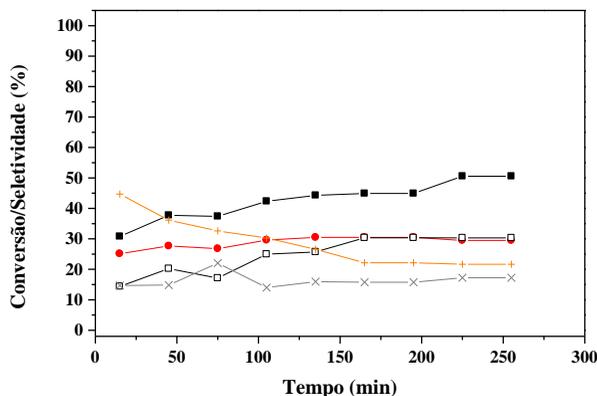


Figura 81. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 400°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

De acordo com os resultados, pode-se observar que a desidrogenação do etanol em acetaldeído e a decomposição do etanol em H₂, CO e CH₄ foram as reações promovidas. O acetaldeído intermediário presente no meio pode se decompor (Equação 16) ou reagir com a água (Equação 50) [40,49]. A primeira situação é a mais plausível, pois não foi detectada a presença de CO₂ no efluente reacional. Quando o processo foi conduzido nas temperaturas reacionais mais altas, 500 e 600°C (Figuras 82 e 83, respectivamente), um comportamento catalítico interessante pôde ser observado.

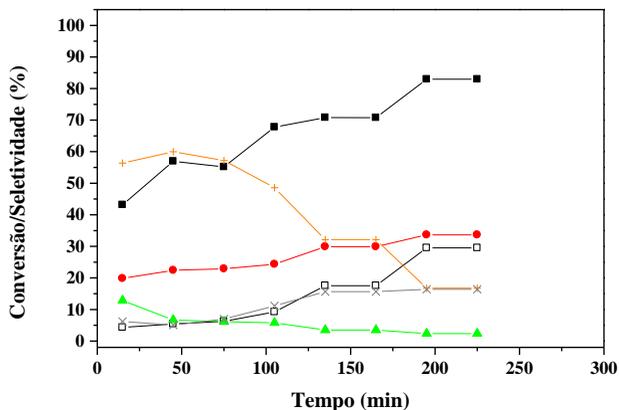


Figura 82. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 500°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

A conversão do etanol foi favorecida, principalmente com o decorrer do tempo de reação. Para o teste realizado em 600°C, a conversão do álcool foi de aproximadamente 80% no início, entretanto, a conversão total foi alcançada nos últimos 100 minutos de ensaio. O aumento da temperatura reacional provocou uma queda nos valores de seletividade em H₂, CO e CH₄ e um aumento na seletividade em acetaldeído, assim como o aparecimento de etileno no efluente reacional, no começo do processo.

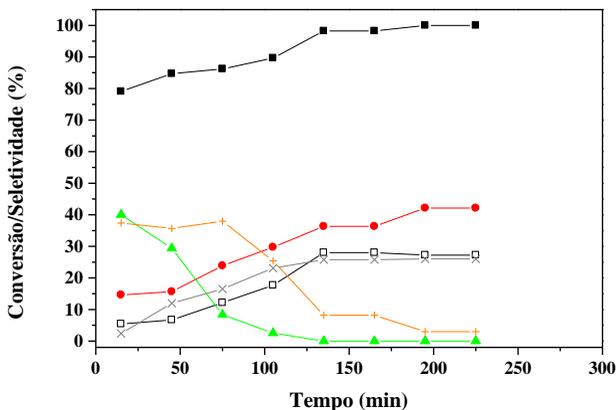


Figura 83. Valores de conversão do etanol e seletividade para os produtos reacionais na reforma a vapor do etanol, sobre o catalisador Ni/C, em função do tempo. Condições operacionais: temperatura = 600°C, fluxo = 30cm³/min, razão molar H₂O/C₂H₅OH = 3. Legendas: ■ = Conversão do C₂H₅OH; ● = Seletividade em H₂; ▲ = Seletividade em C₂H₄; + = Seletividade em CH₃CHO; □ = Seletividade em CH₄; × = Seletividade em CO.

