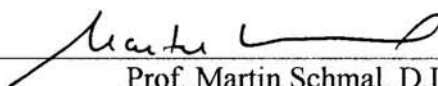


CATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

Carlos Eduardo Moreira Guarido

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

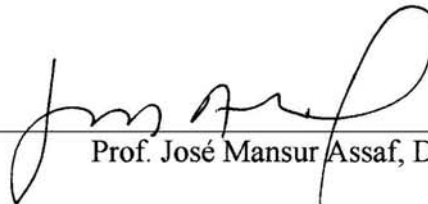
Aprovada por:



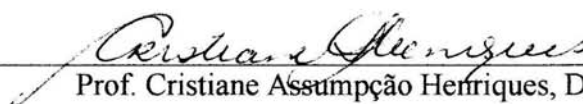
Prof. Martin Schmal, D.Ing.



Prof. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.



Prof. José Mansur Assaf, D.Sc.



Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.



Dra. Deborah Vargas César, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2007

GUARIDO, CARLOS EDUARDO
MOREIRA

Catalisadores para a Geração de Hidrogênio
a partir do Etanol [Rio de Janeiro] 2007

XVII, 191 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Reforma a Vapor e Oxidação Parcial
2. Catalisadores de cobre/nióbia

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus amados pais e ao meu querido
irmão César (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, prof. Martin Schmal e a prof. Mariana Souza, pelas valiosas sugestões e discussões, apoio, atenção e orientação.

Aos técnicos do laboratório do NUCAT, em especial ao Célio, “Macarrão”, Antônio Roberto e Ayr pelo esforço incansável na construção e ajuste da unidade.

Ao pessoal do I-2000: Leila, Ricardo, Carlos André, Soninha, Daniele e Bruno, obrigado pela dedicação, paciência e realização das análises.

Algumas pessoas foram importantíssimas na realização deste trabalho, em especial destaque a Deborah por sua incansável paciência, realização das análises, discussão dos resultados e apoio.

A Ruth por sua amizade, valiosos ensinamentos, apoio, carinho e dedicação.

A Marcos Anacleto, por horas de discussão, análises e prontidão.

A Dora e Isabela pelo apoio, amizade e sugestões.

Ao André Luís pelas discussões, sugestões e prontidão.

A Carlos Darlan por seu apoio e amizade.

Ao Evandro por sua alegria, paciência, prontidão e compreensão por muitos momentos em que passei.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

Carlos Eduardo Moreira Guarido

Abril/2007

Orientadores: Martin Schmal

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo o estudo dos catalisadores 14% Ni/Al₂O₃, 14% Ni/ZrO₂, 1% Pt/Al₂O₃, 1% Pt/ZrO₂ e 15% Cu/Nb₂O₅, que foram preparados, caracterizados e avaliados na reforma a vapor e oxidação parcial do etanol. A análise por dessorção a temperatura programada (TPD) mostrou que os catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentaram considerável formação de eteno em função da acidez deste suporte. O suporte ZrO₂ favoreceu a formação de CO e hidrogênio, enquanto a nióbia os subprodutos etano, eteno e aldeído acético. A platina favorece a decomposição do etanol, com tendência a formação principalmente de metano. A análise por reação superficial a temperatura programada (TPSR) apresentou quantidade considerável de CO₂ em todos os catalisadores. Os suportes ZrO₂ e nióbia, qualitativamente, apresentaram pouca formação a CO. Com relação à reforma a vapor e oxidação parcial do etanol, o catalisador Cu/Nb₂O₅, após redução a 550 °C, foi o que apresentou melhor atividade, com alta produção de hidrogênio e menor formação de CO, em função da forte interação entre o metal e o suporte, características da nióbia. Os catalisadores a base de platina apresentaram resultados satisfatórios e os a base de níquel os de menor atividade. Com base nos resultados obtidos foi proposto um mecanismo, através da análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS), exemplificando o mecanismo de reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores a base de cobre e platina. Os catalisadores apresentaram mecanismos semelhantes, o etanol adsorve dissociativamente produzindo espécies etóxi, que se desidrogena a aldeído acético. O aldeído acético oxida-se a espécies acetato, que pode ainda ser oxidados a espécies carbonato, produzindo CO₂.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATION FROM ETHANOL

Carlos Eduardo Moreira Guarido

April/2007

Advisors: Martin Schmal

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to study 14% Ni/Al₂O₃, 14% Ni/ZrO₂, 1% Pt/Al₂O₃, 1% Pt/ZrO₂ and 15% Cu/Nb₂O₅ catalysts, which were prepared, characterized, and evaluated in ethanol steam reforming. The temperature-programmed desorption (TPD) analysis showed that Al₂O₃ supported catalysts presented considerable formation of ethene in function of the acidic sites of Al₂O₃. The ZrO₂ support favored the formation of CO and hydrogen, while the niobium favored ethane, ethene and acetaldehyde. The platinum catalysts favor the ethanol decomposition, with tendency of methane formation. The temperature-programmed surface reaction (TPSR) analysis presented considerable amount of CO₂ in all the catalysts. The ZrO₂ and niobium supports qualitatively presented little formation of CO. With relation to the steam reforming and partial oxidation of ethanol, the Cu/Nb₂O₅ catalyst, after reduction at 550°C, presented better activity, with high production of hydrogen and little formation of CO, due to the strong interaction between the metal and the support, characteristics of the niobia. The platinum catalysts presented satisfactory results and nickel presented lower activity. On the basis of these results, a mechanism was proposed, through the Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy analysis (DRIFTS), in order to explain the mechanism of the ethanol steam reforming on the copper and platinum catalysts. The catalysts presented similar mechanisms, the adsorption of ethanol gives rise to ethoxy species, that dehydrogenated to acetaldehyde. The acetaldehyde oxidizes to acetate species that can be oxidized forming CO₂ via carbonate species.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Suportes.....	5
2.1.1 Alumina (Al ₂ O ₃) e Óxido de Zircônio (ZrO ₂)	5
2.1.2 Nióbia (Nb ₂ O ₅)	8
2.2 Efeito SMSI (<i>Strong Metal-Support Interaction</i>)	9
2.3 Estudo Termodinâmico da Reforma a Vapor do Etanol	12
2.4 Catalisadores para a Reforma a Vapor do Etanol	20
2.4.1 Efeito do Suporte	20
2.4.2 Efeito do Metal	24
2.4.3 Catalisadores de Níquel	36
2.4.4 Catalisadores de Metais Nobres	45
2.4.5 Catalisadores de Cobre	53
2.5 Catalisadores para Oxidação Parcial do Etanol	62
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
3.1 Preparação dos Catalisadores	68
3.1.1 Suporte	68
3.1.2 Fase Ativa	68
3.2 Análises de Caracterização	69
3.2.1 Composição química dos catalisadores	69
3.2.2 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial	69
3.2.3 Caracterização Textural	70
3.2.4 Difração de Raios X (DRX)	70
3.2.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)	71
3.2.6 Determinação da Área Metálica (Oxidação com N ₂ O)	72
3.2.7 Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de Etanol	73
3.2.8 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)	75
3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75

3.2.10	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)	76
3.3	Testes Catalíticos	76
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....		81
4.1	ATG e ATD dos suportes	82
4.1.1	Suporte ZrO ₂	82
4.1.2	Suporte Nb ₂ O ₅	83
4.2	Composição química dos catalisadores	85
4.3	Caracterização dos Suportes	85
4.3.1	Caracterização Textural	85
4.3.2	Difração de Raios X (DRX)	86
4.4	Redução à Temperatura Programada (TPR)	89
4.5	Determinação da Área Metálica (Oxidação com N ₂ O)	94
4.6	Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de Etanol	97
4.6.1	Catalisadores de Níquel	97
4.6.2	Catalisadores de Platina	99
4.6.3	Suportes Alumina e Zircônia	101
4.6.4	Catalisador CuNb	103
4.6.5	Suporte Nióbia	104
4.7	Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)	109
4.7.1	Catalisadores de Níquel	109
4.7.2	Catalisadores de Platina	111
4.7.3	Suportes Alumina e Zircônia	112
4.7.4	Catalisador CuNb	114
4.7.5	Suporte Nióbia	115
4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	119
CAPÍTULO 5 – TESTES CATALÍTICOS.....		126
5.1	Reforma a Vapor do Etanol	126
5.1.1	Catalisador NiAl	126
5.1.2	Catalisador NiZr	127
5.1.3	Catalisador PtAl	132
5.1.4	Catalisador PtZr	134

5.1.5	Catalisador CuNb	138
5.2	Oxidação Parcial do Etanol	141
5.2.1	Catalisador NiAl	141
5.2.2	Catalisador NiZr	144
5.2.3	Catalisador PtAl	147
5.2.4	Catalisador PtZr	151
5.2.5	Catalisador CuNb	154
5.3	Teste de desativação	157
5.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)	159
5.4.1	Catalisador PtAl	159
5.4.2	Catalisador PtZr	165
5.4.3	Catalisador CuNb	170
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....		174
6.1	Conclusões	174
6.2	Sugestões	175
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		176

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mecanismo dos sítios da alumina HAIR (1967).....	6
Figura 2.2 – Representação das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia PESSOA (2005).....	8
Figura 2.3 – Moles de H ₂ produzido por mol de etanol alimentado, VASUDEVA <i>et al.</i> (1996).....	15
Figura 2.4 – Efeito da temperatura sobre a composição no equilíbrio termodinâmico: (a) H ₂ ; (b) CO; (c) CH ₄ ; (d) H ₂ O; (e) CO ₂ , TSIKAKARAS e DEMIN (2001).....	17
Figura 2.5 – Seletividade de H ₂ , CO e CO ₂ para o catalisador 17% Ni suportado em: (a) La ₂ O ₃ ; (B) Al ₂ O ₃ ; (C) YSZ; (D) MgO; X _{EtOH} =100% (FATSIKOSTAS <i>et al.</i> , 2002).....	23
Figura 2.6 – Conversão do etanol e eteno sobre: (A) os catalisadores M/Al ₂ O ₃ ; (B) os catalisadores suportados por CeO ₂ /ZrO ₂ (BREEN <i>et al.</i> , 2002).....	29
Figura 2.7 – Estabilidade dos catalisadores Rh e Co suportados: (A) em função do tempo; (B) velocidade espacial. P = 1 atm e T = 923 K (CAVALLARO <i>et al.</i> , 2001).....	30
Figura 2.8 – Composição dos produtos gasosos obtida sobre os catalisadores: (A) Co/Al ₂ O ₃ , (B) Co/SiO ₂ e (C) Co/MgO (BATISTA <i>et al.</i> , 2003).....	32
Figura 2.9 – Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante as reações catalíticas a 400°C: (a) 3%Ru/Al ₂ O ₃ ; (b) 3%Ru/CeO ₂ ; (c) 3%Ru/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 600 °C: (d) 3%Ru/Al ₂ O ₃ ; (e) 3%Ru/CeO ₂ ; (f) 3%Ru/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (GOMES e ASSAF, 2003).....	33
Figura 2.10 – Efeito da temperatura de reação para os produtos da reforma a vapor do etanol em catalisadores M/CeO ₂ (ZHANG <i>et al.</i> , 2006).....	35
Figura 2.11 – (A) Efeito da razão molar água/etanol na conversão do etanol e seletividade para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ , temperatura de 450 °C e tempo espacial igual a 1 mg min/mL; (B) Efeito do oxigênio na reforma a vapor do etanol. Temperatura a 500 °C, razão água/etanol igual a 3,3 e tempo espacial igual a 1 mg min/mL (COMAS <i>et al.</i> , 2004).....	37
Figura 2.12 – Comparação dos catalisadores Ni e Co suportados por MgO em termos de hidrogênio produzido como uma função da conversão de etanol (FRENI <i>et al.</i> , 2002).....	39

Figura 2.13 – Conversão de etanol e seletividade de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ em função do tempo, obtido pelo catalisador Ni/Y ₂ O ₃ . Condições experimentais: massa do catalisador 10g, tamanho de partícula 0,5-1mm, razão molar água/etanol=3, fluxo de 0,4 cm ³ /min (W/F=1500 g.s/cm ³), T=550 °C, P=1 atm (SUN <i>et al.</i> , 2004).....	41
Figura 2.14 – Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a 500°C: (A) 15NiZ, (B) 15NiCSZ e (C) 15NiYSZ (BELLIDO e ASSAF, 2005).....	42
Figura 2.15 – Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a 600°C: (A) 15NiZ, (B) 15NiCSZ e (C) 15NiYSZ (BELLIDO e ASSAF, 2005).....	42
Figura 2.16 – Produtos formados em função da temperatura de reação para o catalisador Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce/Zr=1) por mol de etanol na alimentação (DIAGNE <i>et al.</i> , 2002).....	47
Figura 2.17 – Composições gasosas das reações realizadas a 400 °C (ANDRADE e ASSAF, 2006).....	48
Figura 2.18 – Composições gasosas das reações realizadas a 500 °C. (ANDRADE e ASSAF, 2006).....	49
Figura 2.19 – Efeito da temperatura de reação sobre a seletividade dos produtos obtidos sobre o catalisador 5% Pd/Al ₂ O ₃ , tamanho de partículas entre 300-500 μm, fluxo total de 100 mL/min, P = 1 atm, com diferentes razões água/etanol: a) 3:1; b) 9:1; c) 15:1 (GOULA <i>et al.</i> , 2004).....	50
Figura 2.20 – (A) Conversão do etanol pela temperatura para o suporte alumina e para o catalisador 1% Pt/Al ₂ O ₃ ; (B) Seletividade para os produtos formados no suporte alumina; (C) Seletividade para os produtos formados no catalisador 1%Pt/Al ₂ O ₃ ; taxa de aquecimento (20 °C/min) e razão água/etanol (3:1) (DÖMÖK <i>et al.</i> , 2006).....	52
Figura 2.21 – Efeito da quantidade de níquel sobre a seletividade dos catalisadores: (a) 3% de Cu e (b) 6% de Cu (MARIÑO <i>et al.</i> , 2001).....	54
Figura 2.22 – Ensaio catalítico: (a) 5Cu/Al ₂ O ₃ ; (b) 5Ni/Al ₂ O ₃ ; (c) 15Ni/Al ₂ O ₃ (MAIA <i>et al.</i> , 2005).....	56
Figura 2.23 – Seletividade para os produtos H ₂ , CH ₄ , CO e CO ₂ em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol. (A) Cu/Ni/ZrO ₂ , (B) Cu/Ni/ZrO ₂ /A ₂ O ₃ , (C) Cu/Ni/ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (BERGAMASCHI <i>et al.</i> , 2006).....	58