A partir da análise dos produtos obtidos, pode ser observado que a desidrogenação do etanol, ao invés da decomposição, foi favorecida e a presença de C₂H₄ no efluente reacional indica que a desidratação do etanol aparece também como uma reação envolvida na etapa inicial do processo. Contudo, com o decorrer do tempo, os valores de seletividade em acetaldeído e etileno decrescem enquanto que os valores de seletividade em H₂, CO e CH₄ aumentam consideravelmente, indicando que nesta etapa, as reações de desidrogenação e desidratação do etanol não estão sendo favorecidas, mas sim a reação de decomposição do etanol (Equação 21). A decomposição do acetaldeído (Equação 16) e a decomposição do etileno (Equação 43), podem também estar ocorrendo, na medida em que se observa um aumento das seletividades em H₂ e CH₄, com a seletividade em CO permanecendo praticamente inalterada, sobretudo quando o processo foi conduzido em 500°C. O aumento da atividade catalítica ao longo da reação pode ser observado em alguns processos, sendo atribuída a diversas causas tais como a capacidade de adsorção de espécies gasosas sobre o metal,

variação da morfologia do catalisador e exposição à atmosfera reacional. Portanto, processos que envolvem produção de hidrogênio, na medida em que o hidrogênio gerado durante o processo pode reduzir a espécie ativa metálica, podem manter ou aumentar o nível de atividade catalítica [120,121]. Nesse caso, com o catalisador estando mais ativo, o sítio metálico atua na quebra das ligações interatômicas na decomposição da molécula do etanol para produzir H_2 , CH_4 e CO . Segundo Gates e colaboradores [122], a seqüência de quebras das ligações interatômicas na molécula do etanol e o mecanismo da reação sobre a superfície do níquel metálico ocorrem conforme ilustrado nas Figuras 84 e 85, respectivamente.

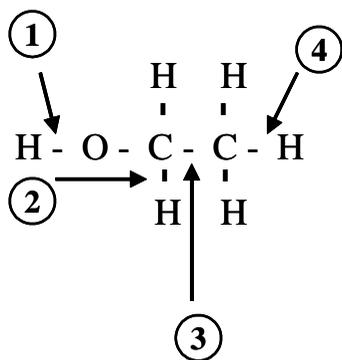


Figura 84. Seqüência de quebras das ligações interatômicas na molécula do etanol sobre superfície metálica de níquel (111).

Os autores também observaram a presença de acetaldeído no meio reacional, proveniente da desidrogenação do etanol.

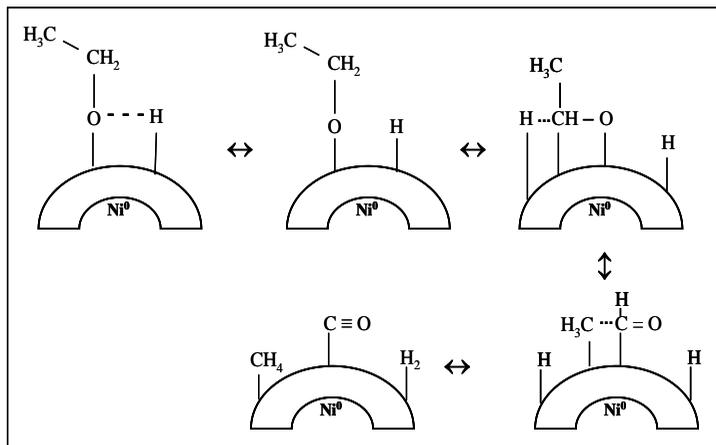


Figura 85. Mecanismo de decomposição da molécula do etanol sobre superfície metálica de níquel (111).

Na reação de reforma a vapor do etanol, pode ser obtido hidrogênio como principal produto, porém pode haver uma elevada deposição de carbono, subproduto, na superfície do catalisador. As estruturas carbonadas formadas por reações na fase gasosa podem passar por uma etapa de difusão, seguida de uma precipitação sobre a superfície dos catalisadores metálicos. Durante a reação, as moléculas do reagente, contendo átomos de carbono, são inicialmente adsorvidas e decompostas na superfície metálica das partículas do catalisador, resultando na formação de espécies de carbono quimissorvidas. As espécies de carbono se dissolvem e se difundem através da partícula metálica. A desativação ocorre quando a velocidade de difusão do carbono pela partícula metálica é menor do que a formação de carbono na superfície dos sítios metálicos. Sob essas circunstâncias, o carbono é depositado na superfície do catalisador e eventualmente encapsula a partícula metálica causando a perda da atividade catalítica [64,123]. Contudo, de acordo com os resultados de MET do catalisador Ni/C após os testes catalíticos (Figura 86), ao contrário, o catalisador não está propenso a deposição de carbono venenoso (carbono de recobrimento). As imagens de MET dos catalisadores após os testes mostram a formação de filamentos de carbono. Resultados semelhantes foram reportados por Alberton e colaboradores [124], onde foi verificado que determinadas formas de carbono depositado podem melhorar o desempenho do catalisador. Os resultados indicaram que a formação de filamentos de carbono resultou em uma maior atividade e menor desativação do catalisador a base de Ni/Al₂O₃ frente ao processo de reforma a vapor do etanol.

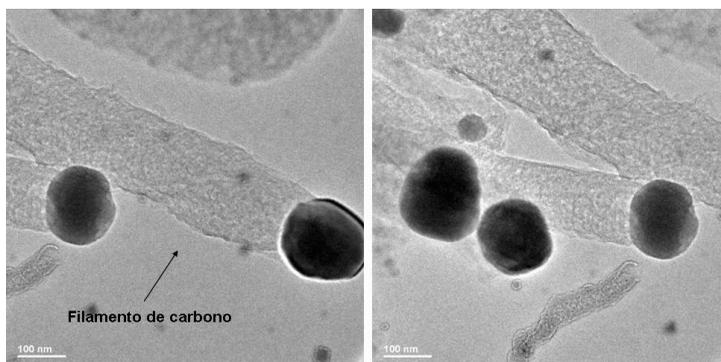


Figura 86. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni/C, após o processo de reforma a vapor do etanol em 500°C, razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 3 e fluxo total da mistura reacional de $30\text{cm}^3/\text{min}$.

É interessante notar, que enquanto a pesquisa em catálise heterogênea é comumente dirigida para a prevenção da formação de depósitos de carbono (coque) na superfície do catalisador, tal característica indesejável durante um processo catalítico pode ser aproveitada para obtenção de material carbonado de elevado valor comercial. Este carbono pode ser depositado de maneira bastante ordenada formando os nanotubos de carbono, descobertos primeiramente por Iijima [125], transformando-se em um subproduto extremamente valioso, devido as suas propriedades muito peculiares e diversas possibilidades de aplicação em diferentes ramos tecnológicos [123]. De acordo com o mecanismo reacional geral proposto para a formação catalítica dos nanotubos, o reagente fonte de carbono é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos. Estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação na medida em que o carbono não se acumula sobre ela. Há, porém, a possibilidade do fechamento do tubo de carbono sobre a partícula metálica, encapsulando-a, provocando a perda da atividade do sítio catalítico [123,124]. Portanto, o aumento da atividade com o tempo observado

para o catalisador Ni/C poderia também estar relacionado ao mecanismo que guia para a formação do carbono filamentar, que destaca a partícula do metal junto, provavelmente, com partículas do suporte carbonado, como pôde ser verificado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador após o teste catalítico.

Capítulo 6

6. Conclusões

Neste trabalho foi apresentado o desenvolvimento de novos materiais com potenciais propriedades catalíticas para aplicação no processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. Os resultados obtidos através das caracterizações físico-químicas e dos ensaios catalíticos mostraram que as metodologias adotadas para a preparação dos catalisadores proporcionaram a obtenção de materiais com interessantes propriedades texturais e catalíticas. Os catalisadores se mostraram ativos frente ao processo de reforma a vapor do etanol. A seletividade catalítica variou em função da natureza e da rota de preparação do material catalítico utilizada. As variáveis envolvidas na preparação dos materiais influenciaram as propriedades texturais finais e o comportamento dos catalisadores. Os métodos alternativos de preparo empregados geraram materiais com melhores propriedades texturais, tais como área superficial específica, volume de poros e dispersão metálica, que os materiais análogos obtidos através do método de impregnação úmida do suporte comercial, refletindo nos respectivos desempenhos catalíticos. As etapas reacionais durante o processo de reforma catalítica a vapor do etanol foram mais ou menos favorecidas de acordo com a natureza do catalisador e as diferentes condições operacionais empregadas.

Para as amostras de SnO_2 obtidas pelo método dos precursores poliméricos, o emprego dos dopantes (Y e Ce) propiciou a obtenção de partículas de tamanho reduzido, maior área superficial e um acréscimo na capacidade de conversão do etanol. A basicidade dos materiais foi influenciada pela adição dos dopantes e pela temperatura de tratamento térmico, confirmado pelos valores das medidas de adsorção química de CO_2 , notadamente para as amostras dopadas com as terras raras. O aumento da temperatura de calcinação propiciou a formação da solução sólida de $\text{Sn}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, para as amostras dopadas com ítrio, com modificação importante destes materiais frente ao desempenho catalítico, no tocante a formação do etileno. Participa deste comportamento o CeO_2 , segregado na superfície da amostra dopada com cério, não refletindo no decréscimo dos valores de seletividade em etileno. Vale mencionar a forte tendência desses catalisadores em promover as reações de desidratação e desidrogenação do etanol, levando a um baixo rendimento nos produtos de reforma (H_2 e compostos C1) e um alto rendimento nos produtos intermediários etileno e acetaldeído, devido, provavelmente, a ausência da fase ativa metálica em tais catalisadores.

Dentro do conjunto de catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida do suporte comercial, Ni/SiO₂ se mostrou como o mais ativo e seletivo para formação do hidrogênio, favorecendo as reações de decomposição e reforma do etanol. A elevada área superficial apresentada pelo catalisador sugere uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação. Por outro lado, os catalisadores suportados em Al₂O₃, foram os de menor tendência para formação de hidrogênio, favorecendo a produção de etileno através da desidratação do etanol, devido a ação principal do suporte. O teor metálico pareceu não influenciar significativamente o comportamento do catalisador Ni/Al₂O₃ frente ao processo. Contudo, a adição do potássio na matriz Ni/Al₂O₃ minimizou a ação do suporte, através do abrandamento de suas características ácidas, inibiu a desidratação do etanol favorecendo a desidrogenação e as reações de reforma e decomposição, as quais produziram maiores quantidades de H₂, CO₂, CO e CH₄.