Figura 2.24 – Produção de hidrogênio: (A) em função da razão molar e da velocidade espacial para o catalisador CKNSI; (B) em função do Catalisador, razão molar 3:1; (C) em função do Catalisador, razão molar 5:1; (D) em função do Catalisador, razão molar 10:1 (RIZZO et al., 2005).....	59
Figura 2.25 – (A) Concentração dos produtos em função da temperatura; (B) Formação de H ₂ , CO e CO ₂ em função da temperatura. Razão molar O ₂ /etanol = 2 para o catalisador Rh-Pt/CeO ₂ (SHENG et al., 2002).....	63
Figura 2.26 – Distribuição dos produtos e conversão de etanol na oxidação parcial do etanol a diferentes temperaturas para os catalisadores: (A) 1%Pt/CeO ₂ e (B) 1%Rh/CeO ₂ (SILVA et al., 2006).....	64
Figura 3.1 – Esquema da análise por TPR para os catalisadores estudados.....	71
Figura 3.2 – Esquema da análise por TPD para os catalisadores estudados.....	74
Figura 3.3 – Esquema da análise por TPSR para os catalisadores e suportes estudados.....	75
Figura 3.4 – Fluxograma da unidade de testes.....	77
Figura 4.1 – Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) do cloreto de zircônio durante calcinação até 700 °C.....	83
Figura 4.2 – Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) do ácido nióbio durante calcinação até 700 °C.....	84
Figura 4.3 – Difractogramas de raios X dos suportes estudados: (a) Al ₂ O ₃ ; (b) ZrO ₂ e (c) Nb ₂ O ₅	87
Figura 4.4 – Perfis de TPR para os catalisadores de níquel.....	90
Figura 4.5 – Perfis de TPR para os catalisadores de platina.....	91
Figura 4.6 – Perfil do TPR do catalisador CuNb.....	93
Figura 4.7 – Perfis de redução para o catalisador CuNb.....	95
Figura 4.8 – Perfis de TPD do catalisador NiAl.....	98
Figura 4.9 – Perfis de TPD do catalisador NiZr.....	99
Figura 4.10 – Perfis de TPD do catalisador PtAl.....	100
Figura 4.11 – Perfis de TPD do catalisador PtZr.....	101
Figura 4.12 – Perfis de TPD do suporte Al ₂ O ₃	102
Figura 4.13 – Perfis de TPD do suporte ZrO ₂	103

Figura 4.14 – Perfis de TPD do catalisador CuNb.....	104
Figura 4.15 – Perfis de TPD do suporte Nb ₂ O ₅	105
Figura 4.16 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o catalisador NiAl.....	109
Figura 4.17 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o catalisador NiZr.....	110
Figura 4.18 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o catalisador PtAl.....	111
Figura 4.19 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o catalisador PtZr.....	112
Figura 4.20 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o suporte Al ₂ O ₃	113
Figura 4.21 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol com o suporte ZrO ₂	114
Figura 4.22 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol para o catalisador CuNb.....	115
Figura 4.23 – Perfis de TPSR com 5% O ₂ /He após adsorção do etanol para o suporte Nb ₂ O ₅	116
Figura 4.24 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador PtAl; Espectro do mapeamento na linha K α do Al, Pt, Cl, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2 e d) região 3.....	120
Figura 4.25 – (a) Micrografia e mapeamento da alumina por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da platina por EDS.....	121
Figura 4.26 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador PtZr; Espectro do mapeamento na linha K α do Al, Pt, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2 e d) região 3.....	122
Figura 4.27 – (a) Micrografia e mapeamento da zircônia por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da platina por EDS.....	122
Figura 4.28 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador CuNb; Espectro do mapeamento na linha K α do Nb, Cu, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2, d) região 3, e) região 4, f) região 5.....	124
Figura 4.29 – (a) Micrografia e mapeamento do cobre por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da nióbia por EDS.....	125

Figura 5.1 – Catalisador NiAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.....	127
Figura 5.2 – Catalisador NiZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.....	130
Figura 5.3 – Catalisador PtAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.....	133
Figura 5.4 – Catalisador PtZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.....	137
Figura 5.5 – Catalisador CuNb, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.....	140
Figura 5.6 – Catalisador NiAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão O ₂ /etanol = 0,8, (b) razão O ₂ /etanol = 3.....	144
Figura 5.7 – Catalisador NiZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão O ₂ /etanol = 0,8, (b) razão O ₂ /etanol = 3.....	146
Figura 5.8 – Catalisador PtAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão O ₂ /etanol = 0,8, (b) razão O ₂ /etanol = 3.....	149
Figura 5.9 – Catalisador PtZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão O ₂ /etanol = 0,8, (b) razão O ₂ /etanol = 3.....	151
Figura 5.10 – Catalisador CuNb, fração molar em função da temperatura: (a) razão O ₂ /etanol = 0,8, (b) razão O ₂ /etanol = 3.....	155
Figura 5.11 – Conversão do etanol em função do tempo para os catalisadores: (A) NiAl; (B) NiZr; (C) PtAl; (D) PtZr e (E) CuNb. Fluxo total de 50 mL/min, P = 1 atm.....	158
Figura 5.12 – Espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em PtAl reduzido.....	160
Figura 5.14 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador PtAl.....	164
Figura 5.15 – Espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em PtZr reduzido.....	167
Figura 5.16 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador PtZr.....	170
Figura 5.17 – Espectro de DRIFTS obtido a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em CuNb reduzido.....	171

Figura 5.18 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador CuNb.....173

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição molar no equilíbrio, (i) considerando seis espécies (excluindo carbono); e (ii) considerando nove espécies (incluindo carbono) (mol/mol de etanol alimentado). Temperatura de 800 K e Pressão de 1 atm (GARCIA e LABORDE 1991).....	13
Tabela 2.2 – ΔH_{298K}^0 das reações relativas à reforma a vapor do etanol.....	19
Tabela 2.3 – ΔH_{298K}^0 das reações relativas à oxidação do etanol.....	20
Tabela 2.4 – Reforma a vapor do etanol a 700 °C nos catalisadores Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn e Fe suportados em alumina (AUPRÊTRE <i>et al.</i> , 2002).....	26
Tabela 2.5 – Reforma do etanol a 600 °C para os catalisadores Rh e Ni suportados em γ -Al ₂ O ₃ , 12% CeO ₂ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , CeO ₂ -ZrO ₂ , ZrO ₂ (AUPRÊTRE <i>et al.</i> , 2002).....	28
Tabela 2.6 – Características físico-químicas dos catalisadores Ni e Co suportados (FRENI <i>et al.</i> , 2003).....	39
Tabela 2.7 – Composição dos produtos da reação a 450 °C e conversão total para catalisadores de ródio (DIAGNE <i>et al.</i> , 2002).....	46
Tabela 2.8 – Razão molar CO ₂ /CO em função da temperatura para razão etanol/água (1/8) sobre catalisadores de ródio (DIAGNE <i>et al.</i> , 2002).....	47
Tabela 2.9 – Conversão de etanol para os catalisadores testados (MARIÑO <i>et al.</i> , 2001).....	55
Tabela 2.10 – Cério, níquel e paládio contido nos catalisadores preparados e comercial (sem corderita) (NORONHA <i>et al.</i> , 2003).....	67
Tabela 3.1 – Fragmentos correspondentes as espécies analisadas.....	74
Tabela 3.2 – Programação de temperatura da coluna cromatográfica.....	79
Tabela 3.3 – Tempo de retenção.....	80
Tabela 4.1 – Composição química real dos catalisadores preparados.....	85
Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos suportes utilizados.....	85
Tabela 4.3 – Quantidade de H ₂ consumida durante o TPR para os catalisadores de níquel.....	89
Tabela 4.4 – Quantidade de H ₂ consumida durante o TPR para os catalisadores de platina.....	91

Tabela 4.5 – Quantidade de H ₂ consumida durante o TPR para o catalisador a base de cobre.....	93
Tabela 4.6 – Influência da temperatura e tempo na oxidação do catalisador CuNb com N ₂ O.....	94
Tabela 5.1 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador NiAl.....	129
Tabela 5.2 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador NiZr.....	131
Tabela 5.3 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador PtAl.....	135
Tabela 5.4 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador PtZr.....	136
Tabela 5.5 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador NiAl.....	141
Tabela 5.6 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador NiAl.....	143
Tabela 5.7 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador NiZr.....	147
Tabela 5.8 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador PtAl.....	150
Tabela 5.9 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador PtZr.....	153
Tabela 5.10 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador CuNb.....	156

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

Com base na atual conjuntura mundial destaca-se a crescente preocupação com o meio ambiente. Desde o início da década de 70 verifica-se a busca por soluções que agregam o desenvolvimento econômico ao ambiental. Com as crises do petróleo, a primeira em 1973 e a segunda em 1979, a humanidade se tornou vulnerável devido ao crucial aumento do preço do barril afetando a economia de diversas nações. Este fato resultou na busca por tecnologias com intuito de otimizar o consumo de suprimentos energéticos. No decorrer dos anos, diversas organizações não governamentais e a Organização das Nações Unidas procuraram desenvolver uma conscientização por parte dos governantes para que reduzissem as emissões de poluentes, principalmente o CFC que prejudica a camada de ozônio e o dióxido de carbono responsável pelo aquecimento global, denominado efeito estufa.

Em 1992 foi organizada na cidade do Rio de Janeiro a RIO'92, considerada a primeira grande reunião destinada a discutir os problemas ambientais. No decorrer desta foram discutidas maneiras de minimizar e evitar tais problemas, sendo apresentada a utilização de energias alternativas, dentre as quais destacam-se as energias solar, eólica geotérmica e as células a combustível. Foi proposto durante a reunião em Quioto no Japão no ano 1997, que 10% da energia consumida pela humanidade teria que ser proveniente de fontes renováveis.

Na atual disputa pelo mercado energético, surgem todos os dias novas tecnologias, as quais buscam melhoria de qualidade de um produto ou serviço, utilizando conceitos de uso racional de energia e economia de recursos naturais, primordiano a busca pelo desenvolvimento sustentável. Logo, as novas diretrizes são: a otimização do uso racional da energia, através de diversas alternativas para a excelência da eficiência energética e a

realização dos estudos de aplicações de novas fontes de energia, destacando a utilização de células a combustível como uma forma de obtenção de energia limpa.

A célula a combustível (CaC) é uma tecnologia que utiliza o hidrogênio, ou outros combustíveis, e o oxigênio para gerar eletricidade com alta eficiência e, também, vapor d'água resultante do processo químico. O seu principal combustível, o hidrogênio, é obtido, sobretudo a partir de recursos fósseis, mas pode ser obtido também a partir de diversas fontes, com menor impacto ambiental. Pelo fato de produzirem energia sem combustão e sem partes móveis, as CaCs são, em média, até 25% mais eficientes que os motores a combustão interna, reduzindo a emissão de poluentes e também de dióxido de carbono na atmosfera. Mesmo quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes fósseis como o petróleo e o gás natural, a emissão de dióxido de carbono (CO₂) cai de 25 a 50%, e a fumaça produzida quando comparada com equipamentos tradicionais como os geradores a diesel, diminui em 99%. O etanol é uma das principais fontes de obtenção do hidrogênio, uma fonte de energia renovável, pouco poluente e produz hidrogênio pelas reações de reforma a vapor e oxidação parcial. A CaC será em breve uma solução para a geração de energia no próprio local de consumo, desde uma indústria, residência, centros comerciais, além de sua utilização em automóveis, aviões, motos, ônibus e equipamentos portáteis, tais como o telefone celular e os laptops.

Pesquisas de desenvolvimento de CaCs estão sendo realizadas em todo o mundo por empresas de energia, montadoras de automóveis, fabricantes de equipamentos eletrônicos, universidades e centros de pesquisa especializados em energia alternativa, com o objetivo de diminuir os custos, as dimensões, aumentar a eficiência dos equipamentos e, para muitos países, diminuir a dependência de combustíveis fósseis, como o petróleo, assim como a dependência dos países do Oriente Médio, região com grande concentração e produção de petróleo e de instabilidades políticas, religiosas, econômicas e sociais. No contexto internacional, verifica-se a adoção de ações visando ampliar o aproveitamento de energias renováveis com uma progressiva redução no uso dos combustíveis fósseis, reestruturando a produção, a distribuição, o uso da energia e incorporando novas tecnologias. Neste cenário, o papel do hidrogênio será fundamental.

No Brasil, as células a combustível terão uma grande importância na geração de energia na área automobilística e rural, tradicionalmente uma grande consumidora de combustíveis fósseis, e uma das responsáveis pela emissão de grandes quantidades de CO₂, o vilão do efeito estufa que ocasiona o aquecimento da atmosfera terrestre.

O Brasil é reconhecido mundialmente pelo pioneirismo na introdução do etanol em sua matriz energética. Desde o lançamento do Proálcool, há 30 anos, a produção de álcool no país aumentou de 700 milhões de litros em 1975 para 15 bilhões de litros na safra de 2004 / 2005. Durante esse período, como no ano de 1985, os veículos movidos a álcool chegaram a atingir 85% das vendas totais no país. Porém, devido à crise de abastecimento ocorrida em 1989, esse percentual reduziu-se em curto espaço de tempo para cerca de 2% e manteve-se nesse patamar até o início de 2003. Em março daquele ano, os veículos bicompostíveis (Flex Fuel) foram lançados no mercado brasileiro e depois de dois anos de existência, chegaram a representar aproximadamente 53% das vendas de veículos novos em 2005, de acordo com dados da ANFAVEA. Desde então, nota-se um aumento na demanda por etanol no mercado interno, o qual responde por quase a totalidade do consumo do produto fabricado no país. Tal aumento decorre principalmente do menor custo do álcool ao consumidor, quando comparado à gasolina, cujo preço está sujeito à instabilidade da oferta de petróleo no mercado internacional. No contexto mundial, os biocombustíveis deverão suprir uma importante parte da demanda mundial num futuro próximo, motivada principalmente por considerações de ordem ambiental, pela elevação dos preços do petróleo no mercado internacional e pela incerteza na oferta de combustíveis fósseis no médio e longo prazo.

Por essas razões, a demanda por etanol no mercado internacional tem sido crescente nos últimos anos. O Brasil, além de maior produtor e consumidor de etanol, é também o maior exportador no cenário global. Até meados de 2002 as exportações brasileiras de álcool eram insignificantes, mas com o crescimento da demanda por esse biocombustível no mercado internacional, o volume exportado cresceu de 565 milhões de litros em 2003, para 2,1 bilhões de litros no período de janeiro a novembro de 2005 (SECEX, 2005).

Aliado ao crescimento das exportações brasileiras de açúcar, o cenário acima explica boa parte da significativa expansão do setor sucroalcooleiro nacional nos últimos anos e as perspectivas promissoras do mercado interno e externo para esse biocombustível

num futuro bastante próximo. Sem dúvida, a necessidade de fornecer etanol para o mercado interno em expansão e para o mercado internacional, que anseia por fontes renováveis de energia, traz excelentes oportunidades para incrementos ainda maiores no crescimento do setor. Nos anos recentes, nota-se o aumento da produção de cana-de-açúcar e de seus produtos derivados, açúcar e etanol, tanto nas tradicionais regiões produtoras como em estados que representam novas fronteiras agrícolas para a cultura canavieira no Brasil.

O etanol é, numa definição simples, um álcool incolor, volátil, inflamável e totalmente solúvel em água, derivado da cana-de-açúcar, do milho, da uva, da beterraba ou de outros cereais, produzido através da fermentação da sacarose. O etanol contém aproximadamente 35% de oxigênio em sua composição e possui combustão limpa, ou seja, sua queima resulta somente em calor, sem presença de fuligem. Devido a isso, a emissão de carbono e CO são baixíssimas.

O objetivo principal da tese foi estudar os sistemas Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Cu/Nb₂O₅ nas reações de reforma e de oxidação parcial do etanol. De maneira específica, este trabalho pretendeu caracterizar e comparar estes sistemas, uma vez que os catalisadores apresentam características físico-químicas e morfológicas diferentes, e analisar a influência destas características sobre a atividade e seletividade catalítica. Para atingir este objetivo, as principais técnicas utilizadas, entre outras, foram: Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de etanol, Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR) de etanol. Os três melhores catalisadores foram ainda caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS).

A presente tese foi dividida em capítulos independentes objetivando uma maior clareza dos tópicos a serem estudados. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, onde são abordados o estudo termodinâmico da reação e diferentes catalisadores na reforma a vapor e oxidação parcial do etanol. O terceiro capítulo reuniu as metodologias experimentais empregadas. Os dois capítulos seguintes abordaram a caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos. No último capítulo considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO – 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Suportes

O desempenho dos catalisadores heterogêneos depende fundamentalmente das suas propriedades físico-químicas e dos materiais utilizados. Vários estudos foram feitos neste sentido e aqui serão discutidas as características dos suportes e a natureza dos sítios metálicos.

A performance de um catalisador heterogêneo não depende apenas da atividade intrínseca de seus componentes, mas também da sua textura e estabilidade. O suporte não só promove a dispersão do componente ativo, aumentando o número de átomos metálicos superficiais, como também estabiliza os cristalitos metálicos formados. E, além disso, as interações metal-suporte podem alterar o comportamento catalítico do metal. Por isso, a correta escolha do suporte e seu modo de preparação são de fundamental importância para um bom desempenho (SOUZA *et al.*, 2001).

Entre os diferentes suportes utilizados na reforma do etanol, destacam-se além da alumina, os óxidos de zircônio, cério, nióbio, lantânio, ferro e óxidos mistos, devido as suas características oxiredutoras e capacidade de armazenamento de oxigênio.

2.1.1 – Alumina (Al_2O_3) e Óxido de Zircônio (ZrO_2)

A alumina é geralmente empregada como suporte devido à sua elevada área superficial, permitindo obter maior dispersão da fase ativa. A maior parte da superfície da alumina ativada a altas temperaturas consiste de diversos tipos de íons óxidos, que se formam pela condensação de grupos hidroxila adjacentes. Assim, as porções da superfície

ricas em íons óxidos devem conter íons de alumínio não completamente coordenados, que são os sítios de Lewis, como mostra a Figura 2.1, HAIR (1967). Os sítios básicos são aqueles com átomos de oxigênio carregados negativamente.

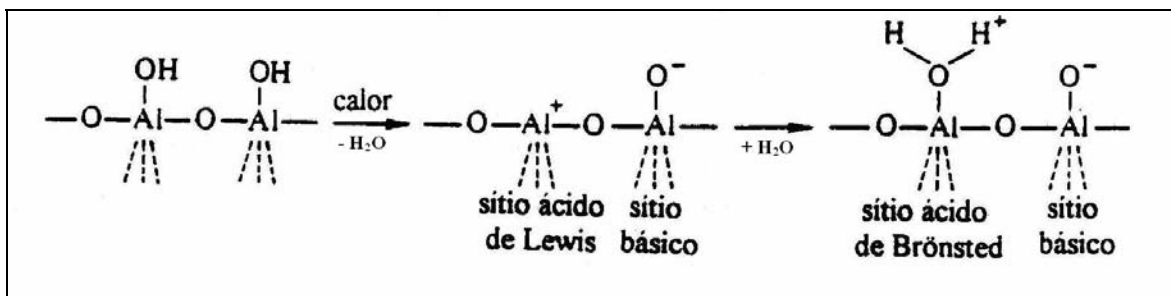
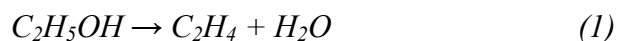


Figura 2.1 – Mecanismo dos sítios da alumina HAIR (1967).

A presença de sítios ácidos geralmente promove a desidratação do etanol, com conseqüente geração de eteno, segundo a reação:



A formação de eteno sobre os sítios ácidos da alumina, segundo alguns autores, é responsável pela formação de coque e conseqüente desativação dos catalisadores. Esta característica será vista posteriormente sobre o estudo dos catalisadores empregados na reforma a vapor do etanol.

O óxido de zircônio ou zircônia, como é mais comumente chamado, é um óxido que nos últimos anos vem despontando como um material com grandes aplicações tanto na área científica quanto na tecnológica, devido principalmente às suas excelentes propriedades elétricas e estruturais, que permitem seu uso tanto em ferramentas de corte quanto em sensores de oxigênio. Algumas aplicações da zircônia crescem com grande rapidez como, por exemplo, em capacitores e em piezoelétricos; em outros casos, por terem altos custos em sua síntese, o crescimento é um pouco mais lento, como em células a combustível. O óxido de zircônio é normalmente obtido pela calcinação do hidróxido correspondente, que é preparado através da hidrólise de um sal de zircônio, comumente um cloreto ou nitrato. YAMAGUCHI (1994), ao estudar a aplicação do óxido de zircônio como catalisador e como suporte de catalisador, destacou que o longo envelhecimento (100 °C, 120 h) resulta

na formação preferencial da forma monoclinica após calcinação, enquanto a forma tetragonal é dominante se o envelhecimento for omitido. A principal característica da estrutura monoclinica é a coordenação oito do átomo de Zr em um intervalo de ângulos e comprimentos de ligação. Os átomos de Zr estão localizados em camadas paralelas aos planos (100) separados por átomos de oxigênio em ambos os lados. Na estrutura tetragonal cada átomo de zircônio é cercado por oito oxigênios. A estrutura cúbica do ZrO_2 é do tipo fluorita, onde cada átomo de zircônio é coordenado por oito átomos de oxigênio e cada oxigênio é coordenado tetraédricamente por quatro átomos de zircônio (FRANCIO, 1999). Até o óxido de zircônio ser submetido a uma temperatura acima de $1170^{\circ}C$ em condições de pressão ambiente, sua estrutura é monoclinica. A fase tetragonal é estável em temperaturas entre $1170^{\circ}C$ e $2370^{\circ}C$. Na temperatura de aproximadamente $1170^{\circ}C$ a transformação monoclinica-tetragonal se inicia, sendo completada em uma temperatura de aproximadamente $1190^{\circ}C$. A transformação martensítica inversa tetragonal-monoclinica ocorre entre $1048^{\circ}C$ e $950^{\circ}C$, que é acompanhada de uma grande mudança nos parâmetros de rede, ocorrendo um aumento no volume da célula unitária de cerca de 3 a 5%, o que causa o rompimento do material (trincas). Por este motivo o uso de zircônia pura não é viável comercialmente (ACCHAR, 2000). Acima de $2370^{\circ}C$ até seu ponto de fusão ($2680^{\circ}C \pm 15^{\circ}C$) a estrutura cúbica torna-se estável. Os esquemas das estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica da zircônia encontram-se na Figura 2.2.

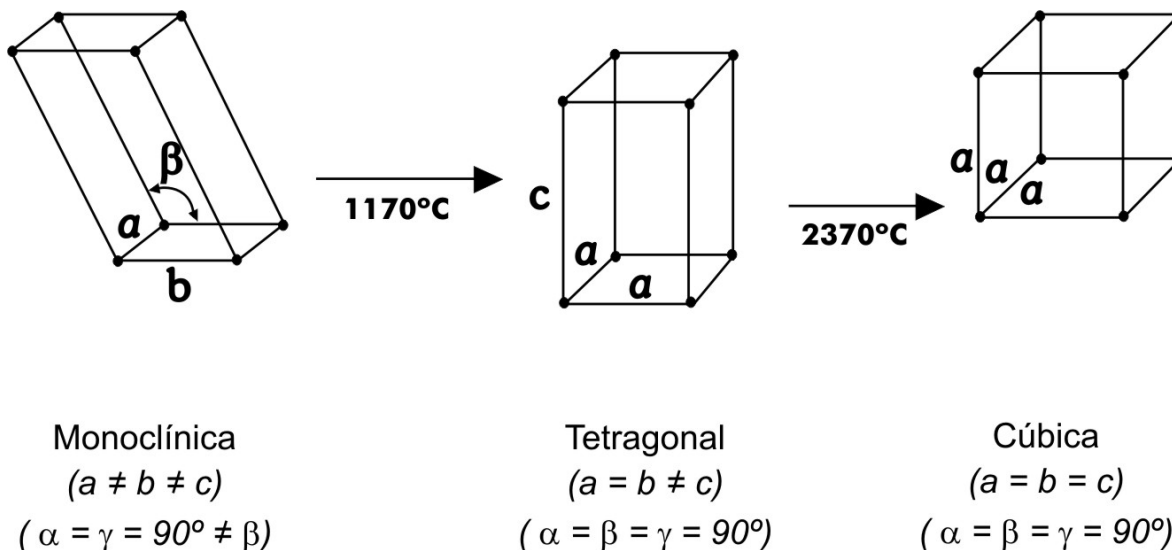


Figura 2.2 – Representação das estruturas monoclínica, tetragonal e cúbica da zircônia PESSOA (2005).

2.1.2 – Nióbia (Nb_2O_5)

A abundância da nióbia na Terra é de aproximadamente 20 ppm, e esta não ocorre no estado livre, sendo usualmente encontrada com tântalo presente no mineral $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$). Os principais países produtores de nióbia são o Brasil, com 60% da produção total, Canadá, Nigéria e Zaire, NOWAK e ZIOLEK (1999). A estrutura da nióbia é complicada e apresenta um considerável polimorfismo. O pentóxido de nióbio possui uma estrutura que envolve um octaedro (NbO_6) ligado a bordas e arestas. Em alta temperatura de redução ($800\text{-}1300^\circ\text{C}$) com H_2 , o Nb_2O_5 torna-se um dióxido NbO_2 preto azulado, que possui uma estrutura rutilo distorcida e diamagnética, sendo esta redução reversível. A estrutura NbO_2 só existe quando a razão do oxigênio é mantida próxima de 2. Assim, um óxido de composição $\text{NbO}_{2,99}$ apresenta linhas de difração de raios X que são características do pentóxido mesmo que este contenha somente um pequeno excesso de oxigênio (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Reduzindo novamente o Nb_2O_5 ($1300\text{-}1700^\circ\text{C}$), produz-se o monóxido NbO , que é cinza, com uma estrutura cúbica que apresenta condutividade metálica. Ocasionalmente as estruturas NbO_7 e NbO_8 podem ser observadas na fase óxido da nióbia. O pentóxido hidratado, conhecido como ácido nióbico, é obtido como um

precipitado branco com uma quantidade de água indeterminada, quando os complexos solúveis do metal são hidrolisados ou quando a solução de nióbia é acidificada. O ácido nióbico é um óxido polimérico insolúvel e parece que essa polimerização ocorre através da eliminação da água intermolecular entre unidades tais como: $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ou $\text{NbO}(\text{OH})_3$. JEHNIG e WACHS (1990) descobriram que a interação do óxido de nióbio com superfícies básicas de um suporte resulta na formação de uma estrutura altamente distorcida, enquanto que a interação com superfície ácidas resulta na formação de grupos NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 levemente distorcidos. O octaedro NbO_6 altamente distorcido possui ligações $\text{Nb}=\text{O}$ e estão associados aos sítios de Lewis. Ao contrário, os grupos NbO_7 e NbO_8 possuem ligações $\text{Nb}-\text{O}$ e estão associados aos sítios de Brönsted (MAURER e KO 1992). Sítios de Lewis estão presentes em todos os sistemas suportados em óxidos de nióbio, mas os sítios de Brönsted são limitados aos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. O óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácido nióbico) apresenta ambos os sítios sobre sua superfície, os sítios ácidos de Lewis (que aumentam com o aumento da temperatura de pré-tratamento acima de 500°C) e os sítios ácidos de Brönsted (que são mais abundantes a 100°C e diminuem em alta temperatura) (NOWAK e ZIOLEK, 1999). KO E WEISSMAN (1990) concluíram que muitas estruturas do pentóxido de nióbio mássico poderiam ser agrupadas dentro das formas de baixa e alta temperatura, sendo a última mais ordenada. O comportamento da cristalização do pentóxido de nióbio, no entanto, é influenciado pelo material de partida usado, impurezas que podem estar presentes e algumas interações com outros componentes. Essas interações são conhecidas e afetam ambas as propriedades, físicas (mobilidade) e químicas (reduzibilidade e acidez) do sistema catalítico contendo nióbia. Apesar desta variabilidade, Nb_2O_5 cristaliza dentro de uma forma de temperatura baixa (**TT** ou **T**) em 500°C , uma temperatura média (**M** ou **B**) em 800°C e uma forma em temperatura alta (**H**) em 1000°C quando iniciada a partir de uma forma amorfa.

2.2 – Efeito SMSI (*Interação Metal-Suporte*)

O efeito SMSI é atribuído à migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica. A presença desse efeito altera as propriedades do catalisador em

diversas reações. A interpretação deste fenômeno é ainda discutida na literatura por dois modelos principais: o efeito geométrico e o efeito eletrônico (ARANDA (1995); NOWAK e ZIOLEK (1999); KO E WEISSMAN (1990)). O efeito geométrico explica o fenômeno SMSI pela diluição das partículas metálicas pelas espécies reduzidas do suporte, influenciando as reações pela sua sensibilidade à estrutura de partículas metálicas (ARANDA, 1995).