O método dos precursores poliméricos possibilitou a obtenção de catalisadores com valores superiores de área superficial específica, comparativamente aos materiais análogos obtidos por impregnação úmida do suporte comercial, notadamente Ni/MgO, que apresentou uma área de superfície aproximadamente seis vezes maior, proporcionando valores de conversão do etanol mais altos. Porém, este catalisador apresentou um comportamento distinto do material análogo obtido por impregnação úmida em termos de seletividade, somente no ensaio conduzido na menor temperatura reacional, onde foi observada a presença de acetaldeído, não produzido sobre a superfície do catalisador comercial. Ni/Al₂O₃ se mostrou mais seletivo para formação do hidrogênio, através do favorecimento das reações de reforma do etanol e dos intermediários acetaldeído e etileno, sugerindo uma maior atuação do metal, provavelmente mais acessível neste catalisador. A produção de etileno permaneceu ainda consideravelmente elevada, contudo, menor que a quantidade produzida pelo catalisador comercial.

A metodologia de preparo desenvolvida dos catalisadores esféricos de Ni/Al₂O₃ proporcionou a obtenção de materiais com propriedades importantes para aplicações na reforma a vapor do etanol para produção de H₂, contribuindo significativamente nas propriedades finais observadas, tais como os elevados valores de área superficial, volume e distribuição de diâmetros de poros. As esferas obtidas se mostraram ativas e estáveis frente à reação. A seletividade para os produtos reacionais dependeu da natureza do catalisador, em função da temperatura de calcinação, e da temperatura reacional. O catalisador calcinado em 550°C, na temperatura reacional mais alta, alcançou uma

maior produção de hidrogênio, em virtude da ação mais efetiva da fase ativa metálica, a qual está mais evidente nesse catalisador. Os resultados dos ensaios catalíticos mostram que os catalisadores proporcionaram a produção de uma mistura reacional rica em H_2 . Os resultados sugerem que o etileno e o acetaldeído, este último em menores quantidades, sejam produtos intermediários formados a partir da desidratação e desidrogenação do etanol, respectivamente, e sejam convertidos em CH_4 , CO_2 , H_2 através da reforma a vapor, favorecida pelo excesso de água no sistema. Merece destaque o fato de que em todos os casos não foi detectada a presença de CO , sugerindo que os catalisadores sejam efetivos para promover a reação de shift e possam ser considerados como bons candidatos para aplicações em células combustíveis.

A metodologia utilizada para obtenção dos catalisadores Ni/CeO_2 propiciou a produção de materiais com valores maiores de superfície, porosidade e dispersão da fase ativa, comparativamente ao material análogo obtido pelo método de impregnação úmida do suporte comercial. Os catalisadores produzidos se mostraram bastante ativos frente ao processo de reforma, gerando uma corrente gasosa rica em hidrogênio. É interessante notar que etileno e acetaldeído foram os únicos produtos indesejáveis formados durante o processo de reforma a vapor do etanol sobre o catalisador comercial. Além disso, tal catalisador foi o único a apresentar o etileno no conjunto de produtos reacionais. Embora o catalisador comercial tenha alcançado elevados valores de seletividade em H_2 , talvez a maior fraqueza deste catalisador seja sua área superficial específica muito baixa, conseqüentemente, uma menor tendência para a reforma a vapor do etanol foi observada sobre este catalisador.

Os resultados preliminares obtidos mostraram a obtenção, por intermédio de um processo químico simples, de um novo material com potenciais propriedades catalíticas, mostrando a possibilidade de aumentar o valor agregado do óleo bruto de mamona usado como precursor do novo catalisador a base de níquel suportado em carbono. Um comportamento interessante foi observado para este catalisador, onde a conversão do etanol foi favorecida ao longo do tempo de reação, na medida em que os produtos indesejáveis, etileno e acetaldeído, foram desfavorecidos em relação aos produtos de reforma, H_2 , CH_4 e CO . De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão após os testes catalíticos, o catalisador não esteve propenso a deposição de carbono venenoso. As imagens dos catalisadores após os testes mostraram a formação de filamentos de carbono, indicando que a

formação de filamentos de carbono resultou em uma maior atividade com menor desativação do catalisador.

Finalmente queremos salientiar que desenvolvemos materiais potencialmente eficientes para produção de hidrogênio via reação de reforma a vapor do etanol, que podem, acreditamos, ser estendidos a outros sistemas similares.