O efeito eletrônico envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas hidrocarbônicas. Os primeiros a evidenciar a presença desse efeito foram Nehring e Dreyer em 1960, (HALLER e RESASCO, 1989), quando apresentaram uma competição entre as reações de desidrogenação versus as reações de hidrogenólise do cicloexano. As reações de desidrogenação foram fortemente favorecidas pelo catalisador de Pt/TiO₂ quando comparado com outros catalisadores, como Pt/Al₂O₃, Pt/MgO, Pt/SiO₂ ou Pt/C. Porém, os autores descreveram esse efeito como um efeito eletrônico da interação metal-suporte, não deixando claro o papel que o suporte exercia sobre os catalisadores.

Em 1978, TAUSTER *et al.*, apresentaram um trabalho promissor em relação à presença do efeito SMSI em TiO₂. Este foi explicado como a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica (efeito geométrico), que ocorreria principalmente após redução em alta temperatura, afetando os experimentos de quimissorção de forma dramática. O efeito SMSI foi investigado intensivamente sobre metais do grupo VIII suportados em TiO₂. A superfície metálica foi coberta por TiO_x produzido por uma redução parcial do suporte em redução à alta temperatura e foi recuperado pela oxidação em baixa temperatura. A mudança entre estes dois estados é totalmente reversível. O SMSI não ocorre somente sobre TiO₂, mas também em óxidos redutíveis como V₂O₅, Nb₂O₅, MnO, Al₂O₃ (contendo uma pequena quantidade de enxofre), La₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ (UCHIJIMA, 1996).

A nióbia é um óxido típico do efeito SMSI. As atividades catalíticas de reações sensíveis à estrutura tais como hidrogenólise de hidrocarbonetos, são fortemente suprimidas pelo SMSI, mas a supressão foi moderada em reações insensíveis à estrutura, tais como desidrogenação de hidrocarbonetos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). UCHIJIMA (1996)

estudou o efeito da temperatura de redução em catalisadores Rh/Nb₂O₅, empregando a reação de hidrogenólise do etano, uma reação sensível à estrutura e hidrogenação de etileno, uma reação insensível à estrutura. O comportamento deste catalisador foi similar ao Rh/TiO₂, porém ocorreu uma drástica supressão na atividade a hidrogenólise. A presença do efeito SMSI em reações sensíveis ou insensíveis à estrutura foi aceito como efeito geométrico em sistemas à base de TiO₂. Em sistemas à base de Nb₂O₅ o mesmo modelo foi utilizado, ou seja, a migração de espécies parcialmente reduzidas de NbO_x para a superfície de Rh. A interação entre o Rh e NbO_x depende das condições de preparação, isto é, da impregnação, da razão atômica e da temperatura de calcinação. Uma pequena interação ocorre após calcinação em baixa temperatura. O efeito SMSI torna-se forte após calcinação a 700°C, significando que a etapa de calcinação em alta temperatura é importante para uma melhor interação entre Rh e Nb₂O₅ (UCHIJIMA, 1996). Sabe-se que a atividade e a seletividade de um catalisador metálico, para a produção de hidrocarbonetos a partir de CO e H₂ são muito sensíveis ao suporte óxido. Assim TANABE (1990) estudou o pentóxido de nióbio como suporte, que foi acrescentado a vários catalisadores metálicos e utilizado em diversas reações. O catalisador Rh/Nb₂O₅ usado na reação de produção de hidrocarbonetos a partir de CO e H₂ apresentou maior atividade e seletividade para a formação de hidrocarbonetos de maior peso molecular do que o Rh/Al₂O₃ convencional. Para formação de olefinas a partir de CO e H₂, o catalisador Ni/Nb₂O₅ mostrou maior seletividade quando comparado ao Ni/SiO₂. Essa maior seletividade foi explicada pelo efeito SMSI. Na síntese da metilisobutilcetona a partir da acetona, o catalisador Pd/Nb₂O₅ apresentou maior atividade e seletividade do que o catalisador Pd/Al₂O₃ (TANABE, 1990). Tanabe descobriu que em reações para a remoção do NO através de sua decomposição, usando NH₃ como agente redutor, a presença da nióbia aumentou a estabilidade do catalisador e a resistência mecânica, quando comparado ao catalisador V₂O₅/TiO₂. HOFFER e GUCZI (1991) estudaram a aplicação da nióbia como promotor para catalisadores suportados de metais nobres. Verificaram que o óxido puro é difícil de reduzir, mas na presença de metais nobres uma parte do Nb₂O₅ forma um subóxido de nióbio que migra para a superfície metálica proporcionando o SMSI. Após a redução à temperatura mais alta há supressão na quimissorção de H₂, e diminuição da taxa de hidrogenólise do etano e da hidrogenação do CO. O NbO_x parcialmente reduzido migra para o metal durante o tratamento a 500°C.

HOFFER *et al.* (1994) verificaram que o efeito promotor parece originar a partir de duas características principais da nióbia. Primeiro sua redutibilidade parcial favorece a migração para a superfície metálica, pelo subóxido de nióbio móvel, que causa uma mudança significativa na quimissorção e na reatividade do metal. Uma segunda característica é que a nióbia perde sua acidez de Brønsted e a maioria da acidez de Lewis quando aquecida a 500°C. No entanto, após um tratamento similar no catalisador Nb₂O₅/Al₂O₃ a concentração dos sítios ácidos de Lewis sobre a superfície Al₂O₃ aumenta, com um máximo de 5% de nióbia. Simultaneamente, os sítios ácidos de Brønsted são também gerados com o aumento da quantidade de nióbia, comprovando o aumento na eficiência das reações de craqueamento. As temperaturas de redução e oxidação exercem influência sobre a estrutura da superfície. Após a redução em temperatura mais alta, a Nb₂O₅ é parcialmente reduzida e a fase móvel migra para a superfície metálica. Esta diluição diminui a superfície metálica disponível e inicia a formação da interface entre metal e óxido que poderia ser responsável pela diferença significativa na reatividade do catalisador (HOFFER *et al.*, 1994).

2.3 – Estudo Termodinâmico da Reforma a Vapor do Etanol

O processo de produção de hidrogênio pode ser analisado em duas etapas: (i) reação endotérmica a altas temperaturas (reforma a vapor), no qual o etanol é convertido numa mistura de gases (H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O não reagida) e (ii) reação de shift a baixa temperatura (*Water Gas Shift Reaction – WGSR ou reação de deslocamento*), na qual CO reage com H₂O formando H₂ e CO₂. Como a reação WGRS tem um equilíbrio limitado, ou seja, a conversão de CO não é completa, uma etapa adicional para a remoção de CO é normalmente necessária (pela oxidação seletiva do CO) (IOANNIDES, 2001). Dessa forma, a análise termodinâmica do processo de reforma a vapor do etanol em catalisadores metálicos deve se processar com o conhecimento de todas as espécies que possivelmente estarão presentes no meio reacional, como consequência de todas as reações possíveis (TAKEZAWA e IWASA, 1997).

Para os catalisadores metálicos à base de Cu, Ni, Rh, Pd, Pt, as possíveis espécies presentes são: etanol, água, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, acetaldeído, ácido acético, éster, entre outras (TAKEZAWA e IWASA, 1997).

GARCIA e LABORDE (1991) fizeram uma análise termodinâmica da reforma do etanol. Considerando que somente as espécies gasosas existem no equilíbrio, eles estimaram a distribuição dos produtos no equilíbrio como uma função da temperatura e da razão água/etanol. Dos nove produtos formados (CO, CO₂, H₂, H₂O, C₂H₅OH, CH₄, CH₃CHO, C₂H₄ e C), oito foram espécies gasosas e o elemento carbono como sólido. Os autores utilizaram também seis espécies para comparação (CO, CO₂, H₂, H₂O, C₂H₅OH, CH₄). Os autores obtiveram a condição de equilíbrio pela minimização da energia livre de Gibbs, associada às equações de balanço de massa do sistema. Os resultados obtidos por Garcia e Laborde estão reportados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição molar no equilíbrio, (i) considerando seis espécies (excluindo carbono); e (ii) considerando nove espécies (incluindo carbono) (mol/mol de etanol alimentado). Temperatura de 800 K e Pressão de 1 atm (GARCIA e LABORDE 1991).

Razão H ₂ O/Etanol (mol/mol)	10:1		1:1	
	Excluindo Carbono	Incluindo Carbono	Excluindo Carbono	Incluindo Carbono
C ₂ H ₅ OH	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
CH ₃ CHO	a	0,0001	a	0,0001
CH ₄	0,35	0,35	1,18	0,75
CO	0,20	0,20	0,25	0,13
CO ₂	1,45	1,45	0,58	0,39
H ₂	4,41	4,41	1,05	1,41
H ₂ O	7,90	7,90	0,60	1,09
C ₂ H ₄	a	0,0001	a	0,0001
C	a	0,0001	a	0,73
Energia Livre de Gibbs total (J)	-554742,1	-554744,9	-103800,4	-104380,2

a – Espécie não considerada, não avaliado.

Nota-se que na razão $H_2O/etanol = 10$, a composição calculada no equilíbrio, assumindo nove espécies, é a mesma como a calculada assumindo seis espécies. Na razão $H_2O/etanol = 1$, os dois resultados diferem. Essa diferença é devido à formação de carbono, na menor relação $H_2O/etanol$. Os autores também avaliaram o efeito da pressão sobre a reforma a vapor de etanol na faixa de 1 a 9 atm, e os trabalhos diferiram no cálculo do carbono depositado. Eles determinaram o carbono considerando a reação de Boudouard ($2 CO \leftrightarrow C + CO_2$) e avaliando a região em que o coeficiente de atividade do carbono era superior a 1.

VASUDEVA *et al.* (1996) também fizeram um estudo termodinâmico variando a razão água/ etanol. Em relação a deposição de carbono consideraram que todo o carbono depositava-se na forma de carbono grafitico, não sendo considerado diretamente na equação de energia livre de Gibbs, mas apenas nas equações de balanço de massa. Os resultados foram semelhantes e concluíram que o aumento na pressão exerceu um efeito negativo sobre a produção de H_2 ; à medida que a razão $H_2O/etanol$ aumentava a deposição de carbono tornava-se desfavorável, bem como com o aumento na temperatura. A quantidade de H_2 produzida foi maior quanto maior foi a razão $H_2O/etanol$, atingindo um máximo de temperatura, conforme pode ser visto na Figura 2.3, sendo este máximo relacionado à razão $H_2O/etanol$ empregada. O eteno, o etanol e o aldeído acético foram instáveis termodinamicamente em toda a faixa experimental analisada; a formação de CO aumentou com o aumento da temperatura.

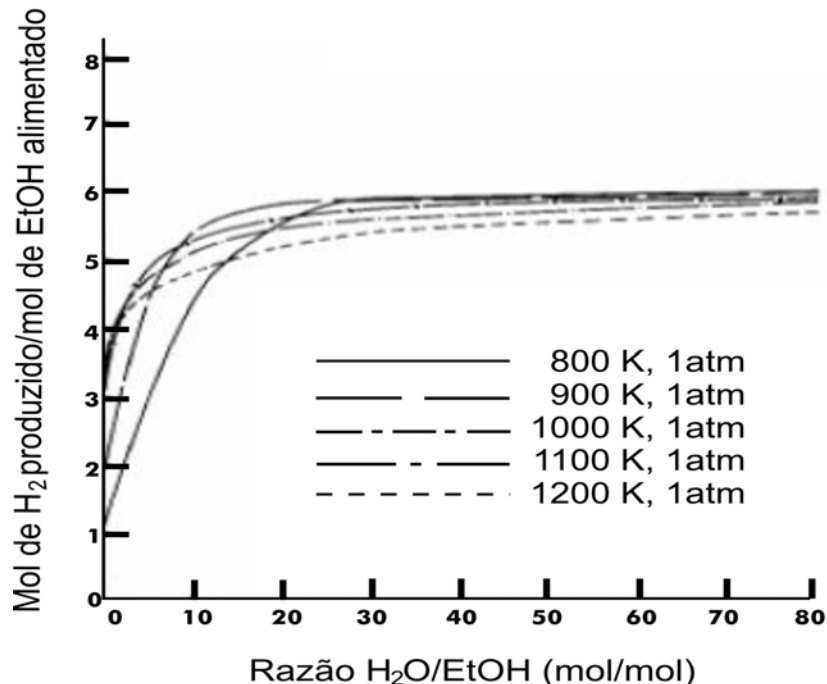


Figura 2.3 – Moles de H₂ produzido por mol de etanol alimentado, VASUDEVA *et al.* (1996)

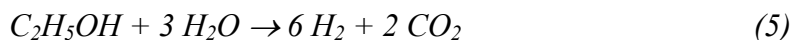
FISHTIK *et al.* (2000) ao estudarem a termodinâmica da reforma a vapor do etanol, concluíram que do ponto de vista termodinâmico, o etanol foi instável em relação à mistura H₂O, H₂, CO e CO₂. Com baixa concentração de H₂O, o etanol decompõe-se:



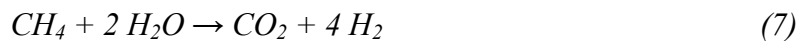
e



A primeira destas reações prevaleceu à temperaturas baixas, enquanto a segunda prevaleceu à temperaturas altas. A reação principal da reforma a vapor, ocorreu na faixa de temperatura entre 700-800 K ou acima, quando a razão H₂O/etanol foi alta.



À medida que a concentração da água aumentava, a reação de deslocamento era favorecida, assim como a reforma a vapor do metano:



O rendimento de H_2 foi maior quanto maior for a temperatura, assim como a formação de CO. Assim, é importante uma análise inicial com o intuito de se determinar o que deve ser priorizado, se a produção de hidrogênio ou se a relação H_2/CO .

TSIAKARAS e DEMIN (2001) fizeram um estudo termodinâmico sobre células de óxido sólido alimentadas por etanol. Inicialmente consideraram a oxidação do etanol como três sistemas simples:

Sistema A: *etanol* + H_2O

Sistema B: *etanol* + CO_2

Sistema C: *etanol* + O_2

Os sistemas B e C eram interessantes apenas do ponto de vista teórico, pois na prática não se aplica o uso do etanol absoluto como combustível e oxigênio puro como oxidante. Do ponto de vista prático consideraram:

Sistema B': *etanol* + H_2O + CO_2

Sistema C': *etanol* + H_2O + O_2

A Figura 2.4 representa o efeito da temperatura sobre a composição no equilíbrio termodinâmico.