7. Referências

- [1] da Silva, E. P.; Camargo, J. C.; Sordi, A.; Santos, A. M. R. *Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento*. **MultiCiência**, v.1, 1, 2003.
- [2] Mídia eletrônica: United Nations, disponível em: <http://www.un.org>.
- [3] Mídia eletrônica: Intergovernmental Panel on Climate Change, disponível em: <http://www.ipcc.ch>.
- [4] Mídia eletrônica: Ministério da Ciência e Tecnologia, disponível em: <http://www.mct.gov.br>.
- [5] Markevich, M.; Sonnemann, G. W.; Castells, F.; Montané, D. *Life cycle inventory analysis of hydrogen production by the steam-reforming process: comparison between vegetable oils and fossil fuels as feedstock*. **Green Chemistry**, v.4, 414, 2002.
- [6] Demirbas, A. *Progress and recent trends in biofuels*. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.33, 1, 2007.
- [7] Levin, D. B.; Pitt, L.; Love, M. *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, 173, 2004.
- [8] de Bruijn, F. *The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications*. **Green Chemistry**, v.7, 132, 2005.
- [9] Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. *Tecnologia de células a combustível*. **Química Nova**, v.23, 538, 2000.
- [10] Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. *Fuel cells, an alternative to standard sources of energy*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, 297, 2002.
- [11] Ghenciu, A. F. *Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems*. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.6, 389, 2002.
- [12] Rostrup-Nielsen, J. R.; Rostrup-Nielsen, T. *Large-scale hydrogen production*. **CATTECH**, v.6, 150, 2002.
- [13] Armor, J. N. *The multiple roles for catalysis in the production of H₂*. **Applied Catalysis A: General**, v.176, 159, 1999.
- [14] Armor, J. N. *Catalysis and the hydrogen economy*. **Catalysis Letters**, v.101, 131, 2005.
- [15] Rostrup-Nielsen, T. *Manufacture of hydrogen*. **Catalysis Today**, v.106, 293, 2005.
- [16] Rosen, M. A.; Scott, D. S. *Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.23, 653, 1998.

- [17] Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Norskov, J. K. *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. **Advances in Catalysis**, v.47, 65, 2002.
- [18] Poirier, M. G.; Sapundzhiev, C. *Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.22, 429, 1997.
- [19] Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Corbella, B. M.; Palacios, J. M. *Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.30, 1555, 2005.
- [20] Manzini, F. *Inserting renewable fuels and technologies for transport in México City metropolitan area*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, 327, 2006.
- [21] Joensen, F.; Rostrup-Nielsen, J. R. *Conversions of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*. **Journal of Power Sources**, v.105, 195, 2002.
- [22] Brown, L. F. *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.26, 381, 2001.
- [23] Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review*. **Energy & Fuels**, v.19, 2098, 2005.
- [24] Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E. *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*. **Chemical Engineering Journal**, v.117, 39, 2006.
- [25] Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.32, 3238, 2007.
- [26] Portela, L.; Schmal, M.; Noronha, F. B. *Produção de hidrogênio a partir do etanol: análise termodinâmica das diferentes rotas reacionais*. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul**, Foz do Iguaçu – PR, v.1, 357, 2005.
- [27] Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. *Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 1: the reaction network*. **Applied Catalysis A: General**, v.179, 21, 1999.
- [28] Peppley, B. A.; Amphlett, J. C.; Kearns, L. M.; Mann, R. F. *Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2: a comparative kinetic model*. **Applied Catalysis A: General**, v.179, 31, 1999.

- [29] de Wild, P. J.; Verhaak, M. J. F. M. *Catalytic production of hydrogen from methanol*. **Catalysis Today**, v.60, 3, 2000.
- [30] Lwin, Y.; Daud, W. R. W.; Mohamad, A. B.; Yaakob, Z. *Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.25, 47, 2000.
- [31] Ioannides, T. *Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications*. **Journal of Power Sources**, v.92, 17, 2001.
- [32] Vasudeva, K.; Mitra, N.; Umasankar, P.; Dhingra, S. C. *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.21, 13, 1996.
- [33] Fishtik, I.; Alexander, A.; Datta, R.; Geana, D. *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.25, 31, 2000.
- [34] Mas, V.; Kipreos, R.; Amadeo, N.; Laborde, M. *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, 21, 2006.
- [35] Cavallaro, S.; Freni, S. *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.21, 465, 1996.
- [36] Garcia, E. Y.; Laborde, M. A. *Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.16, 307, 1991.
- [37] Roh, H. S.; Wang, Y.; King, D. L.; Platon, A.; Chin, Y. H. *Low temperature and H₂ selective catalysts for ethanol steam reforming*. **Catalysis Letters**, v.108, 15, 2006.
- [38] Kugai, J.; Velu, S.; Song, C. *Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production*. **Catalysis Letters**, v.101, 255, 2005.
- [39] Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. *Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.66, 29, 2006.
- [40] Cavallaro, S. *Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts*. **Energy & Fuels**, v.14, 1195, 2000.
- [41] Santos, R. K. S.; Batista, M. S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. *Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor do etanol*. **Química Nova**, v.28, 587, 2005.
- [42] Llorca, J.; de la Piscina, P. R.; Sales, J.; Homs, N. *Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts*. **Chemical Communications**, 641, 2001.