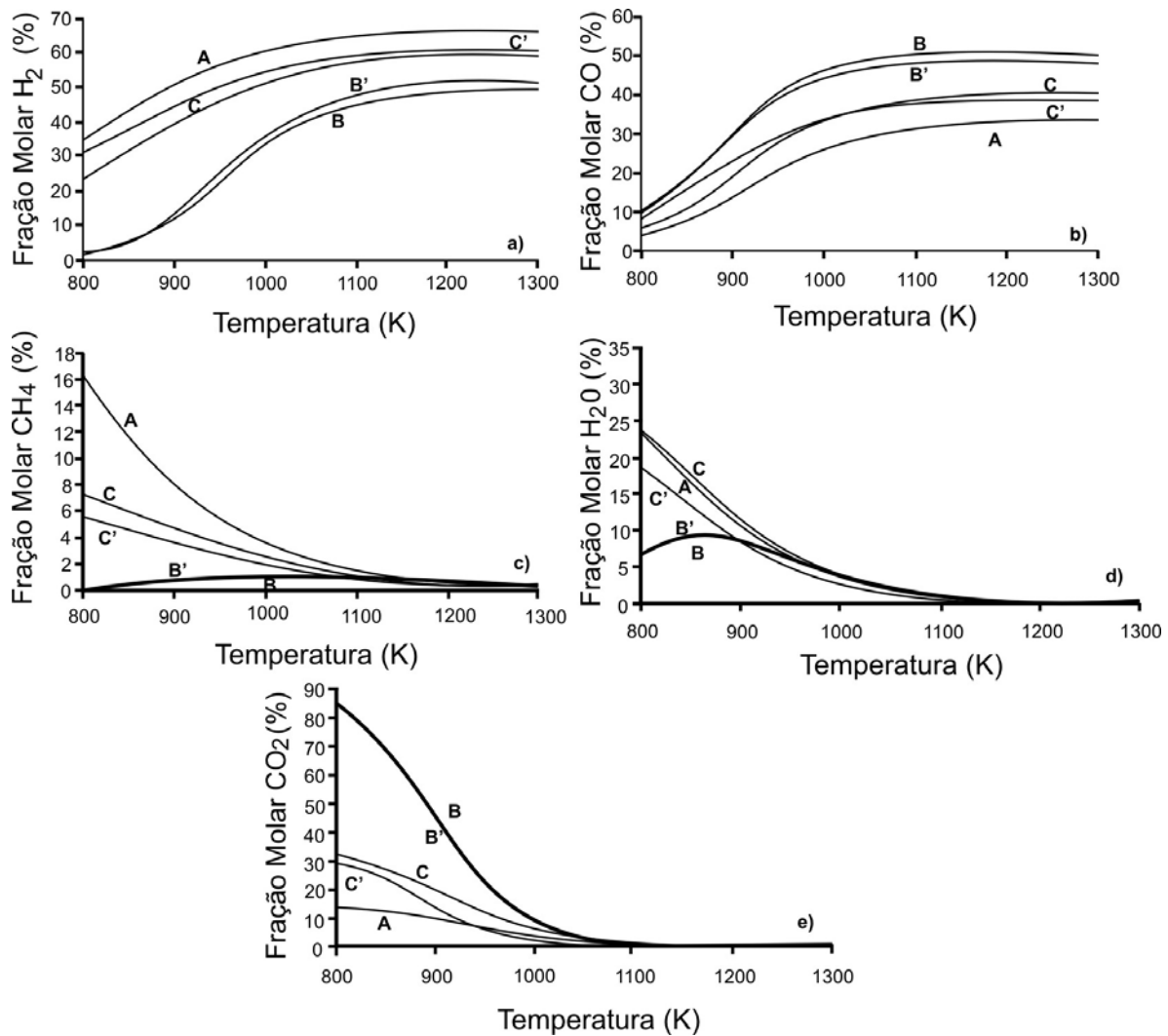


Figura 2.4 – Efeito da temperatura sobre a composição no equilíbrio termodinâmico: (a) H₂; (b) CO; (c) CH₄; (d) H₂O; (e) CO₂, TSIAKARAS e DEMIN (2001).

Os autores concluíram que o sistema é eficiente no intervalo de temperatura de 800 e 1200 K. Acima de 1100 K observaram apenas traços de metano, água e CO₂. Do ponto de vista termodinâmico, o melhor método para transformação de etanol foi a reforma a vapor. Os autores obtiveram uma eficiência teórica nas células a combustível de óxido sólido (SOFC) por reforma a vapor do etanol entre 83,9 e 93,8 % nas condições examinadas. A reforma de etanol permite a utilização do etanol azeótropo obtido diretamente da fermentação da biomassa. O máximo teórico no sistema SOFC na reforma do etanol com CO₂ foi observado entre as temperaturas 900 e 1200 K, 83,6 e 89,9 %. Quando a reforma acontece acima do limite de carbonização (assumindo razão molar mínima

oxidante/etanol), resulta em alta eficiência em temperaturas entre 950-1100 K. A oxidação parcial do etanol foi relativamente menor, com máximo de 73,5% em 1060 K.

IOANNIDES (2001), analisando a termodinâmica da reforma do etanol em células a combustível, concluiu que o parâmetro que mais afeta a eficiência é a razão molar água/etanol na alimentação do sistema. Quanto maior a razão molar, menor a formação relativa a hidrogênio em relação aos subprodutos formados, pois é necessário o aumento da energia para a evaporação de água.

A Tabela 2.2 mostra o calor da reação para várias reações que podem estar envolvidas no processo de reforma do etanol.

Tabela 2.2 – ΔH_{298K}^0 das reações relativas à reforma a vapor do etanol.

Reações	ΔH_{298K}^0	das reações (kJ/mol)
$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	52,51	(1)
$2 CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172	(2)
$2 C_2H_5OH \rightarrow 3 CH_4 + CO_2$	+51,9	(3)
$C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$	+50	(4)
$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6 H_2 + 2 CO_2$	+173	(5)
$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	+41	(6)
$CH_4 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 4 H_2$	+16,50	(7)
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2 CO + 4H_2$	+238,64	(8)
$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$	+68,75	(9)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+205,76	(10)
$CH_3CHO + H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2$	-55,87	(11)
$C_2H_4 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4 + 2H_2$	-36,9	(12)
$C_2H_5OH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$	-89,6	(13)
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2 H_2$	+44	(14)
$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-20,7	(15)
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-80,3	(16)
$C_2H_4 \rightarrow \text{polímero} \rightarrow \text{coque}$		(17)
$2 C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2$	- 131,4	(18)
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	-35,12	(19)
$CH_3CHO + 3 H_2 \rightarrow 2 CH_4 + H_2O$	-22,58	(20)
$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2 + CH_4$	+120,2	(21)

A Tabela 2.3 mostra o calor de reação para várias reações de oxidação que podem estar ocorrendo.

Tabela 2.3 – ΔH_{298K}^0 das reações relativas à oxidação do etanol.

Reações ^a	ΔH_{298K}^0 das reações (kJ/mol)	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-241,81	(22)
$C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3H_2O$	-1277,5	(23)
$C_2H_5OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 3 H_2 + 2 CO$	-105,9	(24)
$C_2H_5OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3 H_2 + 2 CO_2$	-620,3	(25)
$C_2H_5OH + 2 O_2 \rightarrow 3 H_2O + 2 CO$	-517,3	(26)
$C_2H_5OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	-113,0	(27)
$C_2H_5OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$	-150,3	(28)
$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$	-36,06	(29)
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-802,66	(30)
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$		(31)

2.4 – Catalisadores para a Reforma a Vapor do Etanol

2.4.1 – Efeito do Suporte

A natureza do suporte é de fundamental importância na determinação tanto da conversão do etanol quanto à seletividade a H_2 (WHEELER *et al.*, 2004). AUPRETRE *et al.* (2002) ao estudar diferentes metais (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn, Fe) em diferentes suportes (γ - Al_2O_3 , 12% CeO_2 - Al_2O_3 ; CeO_2 ; $Ce_{0,63}Zr_{0,37}O_2$), mostraram que os suportes óxidos interferem diretamente na atividade de reforma a vapor do etanol, com o decréscimo da mobilidade dos grupos OH^- na superfície. Em outro estudo, estes autores observaram que o suporte pode promover a migração dos grupos OH^- para o metal, conseqüentemente, catalisam as reações de reforma ou estabilizam as partículas do metal a altas temperaturas sob vapor (AUPRETRE *et al.*, 2005). VAIDYA e RODRIGUES (2006), ao fazerem uma revisão sobre a reforma a vapor do etanol, incluíram a influência de diferentes suportes sobre a atividade catalítica. A alumina, um dos suportes mais utilizados, tem como

característica a acidez e, portanto, promove a desidratação do etanol a etileno, o qual é precursor a formação de coque. Independentemente do tipo de suporte utilizado (alumina ou óxido de magnésio), o metal Rh é ativo tanto na reação quanto na formação de coque. Embora o catalisador de cobalto tenha pouca atividade neste tipo de reação, quando suportado em MgO apresenta maior seletividade e estabilidade do que quando suportado em alumina. Este resultado foi observado por BATISTA *et al.* (2003) e CAVALLARO *et al.* (2001). FRENI *et al.* (2003) estudaram a reforma do etanol em catalisadores de Ni e Co suportados em MgO, e concluíram que o caráter básico do suporte para o catalisador de Ni causa supressão na formação de etileno, o que contribuiria para um enriquecimento eletrônico do níquel, inibindo a reatividade do metal para a dissociação do CO e promovendo uma forte interação dos átomos de níquel com $O_{(ads)}$. FATSIKOSTAS *et al.* (2002) investigaram a performance catalítica do níquel nos suportes La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ e MgO. Verificaram que a estabilidade e a performance do níquel aumenta conforme suportado em $La_2O_3 > Al_2O_3 > YSZ > MgO$. Assim como o MgO, o óxido de lantânio não possui sítios ácidos e promove a desidrogenação do etanol a acetaldeído.

Outro suporte básico estudado é o ZnO, que contrariamente a alumina e ao MgO, possui propriedade oxi-redutora. LLORCA *et al.* (2004) estudaram a adição de sódio ao catalisador de cobalto suportado em ZnO, onde houve aumento na produção de H_2 e estabilidade do catalisador pela supressão de deposição de carbono. O CeO_2 também possui características básicas e propriedades oxiredutoras. Por possuir a capacidade de estocar oxigênio, possui grande resistência a deposição de coque. NAVARRO *et al.* (2005), ao estudarem a oxidação do etanol em catalisadores de platina suportado em alumina modificada por cério e lantânio, observaram que a adição de CeO_2 à alumina inibe a sinterização das partículas do metal e garante alta dispersão da platina.

Um suporte pouco estudado ainda na reforma a vapor do etanol, embora promissor neste tipo de reação, é a zircônia que nos últimos tempos tem surgido como suporte para as espécies metálicas. A zircônia apresenta estabilidade térmica e alta condutividade iônica devido à grande concentração de vacâncias de oxigênio. Porém, as propriedades da ZrO_2 podem ser melhoradas pela dopagem com íons de ítrio e/ou cálcio que modificam a estrutura cristalina da zircônia, levando-a da fase monoclínica à fase cúbica, menos

compacta e, portanto, aumentando sua área superficial, ao mesmo tempo em que gera uma maior quantidade de vacâncias, aumentando a mobilidade iônica do oxigênio (BELLIDO e ASSAF, 2005). A adição de ZrO_2 a CeO_2 aumenta significativamente a capacidade de estocagem de oxigênio, assim como, propriedades oxiredutoras e estabilidade térmica. SRINIVAS *et al.* (2003) estudaram o comportamento do níquel no catalisador $NiO-CeO_2-ZrO_2$ e notaram que o catalisador permaneceu estável por mais de 500h sem desativar.

FATSIKOSTAS *et al.* (2002) estudaram catalisadores de níquel suportados em La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ e MgO. Os autores focaram o trabalho no catalisador Ni/La_2O_3 , pois este exibe alta atividade e excelente estabilidade para a reação de reforma do metano com CO_2 . Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação a úmido usando nitrato de níquel como precursor. As condições experimentais foram: razão molar água/etanol (3:1), vazão total (160 mL/min), temperatura (750 °C) e pressão atmosférica. Eles concluíram que o catalisador Ni/La_2O_3 é altamente seletivo à produção de H_2 (> 90%) a 750 °C, como pode ser visto na Figura 2.5. As seletividades a CO e CO_2 foram praticamente constantes, 60 e 35%, respectivamente. O único subproduto observado nestas condições foi metano. A seletividade do catalisador Ni/Al_2O_3 (Figura 2.5B) inicialmente foi comparável ao obtido pelo catalisador Ni/La_2O_3 , mas a seletividade dos produtos da reação progressivamente diminuíram com o tempo. Este comportamento ocorreu devido à formação de coque. A formação de coque pode ocorrer por vários meios, como pela reação de Boudouard (tabela 2.2, reação 2) ou a formação de eteno pela desidratação do etanol devido a acidez do suporte Al_2O_3 (reação 17). O catalisador Ni/YSZ apresentou alta seletividade a H_2 (92% aproximadamente), mas S_{CO} e S_{CO_2} mudaram com o tempo e tenderam a estabilizar após 20h de teste. Já o catalisador Ni/MgO pareceu estável nas condições estabelecidas, mas a seletividade a H_2 (80%) apresentou-se menor quando comparado aos outros catalisadores em questão.