- [43] Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M. *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni.* **International Journal of Hydrogen Energy**, v.26, 665, 2001.
- [44] Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M. *Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts.* **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, 67, 2004.
- [45] Galvita, V. V.; Semin, G. L.; Belyaev, V. D.; Semikolenov, V. A.; Tsiakaras, P.; Sobyenin, V. A. *Synthesis gas production by steam reforming of ethanol.* **Applied Catalysis A: General**, v.220, 123, 2001.
- [46] Frusteri, F., Freni, S.; Spadaro, L.; Chiodo, V.; Bonura, G.; Donato, S.; Cavallaro, S. *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts.* **Catalysis Communications**, v.5, 611, 2004.
- [47] Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S. *Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol.* **Catalysis Letters**, v.48, 223, 1997.
- [48] Homs, N.; Llorca, J.; de la Piscina, P. R. *Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts.* **Catalysis Today**, v.116, 361, 2006.
- [49] Comas, J.; Mariño, F.; Laborde, M.; Amadeo, N. *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst.* **Chemical Engineering Journal**, v.98, 61, 2004.
- [50] Dolgykh, L.; Stolyarchuk, I.; Deynega, I.; Strizhak, P. *The use of industrial dehydrogenation catalysts for hydrogen production from bioethanol.* **International Journal of Hydrogen Energy**, v.31, 1607, 2006.
- [51] Zhang, B.; Tang, X.; Li, Y.; Cai, W.; Xu, Y.; Shen, W. *Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts.* **Catalysis Communications**, v.7, 367, 2006.
- [52] Casanovas, A.; Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J. L. G.; de la Piscina, P. R. *Ethanol reforming processes over ZnO-supported palladium catalysts: effect of alloy formation.* **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.250, 44, 2006.
- [53] Klouz, V.; Fierro, V.; Denton, P.; Katz, H.; Lisse, J. P.; Bouvot-Mauduit, S.; Mirodatos, C. *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization.* **Journal of Power Sources**, v.105, 26, 2002.

- [54] Nishiguchi, T.; Matsumoto, T.; Kanai, H.; Utani, K.; Matsumura, Y.; Shen, W. J.; Imamura, S. *Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone*. **Applied Catalysis A: General**, v.279, 273, 2005.
- [55] Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*. **Catalysis Today**, v.75, 145, 2002.
- [56] Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Fierro, J. L. G.; de la Piscina, P. R. *Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*. **Journal of Catalysis**, v.222, 470, 2004.
- [57] Barroso, M. N.; Gomez, M. F.; Arrúa, L. A.; Abello, M. C. *Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v.304, 116, 2006.
- [58] Kaddouri, A.; Mazzocchia, C. *A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming*. **Catalysis Communications**, v.5, 339, 2004.
- [59] Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. *Catalytic steam reforming of methane, methanol and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC*. **Journal of Power Sources**, v.163, 943, 2007.
- [60] Ichikuni, N.; Shirai, M.; Iwasawa, Y. *Surface structures and catalytic properties of supported niobium oxides*. **Catalysis Today**, v.28, 49, 1996.
- [61] Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo, Editora Moderna, 1981.
- [62] Satterfield, C. N. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. New York, McGraw-Hill, Inc., 1991.
- [63] Gates, B. C. *Catalytic Chemistry*. Singapore, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [64] Valentini, A. Tese de Doutorado, 2004. *Reforma catalítica do metano com dióxido de carbono sobre catalisadores metálicos suportados e catalisadores nanoparticulados a base de Ni*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- [65] Carreño, N. L. V. Tese de Doutorado, 2003. *Obtenção de nanocompósitos metal-cerâmicos usando precursores poliméricos híbridos*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [66] Maskrot, H.; Leconte, Y.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C.; Guelou, E.; Pinard, L.; Valange, S.; Barrault, J.; Gervais, M. *Synthesis of*

nanostructured catalysts by laser pyrolysis. Catalysis Today, v.116, 6, 2006.

[67] Weber, I. T. Tese de Doutorado, 2003. *Estudo da influência de dopantes na morfologia e propriedades catalíticas de SnO₂ nanométrico*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

[68] Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R. *Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de cristais e nanofitas. Química Nova*, v.26, 855, 2003.

[69] Carreño, N. L. V.; Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H. *The influence of cation segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO₂. Sensors and Actuators B: Chemical*, v.86, 185, 2002.

[70] Weber, I. T.; Maciel, A. P.; Lisboa-Filho, P. N.; Paiva-Santos, C. O.; Schreiner, W. H.; Maniette, Y.; Leite, E. R.; Longo, E. *Effects of synthesis and processing on supersaturated rare earth-doped nanometric SnO₂ powders. Nanoletters*, v.2, 969, 2002.

[71] Lemcoff, N. O.; Sing, K. S. W. *Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas. Journal of Colloid and Interface Science*, v.61, 227, 1977.