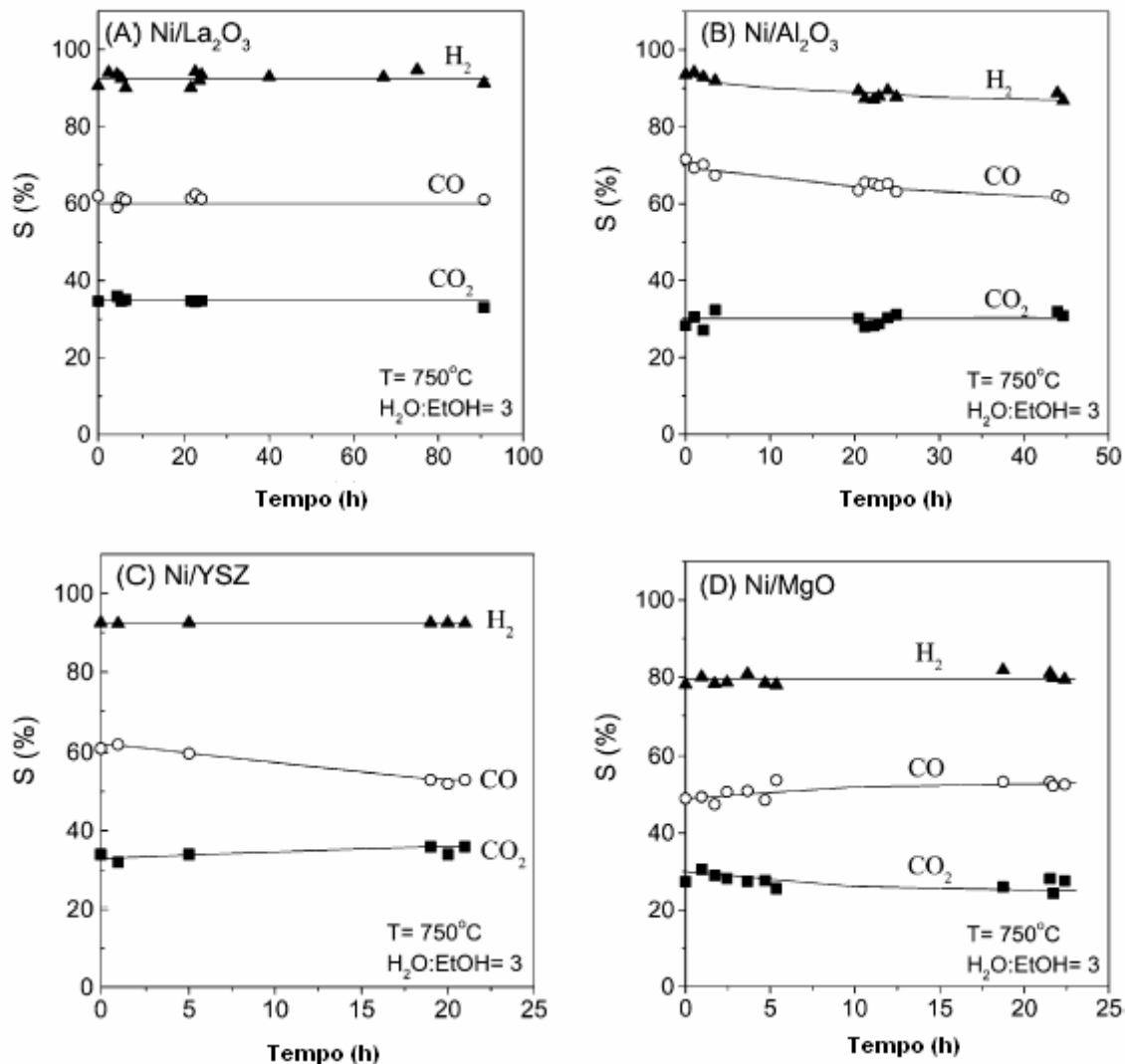


Figura 2.5 – Seletividade de H₂, CO e CO₂ para o catalisador 17% Ni suportado em: (a) La₂O₃; (B) Al₂O₃; (C) YSZ; (D) MgO; X_{EtOH}=100% (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).

LIBERATORI *et al.* (2005) estudaram o efeito do suporte em catalisadores de Ni e Co suportados na reforma a vapor do etanol. O suporte 12La-Al₂O₃ contendo 12% em peso de La foi preparado pela impregnação da γ -Al₂O₃ com uma solução aquosa de nitrato de lantânio, La(NO₃)₂.xH₂O e calcinado a 900°C. Os catalisadores 15Ni/Al₂O₃, 15Ni/La-Al₂O₃, 12Co/Al₂O₃ e 12Co/La-Al₂O₃ foram preparados pela impregnação de solução aquosa dos sais Ni(NO₃)₂.6H₂O ou Co(NO₃)₂.6H₂O aos suportes correspondentes. As condições experimentais foram: massa das amostras (120 mg), faixa de temperatura (250°C até 750°C) e pressão atmosférica. Foi utilizada uma mistura de reagentes

H₂O/etanol a uma razão de 6:1 e um fluxo de 2 mL/h. O suporte Al₂O₃ mostrou atividade para a desidratação do etanol a etileno em temperatura maior que 420°C. A adição de La sobre a superfície da Al₂O₃ (La-Al₂O₃) diminuiu significativamente a atividade para a desidratação do etanol a etileno. Os principais produtos formados sobre o catalisador 15Ni/Al₂O₃ em baixa temperatura (<375⁰C) foram acetaldeído, CO e CH₄, sendo que os produtos CO e CH₄ foram formados em quantidades equimolares. Estes resultados sugerem que o catalisador 15Ni/Al₂O₃ é ativo às reações de desidrogenação e hidrogenólise em baixa temperatura. Com o aumento da temperatura de 350°C para 400°C observou-se um forte decréscimo nas reações que levam à formação de CO e aumento da seletividade para CO₂ sobre o catalisador 15Ni/Al₂O₃. A seletividade para metano diminuiu significativamente para temperaturas maiores que 400°C, mostrando que a atividade para a reforma a vapor do metano tornou-se significativa em altas temperaturas (>400°C). A atividade para a reação de hidrogenólise e seletividade para o metano a baixa temperatura diminuiu com a adição de La ao catalisador de Ni. A baixa seletividade para CO dos catalisadores contendo La sugeriu que a formação de CH₄ e CO₂ em temperatura próxima de 400°C não pode ser relacionada com a reforma do aldeído acético (reação 11).

Os resultados da reação com catalisador de Co suportado em Al₂O₃ e La-Al₂O₃ tiveram como produto principal o acetaldeído formado em baixa temperatura (<375⁰C). A seletividade para CO e CH₄ á baixa temperatura (<375⁰C) foi relativamente menor que para os catalisadores de Ni suportado. Concluíram então que o catalisador de Co mostrou baixa atividade para hidrogenólise do acetaldeído para formar CO e CH₄ a baixa temperatura, diferentemente do observado para os catalisadores contendo Ni. Comparando os catalisadores de Co com similar teor de Co (12% peso) e diferentes suportes, Al₂O₃, La-Al₂O₃, observaram que a seletividade para o acetaldeído é depende do suporte, e é menor para o catalisador contendo La.

2.4.2 – Efeito do Metal

A literatura apresenta uma variedade de catalisadores utilizados na reforma a vapor do etanol. Considerando a influência da natureza do metal e o papel do suporte, AUPRÊTRE *et al.* (2002) propuseram estudar um catalisador altamente ativo na reforma,

com o intuito de maximizar a conversão de etanol a hidrogênio e obter alta seletividade para a formação de CO₂ (minimização do CO). Para tanto, testaram diferentes metais (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe) e vários suportes (γ -Al₂O₃, 12% CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, CeO₂-ZrO₂, ZrO₂). O suporte 12% CeO₂-Al₂O₃ foi preparado pela impregnação do suporte γ -Al₂O₃ com solução aquosa de Ce(NO₃)₆(NH₄)₂. Os catalisadores foram preparados pela impregnação dos diferentes suportes usando soluções aquosas dos correspondentes precursores (Rh(NO₃)₃, Pt(NH₃)₂(NO₂)₂, Pd(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, FeCl₃). As condições operacionais utilizadas foram: vazão molar água/etanol igual a 3, fluxo total de 100 mL/min, temperatura (500-800 °C) e pressão atmosférica. Eles concluíram que catalisadores Rh e Ni suportados em alumina foram os mais ativos e seletivos na reforma do etanol, como pode ser visto na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Reforma a vapor do etanol a 700 °C nos catalisadores Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn e Fe suportados em alumina (AUPRÊTRE *et al.*, 2002).

	Composição (%)						H ₂ produzido (g/h.g de catalisador)	Seletividade para CO ₂ (%)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		
Equilíbrio Termodinâmico	69,2	10	20	0,8	0	0	-	33
1% Rh/γ-Al₂O₃	72	21	7	0	0	0	2,3	75
1% Pt/γ-Al₂O₃	46	7	13	12	21	1	0,6	35
0,75% Pd/γ-Al₂O₃	55	2	18	15	9	1	1,1	10
0,67% Ru/γ-Al₂O₃	38	2	9	12	38	1	0,3	18
9,7% Ni/γ-Al₂O₃	70,5	18	11	0,5	0	0	3,1	62
9,1% Cu/γ-Al₂O₃	40	1	12	21	23	1	0,4	8
9,8% Zn/γ-Al₂O₃	42	0	16	21	20	1	0,4	0
8,7% Fe/γ-Al₂O₃	44	5	10	20	20	1	0,3	33

Pouca atividade e seletividade para CO₂ foi observada nos catalisadores de Pt, Cu, Zn e Fe suportados em alumina. Estes metais são conhecidos como catalisadores eficientes

para a reação de deslocamento (WGSR). O catalisador Ru é praticamente inativo na reforma, mas essencialmente ativo na reação de desidratação do etanol (formação de etileno – 38%). A desidratação também foi observada sobre os catalisadores de Cu, Pt, Zn e Fe. Notaram ainda que Pd, Cu e Zn foram pouco seletivos a CO₂ e ativos na reação de hidrogenólise para formação de metano. Os catalisadores Rh e Ni suportados em γ -Al₂O₃, 12% CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂, ZrO₂ também foram investigados, os resultados estão reportados na Tabela 2.5.

Os resultados da Tabela 2.5 mostram que, entre os catalisadores de Rh, o catalisador 1% Rh/ γ -Al₂O₃ é o mais seletivo a CO₂, enquanto o catalisador 1% Rh/ Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ é o mais seletivo a formação de hidrogênio. O CO₂ é um produto primário na reforma a vapor é transformado em CO via reação de deslocamento, alcançando o equilíbrio termodinâmico. Observa-se que os resultados obtidos com os catalisadores suportados em cério praticamente alcançam o equilíbrio termodinâmico, o mesmo pode-se dizer dos catalisadores de Ni. A atividade na reforma a vapor varia diretamente com o decréscimo da mobilidade dos grupos OH⁻ na superfície (9,7% Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ > 9,7% Ni/CeO₂ > 9,7% Ni/12% CeO₂- γ -Al₂O₃ > 9,7% Ni/ γ -Al₂O₃) e, a seletividade para o CO₂ é controlada pela atividade na reação de deslocamento (9,7% Ni/ γ -Al₂O₃ > 9,7% Ni/12% CeO₂- γ -Al₂O₃ > 9,7% Ni/CeO₂ > 9,7% Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂). O uso do cério como suporte, com alta atividade na reação de deslocamento, leva ao equilíbrio termodinâmico CO/CO₂ rapidamente.

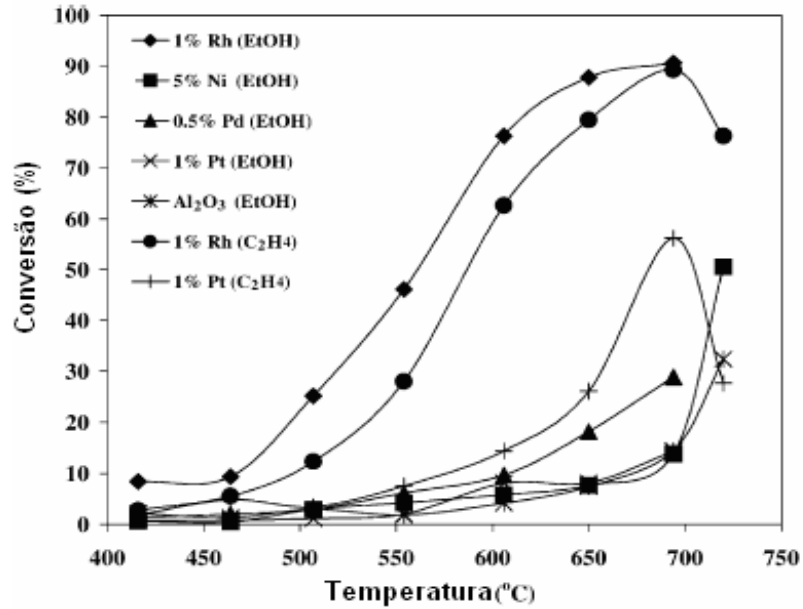
Tabela 2.5 – Reforma do etanol a 600 °C para os catalisadores Rh e Ni suportados em γ - Al_2O_3 , 12% CeO_2 - Al_2O_3 , CeO_2 , CeO_2 - ZrO_2 , ZrO_2 (AUPRÊTRE *et al.*, 2002).

	Composição (%)						H ₂ produzido (g/h.g de catalisador)	Seletividade para CO ₂ (%)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		
Equilíbrio Termodinâmico	64,7	14,9	13,4	7	0	0	-	53
1% Rh/γ-Al_2O_3	73,5	22	3	1	0,5	0	2,2	88
1% Pt/12% CeO_2-γ-Al_2O_3	63,5	17	7,5	12	0	0	4,3	69
1% Rh/CeO_2	63	16	13,5	5,5	2	0	4,0	54
1% Rh/$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	62	17	13	7,5	0,5	0	5,1	57
1% Rh/ZrO_2	57	17	5,5	3,5	16	0	0,5	74
Equilíbrio Termodinâmico	64,7	14,9	13,4	7	0	0	-	53
9,7% Ni/ γ-Al_2O_3	76	24	0	0	0	0	0,6	100
10% Ni/12% CeO_2-γ-Al_2O_3	65	15,5	3	3	13	0,5	2,5	84
10% Ni/CeO_2	63	21	8	8	0	0	4,1	72
10% Ni/$\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$	62	21	9	8	0	0	4,4	70
10% Ni/ZrO_2	68,5	20	7	3	1,5	0	2,5	74

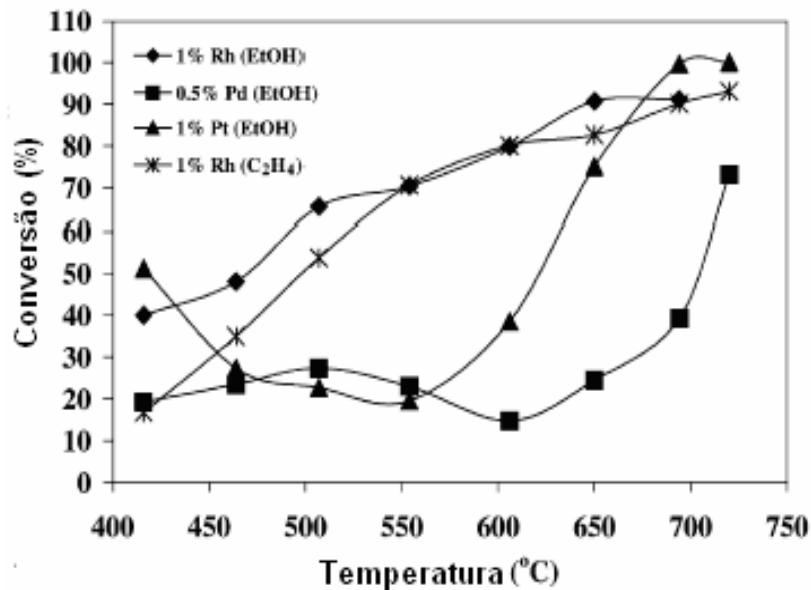
BREEN *et al.* (2002) compararam a atividade de vários metais (Rh, Pt, Pd e Ni) suportados por alumina e cério-zircônia na reforma do etanol. Os catalisadores (1% Rh/ CeO_2 / ZrO_2 , 1% Rh/ Al_2O_3 , 1% Pt/ Al_2O_3 , 0,5% Pd/ Al_2O_3 , 1% Pt/ CeO_2 / ZrO_2 , 1% Pd/ CeO_2 / ZrO_2 , 5% Ni/ Al_2O_3 , 5% Ni/ CeO_2 / ZrO_2) foram preparados por impregnação a seco

de óxidos comerciais (alumina e cério-zircônia). As condições experimentais foram: razão molar água/etanol igual a 3, fluxo total de 152 cm³/min, massa do catalisador = 100 mg, temperatura (400-750 °C). A Figura 2.6 apresenta a conversão do etanol e eteno nos catalisadores estudados.

Como o eteno foi um dos principais produtos formados á baixa temperatura em alguns catalisadores, os autores analisaram juntamente com a reforma a vapor do etanol, a reforma a vapor do eteno. A alumina mostrou pouca atividade. Os catalisadores de Pd, Pt e Ni mostraram pouca atividade e o catalisador Rh foi o que mostrou maior atividade. Os catalisadores suportados por alumina são ativos a baixa temperatura para a desidratação do etanol a eteno, que é convertido a alta temperatura a H₂, CO e CO₂ como produtos principais, e CH₄ como secundário. A ordem de atividade dos metais foi Rh > Pd > Ni = Pt. Nos catalisadores suportados por cério-zircônia não foi observado a formação de eteno, e a ordem de atividade a alta temperatura foi Pt ≥ Rh > Pd. As baixas temperaturas Rh, Pd e Pt tiveram atividade semelhante.



(A)



(B)

Figura 2.6 – Conversão do etanol e eteno sobre: (A) os catalisadores M/Al₂O₃; (B) os catalisadores suportados por CeO₂/ZrO₂ (BREEN *et al.*, 2002).

CAVALLARO *et al.* (2001) estudaram catalisadores de Co e Rh suportados em Al₂O₃ e MgO. Os catalisadores foram preparados por impregnação de RhCl₂ ou Co(NO₃)₂.6H₂O sobre γ -Al₂O₃. As condições experimentais utilizadas foram: razão molar

água/etanol igual a 8,4, fluxo total = 20 cm³/min, pressão = 1 bar e temperatura de 923 K. O catalisador Co/Al₂O₃, apesar de boa atividade inicial na reforma a vapor do etanol, favoreceu a formação de etileno e acetaldeído e, além disso, coque foi identificado no início da reação. A atividade do catalisador Co/Al₂O₃ decaiu muito mais com o aumento da velocidade espacial devido à formação de coque. A formação de coque está correlacionada com a presença de CoO_x adsorvido no suporte alumina. A Figura 2.7 apresenta a performance dos catalisadores em função do tempo e da velocidade espacial, respectivamente.

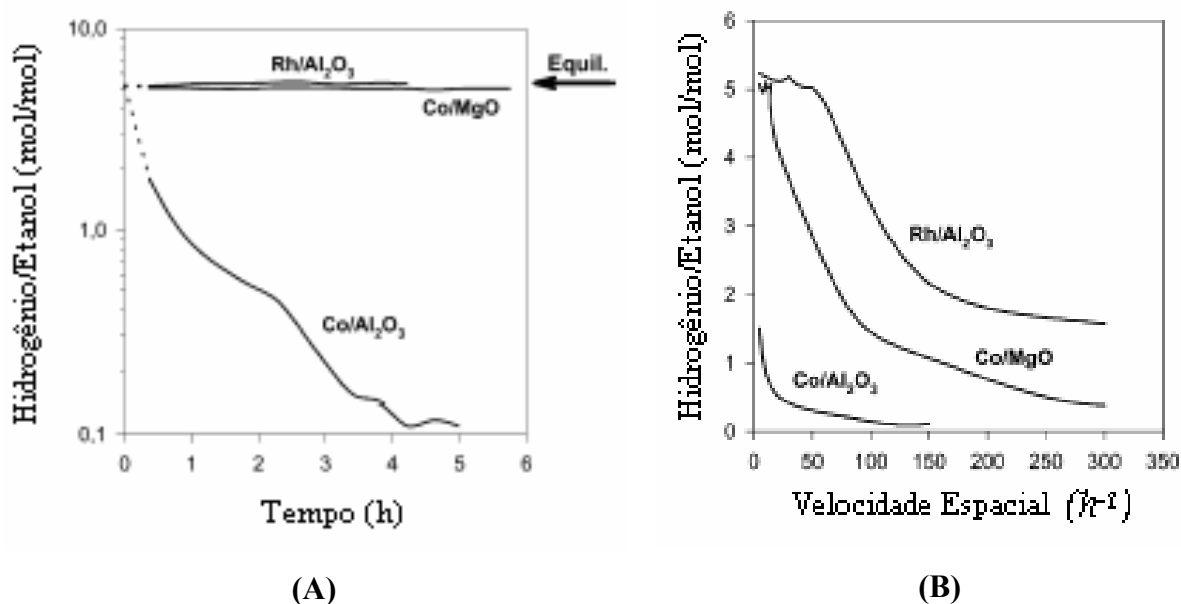


Figura 2.7 – Estabilidade dos catalisadores Rh e Co suportados: (A) em função do tempo; (B) velocidade espacial. P = 1 atm e T = 923 K (CAVALLARO *et al.*, 2001).

Os catalisadores Rh/Al₂O₃ e Co/MgO foram mais estáveis e após horas de teste uma pequena quantidade de coque foi formada. Não foi identificado coque logo no início da reação sobre a superfície do catalisador Co/MgO, mas este demonstrou menor estabilidade comparado ao catalisador Rh/Al₂O₃.

A estabilidade de catalisadores de cobalto suportados em Al_2O_3 , SiO_2 , MgO foi estudada por BATISTA *et al.*, 2003. Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e MgO com solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As condições experimentais foram: razão molar água/etanol igual a 3, fluxo molar de 2 mL/h e temperatura de reação de 400 °C. Na Figura 2.8 estão apresentados os resultados da reforma a vapor do etanol a 400 °C sobre os catalisadores estudados. Os catalisadores apresentaram alta conversão de etanol e foi observado que a reação praticamente não ocorre sobre espécies de cobalto oxidadas (CoO e Co_2O_3), indicando que o Co^0 é o sítio ativo para a reação. Na análise dos produtos da reforma, detectaram a presença de acetaldeído, éter etílico, acetona e acetato de etila. No entanto, a soma das porcentagens destes produtos no efluente foi menor do que 1%. Estes catalisadores apresentaram cerca de 70% de hidrogênio na fase gasosa. Além de hidrogênio, os catalisadores produziram CO , CO_2 e metano. O catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produziu eteno, enquanto o catalisador Co/SiO_2 produziu a maior quantidade de metano e o Co/MgO a maior concentração de CO . A formação de metano por Co/SiO_2 foi atribuída à metanação e também através da decomposição do etanol.

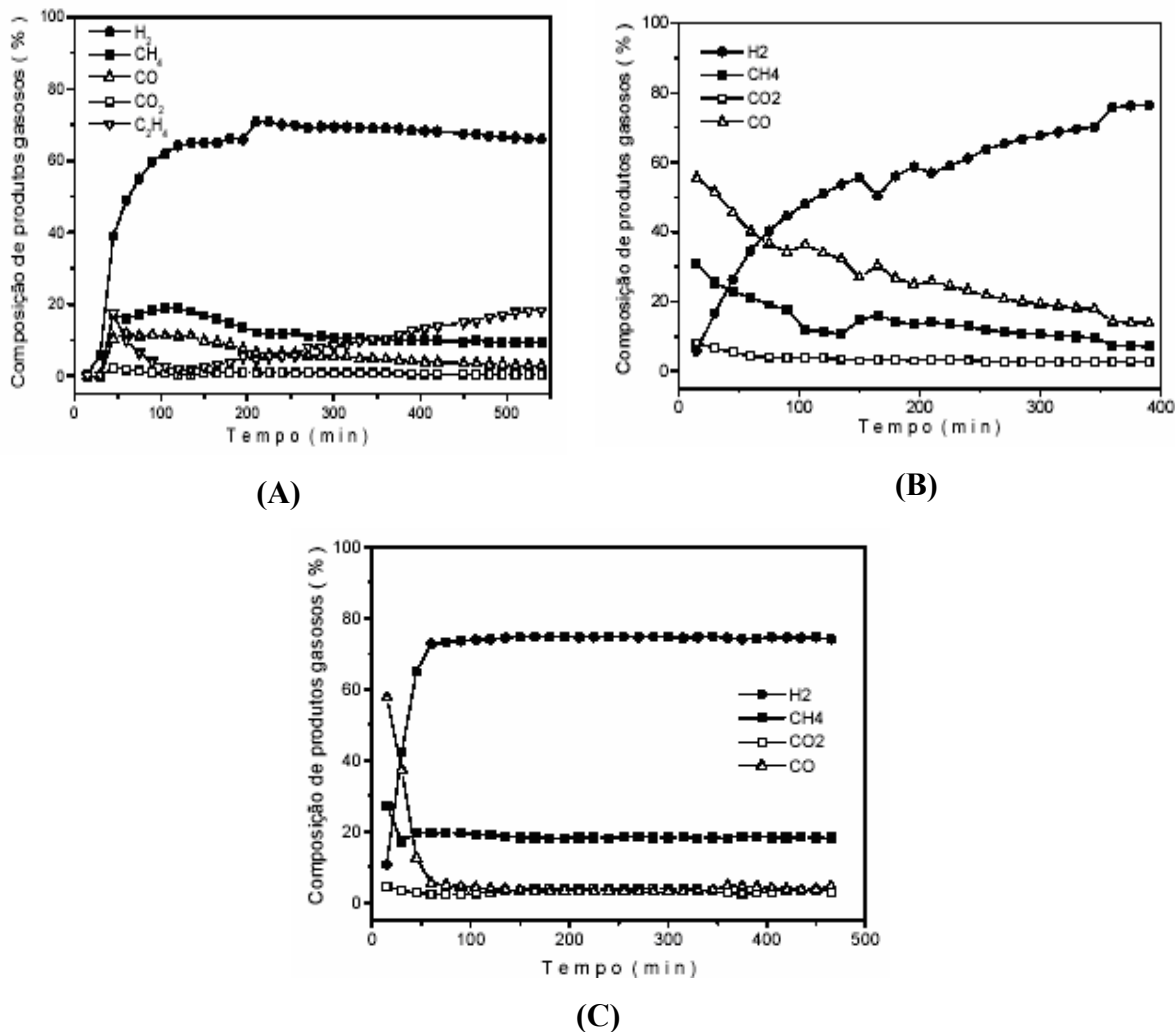


Figura 2.8 – Composição dos produtos gasosos obtida sobre os catalisadores: (A) Co/Al₂O₃, (B) Co/SiO₂ e (C) Co/MgO (BATISTA *et al.*, 2003).

GOMES e ASSAF (2005) estudaram catalisadores de rutênio suportado em CeO₂/Al₂O₃ na reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram obtidos pelo método da impregnação a partir do sal RuCl₃.1H₂O, com teor mássico de Ru impregnado nas amostras de 3% (3%Ru/Al₂O₃; 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃; 3%Ru/CeO₂). Os testes catalíticos tiveram como parâmetros: razão molar de alimentação água/etanol de 3:1, fluxo total de 2,5 mLh⁻¹. As reações foram realizadas em duas temperaturas, 400 e 600°C. Na Figura 2.9 estão apresentadas às seletividades obtidas a 400°C e 600 °C para os catalisadores 3%Ru/Al₂O₃, 3%Ru/CeO₂ e 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃.

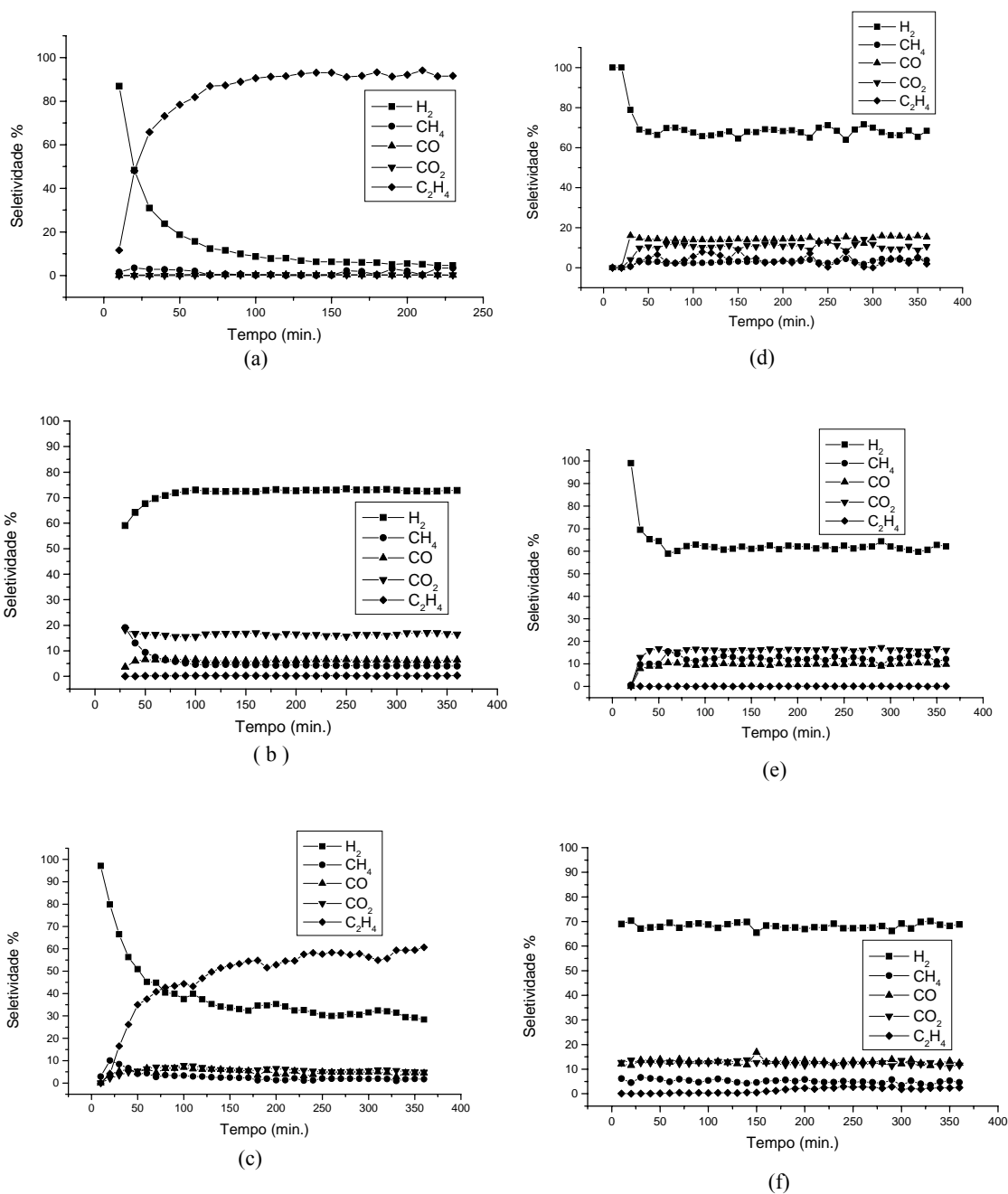


Figura 2.9 – Seletividade percentual dos produtos gasosos formados durante as reações catalíticas a 400°C: (a) 3%Ru/Al₂O₃; (b) 3%Ru/CeO₂; (c) 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃ e 600 °C: (d) 3%Ru/Al₂O₃; (e) 3%Ru/CeO₂; (f) 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃ (GOMES e ASSAF, 2003).