[72] Carreño, N. L. V.; Fajardo, H. V.; Valentini, A.; Maciel, A. P.; Pontes, F. M.; Probst, L. F. D.; Leite, E. R.; Longo, E. *Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.207, 89, 2004.

[73] Jinkawa, T.; Sakai, G.; Tamaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.155, 193, 2000.

[74] Weber, I. T.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Longo, E.; Leite, E. R. *Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems. Sensors and Actuators B: Chemical*, v.97, 31, 2004.

[75] Lu, F.; Liu, Y.; Dong, M.; Wang, X. *Nanosized tin oxide as the novel material with simultaneous detection towards CO, H₂ and CH₄. Sensors and Actuators B: Chemical*, v.66, 225, 2000.

[76] Sheng, P. Y.; Bowmaker, G. A.; Idriss, H. *The Reactions of Ethanol over Au/CeO₂. Applied Catalysis A: General*, v.261, 171, 2004.

- [77] Yee, A.; Morrison, S. J.; Idriss, H. *The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂.* **Catalysis Today**, v.63, 327, 2000.
- [78] Idriss, H. *Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts.* **Platinum Metals Review**, v.48, 105, 2004.
- [79] Vos, B.; Poels, E.; Bliiek, A. *Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles.* **Journal of Catalysis**, v.198, 77, 2000.
- [80] Lu, Y.; Xue, J.; Yu, C.; Liu, Y.; Shen, S. *Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst.* **Applied Catalysis A: General**, v.174, 121, 1998.
- [81] Lee, J. H.; Lee, E. G.; Joo, O. S.; Jung, K. D. *Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane.* **Applied Catalysis A: General**, v.269, 1, 2004.
- [82] Pompeo, F.; Nichio, N. N.; González, M. G.; Montes, M. *Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming.* **Catalysis Today**, v.107-108, 856, 2005.
- [83] Józwiak, W. K.; Nowosielska, M.; Rynkowski, J. *Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal. I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts.* **Applied Catalysis A: General**, v.280, 233, 2005.
- [84] Furusawa, T.; Tsutsumi, A. *Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification.* **Applied Catalysis A: General**, v.278, 207, 2005.
- [85] Wang, T.; Chang, J.; Cui, X.; Zhang, Q.; Fu, Y. *Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel-magnesium solid solution catalysts.* **Fuel Processing Technology**, v.87, 421, 2006.
- [86] Valentini, A.; Probst, L. F. D.; Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Longo, E.; Schreiner, W. H.; Lisboa-Filho, P. N. *Estudo microestrutural do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ - Efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono.* **Química Nova**, v.26, 648, 2003.
- [87] Visconti, C. G.; Lietti, L.; Forzatti, P.; Zennaro, R. *Fischer-Tropsch synthesis on sulphur poisoned Co/Al₂O₃ catalyst.* **Applied Catalysis A: General**, v.330, 49, 2007.
- [88] Profeti, L. P. R.; Ticianelli, E. A.; Assaf, E. M. *Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of*

addition of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources, v.175, 482, 2008.

[89] Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D.; Lisboa-Filho, P. N.; Schreiner, W. H.; Leite, E. R.; Longo, E. *Role of vanadium in Ni/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis A: General*, v.255, 211, 2003.

[90] Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Tomiyama, S. *CO₂-reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst prepared by homogeneous precipitation in sol-gel-derived silica gel. Applied Catalysis A: General*, v.286, 142, 2005.

[91] Takahashi, R.; Sato, S.; Tomiyama, S.; Ohashi, T.; Nakamura, N. *Pore structure control in Ni/SiO₂ catalysts with both macropores and mesopores. Microporous and Mesoporous Materials*, v.98, 107, 2007.

[92] Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T.; Suzuki, M.; Ichikuni, N. *Ni/SiO₂ prepared by sol-gel process using citric acid. Microporous and Mesoporous Materials*, v.66, 197, 2003.

[93] Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D.; Leite, E. R.; Longo, E. *Synthesis of Ni nanoparticles in microporous and mesoporous Al and Mg oxides. Microporous and Mesoporous Materials*, v.68, 151, 2004.

[94] Chary, K. V. R.; Rao, P. V. R.; Vishwanathan, V. *Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction. Catalysis Communications*, v.7, 974, 2006.

[95] Roggenbuck, J.; Schäfer, H.; Tsoncheva, T.; Minchev, C.; Hanss, J.; Tiemann, M. *Mesoporous CeO₂: Synthesis by nanocasting, characterisation and catalytic properties. Microporous and Mesoporous Materials*, v.101, 335, 2007.

[96] Xu, S.; Yan, X.; Wang, X. *Catalytic performances of NiO-CeO₂ for the reforming of methane with CO₂ and O₂. Fuel*, v.85, 2243, 2006.

[97] Pei, G.; Xia, C.; Cao, S.; Zhang, J.; Wu, F.; Xu, J. *Synthesis and magnetic properties of Ni-doped zinc oxide powders. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.302, 340, 2006.

[98] Cong, C. J.; Hong, J. H.; Liu, Q. Y.; Liao, L.; Zhang, K. L. *Synthesis, structure and ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. Solid State Communications*, v.138, 511, 2006.

[99] Jongsomjit, B.; Panpranot, J.; Goodwin Jr., J. G. *Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. Journal of Catalysis*, v.204, 98, 2001.

- [100] Freni, S.; Cavallaro, S.; Mondello, N.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*. **Journal of Power Sources**, v.108, 53, 2002.
- [101] Liguras, D. K.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.43, 345, 2003.
- [102] Takezawa, N.; Hanamaki, C.; Kobayashi, H. *The mechanism of dehydrogenation of ethanol on magnesium oxide*. **Journal of Catalysis**, v.38, 101, 1975.
- [103] Aupretre, F.; Descorme, C.; Duprez, D.; Casanave, D.; Uzio, D. *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. **Journal of Catalysis**, v.233, 464, 2005.
- [104] DeCanio, E. C.; Nero, V. P.; Bruno, J. W. *Identification of alcohol adsorption sites on γ -alumina*. **Journal of Catalysis**, v.135, 444, 1992.
- [105] Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions*. **Journal of Catalysis**, v.215, 220, 2003.
- [106] Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. *Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides*. **Journal of Catalysis**, v.178, 499, 1998.
- [107] Dewaele, O.; Froment, G. F. *TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃*. **Journal of Catalysis**, v.184, 499, 1999.
- [108] Requies, J.; Cabrero, M. A.; Barrio, V. L.; Güemez, M. B.; Cambra, J. F.; Arias, P. L.; Pérez-Alonso, F. J.; Ojeda, M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v.289, 214, 2005.
- [109] Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E. *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*. **Journal of Catalysis**, v.225, 439, 2004.
- [110] Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Probst, L. F. D.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Leite, E. R.; Longo, E. *Ni:CeO₂ nanocomposite catalysts prepared by polymeric precursor method*. **Applied Catalysis A: General**, v.310, 174, 2006.
- [111] Shyu, J. Z.; Weber, W. H.; Gandhi, H. S. *Surface characterization of alumina-supported ceria*. **The Journal of Physical Chemistry**, v.92, 4964, 1988.
- [112] Bernal, S.; Calvino, J. J.; Cauqui, M. A.; Gatica, J. M.; Cartes, C. L.; Omil, J. A. P.; Pintado, J. M. *Some contributions of electron*

microscopy to the characterization of the strong metal–support interaction effect. Catalysis Today, v.77, 385, 2003.

[113] Yee, A.; Morrison, S. J.; Idriss, H. *A study of ethanol reactions over Pt/CeO₂ by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: Evidence of benzene formation. Journal of Catalysis*, v.191, 30, 2000.

[114] Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D.; Carreño, N. L. V.; Garcia, I. T. S.; Valentini, A. *Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ni/CeO₂ nanocomposite catalysts. Catalysis Letters*, v.119, 228, 2007.

[115] Valentini, A.; Laranjeira, M. C. M.; Fiori, S.; de Fávère, V. T.; Klug, M. *Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - álcool polivinílico. Química Nova*, v.23, 12, 2000.

[116] Molvinger, K.; Quignard, F.; Brunel, D.; Boissière, M.; Devoisselle, J. M. *Porous chitosan-silica hybrid microspheres as a potential catalyst. Chemistry of Materials*, v.16, 3367, 2004.

[117] Fajardo, H. V.; Probst, L. F. D. *Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. Applied Catalysis A: General*, v.306, 134, 2006.

[118] Fajardo, H. V.; Martins, A. O.; de Almeida, R. M.; Noda, L. K.; Probst, L. F. D.; Carreño, N. L. V.; Valentini, A. *Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane. Materials Letters*, v.59, 3963, 2005.

[119] Rodriguez, J. A.; Hanson, J. C.; Frenkel, A. I.; Kim, J. Y.; Perez, M. *Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: Role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. Journal of the American Chemical Society*, v.124, 346, 2002.

[120] da Rocha, M. G. C.; Frety, R.; Lanteri, P. *A combustão catalítica do metano: estudo estatístico do efeito das variáveis de preparação e pré-tratamento de catalisadores de paládio suportado sobre a atividade catalítica. Química Nova*, v.24, 167, 2001.

[121] Zhao, J.; Ma, H.; Chen, J. *Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co-B as catalysts. International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, 4711, 2007.

[122] Gates, S. M.; Russel Jr., J. N.; Yates Jr., J. T. *Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111). Surface Science*, v.171, 111, 1986.

[123] Herbst, M. H.; Macedo, M. I. F.; Rocco, A. M. *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. **Química Nova**, v.27, 986, 2004.

[124] Alberton, A. L.; Souza, M. M. V. M.; Schmal, M. *Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts*. **Catalysis Today**, v.123, 257, 2007.

[125] Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Nature**, v.347, 354, 1990.