Os autores observaram que todos catalisadores, com exceção dos catalisadores 3%Ru/Al₂O₃ (Figura 2.9a) e 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃ (Figura 2.9c), ambos a 400°C, foram ativos para a produção de hidrogênio. O catalisador 3%Ru/Al₂O₃ (Figura 2.9a) apresentou uma conversão de etanol de 92% e seletividade para H₂ menor que 10%. A alta seletividade

para eteno, maior que 90%, ocorreu devido aos fortes sítios ácidos da alumina. Porém, com o aumento da temperatura reacional para 600°C, Figura 2.9d, houve um aumento tanto na conversão de etanol, 97%, quanto na seletividade para H₂, 70%. Nesta condição, a seletividade para eteno foi da ordem de 5%, ou seja, a reação de desidratação foi desfavorecida pelo aumento da temperatura. Para o catalisador 3%Ru/CeO₂ (Figuras 2.9b e 2.9e) a conversão de etanol foi de 68% a 400 °C, com alta seletividade para H₂ (73%). A 600°C (Figura 2.9e) houve também um aumento na conversão de etanol (99%), com uma seletividade de 65% para H₂. Em ambas as temperaturas a produção de eteno foi praticamente nula. Para o catalisador 3%Ru/20%CeO₂/Al₂O₃ (Figuras 2.9c e 2.9f), a 400°C há alta seletividade para eteno (~60%), frente a uma conversão de etanol de 95%, contra uma baixa seletividade para H₂ (~35%), provavelmente provocada pelo baixo recobrimento de céria sobre a γ -alumina. Com o aumento da temperatura, a desidratação do etanol provocada pela γ -alumina deixa de ser importante, passando a apresentar uma seletividade praticamente nula para eteno, enquanto a seletividade para H₂ foi de 70%. Com este catalisador a conversão de etanol foi de 96%. Assim, a ordem decrescente de seletividade para H₂ foi: 3%Ru/CeO₂ a 400°C > 3%Ru/Al₂O₃ a 600°C = 3%Ru/20%CeO₂-Al₂O₃ a 600°C > 3%Ru/CeO₂ a 600°C.

A reforma a vapor do etanol foi estudada por ZHANG *et al.* (2006) em catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em CeO₂. Os catalisadores M/CeO₂ (M = 2%Ir, 15%Co e 15%Ni) foram preparados pelo método deposição-precipitação. As condições experimentais empregada nos testes foram: temperatura (300 a 700 °C), massa das amostras (300 mg), razão molar H₂O/etanol (3:1) e GHSV = 6000 mL/g.h. A conversão do etanol aumentou rapidamente e a completa conversão do etanol em CH₄, CO, CO₂ e H₂ ocorreu em 450 °C nos catalisadores de Ir e Ni. Enquanto que para o catalisador de Co somente em 500 °C houve a completa conversão do etanol e a formação dos subprodutos aldeído acético e acetona, à baixa temperatura as principais reações ocorridas no catalisador Ir foram a desidrogenação a acetaldeído e a decomposição do etanol em metano e CO₂. Os autores atribuíram a formação de cetona à descarbonilação do aldeído acético (2CH₃CHO → CH₃COCH₃ + CO + H₂). O CO produzido pela decomposição do etanol foi convertido em CO₂ pela reação de deslocamento. Para o catalisador de Co, houve uma quantidade razoável de acetona formada e uma pequena quantidade de metano à baixa temperatura,

indicando que o Co possui uma fraca capacidade em quebrar as ligações C-C das moléculas do etanol. Para o catalisador de Ni observou-se traços de acetona e a reação principal foi a decomposição do etanol em metano e CO₂. Ao contrário do Co, o Ni tem grande capacidade em quebrar as ligações C-C do etanol, como visto anteriormente. Observaram ainda que as reações de reforma a vapor do etanol à baixa temperatura são fortemente dependentes da capacidade dos metais em quebrar as ligações C-C do etanol. A alta temperatura houve significativo aumento da concentração de CO e um decréscimo da concentração de metano e CO₂, indicando a reforma do metano e a reação de deslocamento como as reações principais. A Figura 2.10 mostra a concentração dos produtos em função da temperatura.

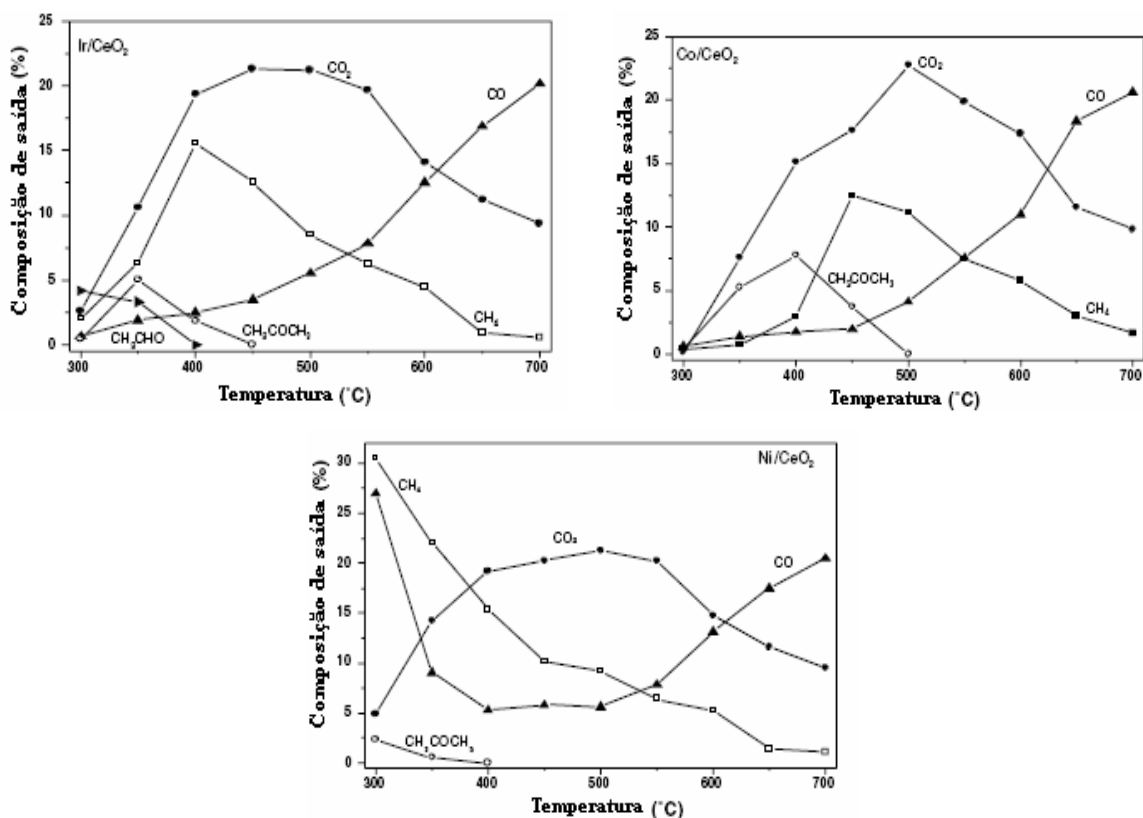


Figura 2.10 – Efeito da temperatura de reação para os produtos da reforma a vapor do etanol em catalisadores M/CeO₂ (ZHANG *et al.*, 2006)

2.4.3 - Catalisadores de Níquel

O níquel é um bom catalisador das reações de hidrogenação e desidrogenação devido a sua alta atividade e baixo custo. Além disso, possui grande atividade na reforma a vapor do etanol. O níquel puro tem a capacidade de romper as ligações do etanol na seguinte ordem: O-H, -CH₂-, C-C e -CH₃. A adição de Cu, Cr ou K melhoram ainda mais a performance do Ni. O enriquecimento eletrônico do níquel devido à presença de um álcali pode modificar a interação entre os intermediários adsorvidos e o metal. Entretanto, o níquel possui limitação quanto à atividade na reação de deslocamento. Possui atividade na hidrogenação e conseqüentemente auxilia na combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos sobre a superfície do catalisador para formar H₂ (VAIDYA e RODRIGUES, 2006).

COMAS *et al.* (2004) estudaram a reforma do etanol no catalisador Ni/Al₂O₃. O catalisador com uma área específica de 15 m²/g e 35% de Ni (peso/peso) foi reduzido sob fluxo de hidrogênio (10 mL/min) e nitrogênio (90 mL/min) a 600 °C por 1h. As condições catalíticas foram: razão molar água/etanol (1-6); temperatura (300-500 °C); fluxo total (210 mL/min). Observaram que a 300 °C o etanol reage completamente para formar CH₄, CO e H₂, via aldeído acético e etileno. A alta temperatura (acima de 500 °C) e razão H₂O/etanol igual a 6 houve aumento da seletividade a hidrogênio (91%). Observaram que paralelamente ocorreu a reforma do metano e a deposição de carbono. A Figura 2.11 apresenta os resultados encontrados pelos autores.

Para redução do coque utilizaram razão molar O₂/etanol de 0 a 0,6. A formação de CO e CO₂ aumentou nas razões analisadas, enquanto o metano e H₂ mantiveram-se praticamente constantes. Para razões de 0,6 a 1, houve aumento na formação de hidrogênio, enquanto metano diminuiu, dessa forma, o carbono depositado sobre as partículas do catalisador foi oxidado em razões O₂/etanol de 0 a 0,6. O metano foi oxidado para razões molares O₂/etanol maior que 0,6. Nas razões estudadas, a presença do oxigênio não reduziu a quantidade de CO.

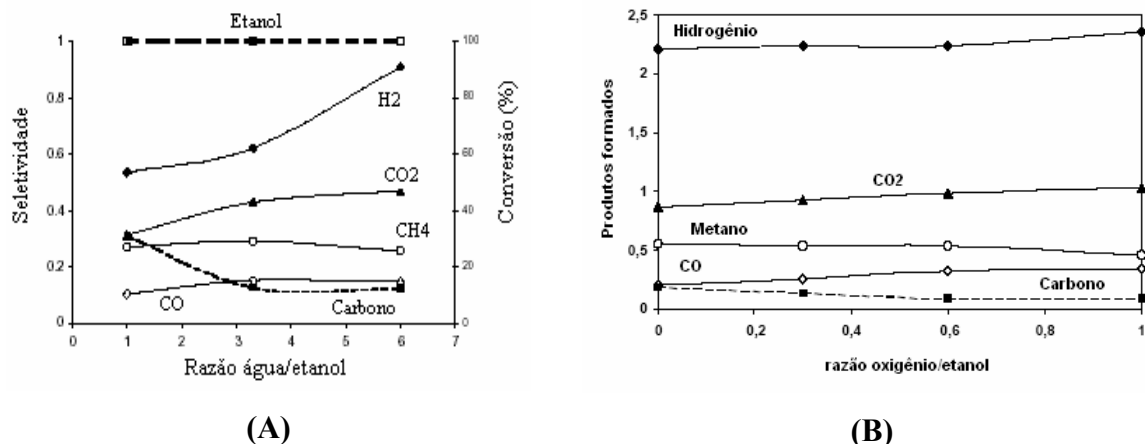


Figura 2.11 – (A) Efeito da razão molar água/etanol na conversão do etanol e seletividade para o catalisador Ni/Al₂O₃, temperatura de 450 °C e tempo espacial igual a 1 mg min/mL; (B) Efeito do oxigênio na reforma a vapor do etanol. Temperatura a 500 °C, razão água/etanol igual a 3,3 e tempo espacial igual a 1 mg min/mL (COMAS *et al.*, 2004).

FRENI *et al.* (2003) investigaram catalisadores de Ni e Co suportados em MgO. Para tanto, utilizaram amostras com diferentes teores de Ni e Co e as compararam com um catalisador industrial. As amostras NM, 5% Ni/MgO_{MM}; NM1, 20% Ni/MgO_{MM}; CM, 5% Co/MgO_{MM}; e CM1, 20% Co/MgO_{MM} foram preparadas pelo método de impregnação a úmido, utilizando soluções de etanol absoluto dos respectivos nitratos e MgO_{MM} (Produto Martin Marietta, Estados Unidos; BET = 120 m²/g). A amostra NU (18% Ni/MgO_{UBE}) foi preparada pelo método de impregnação a úmido utilizando 10% (v/v) solução etanol-ciclohexano e acetilacetato de níquel (Ni(C₅H₇O₂)₂) e MgO_{UBE} (produto UBE, Japão; BET = 30 m²/g). Uma fração do catalisador NU foi tratado em ar (amostra NU-B) por 24h a 650 °C para promover a formação da solução sólida NiO-MgO. Para efeito de comparação, o catalisador industrial (G90-B Sud-Chemie) contendo [14% NiO + 78% α-Al₂O₃ + 8% CaO] foi testado. Através de análise TPR observaram que a formação da solução sólida NiO-MgO é redutível acima de 550 °C, atribuído aos íons Ni⁺² localizados na rede do MgO. Além disso, notaram que a fração NiO diminui com a dispersão do metal (NM 68% e NM1 20%). Já os catalisadores de Co reduzem a CoO mais facilmente (CM 84% e CM1 60%). Ao contrário do níquel, os íons Co⁺² não difundem na rede do MgO.

A Tabela 2.6 apresenta as características físico-químicas dos catalisadores Ni e Co suportados.

Tabela 2.6 – Características físico-químicas dos catalisadores Ni e Co suportados (FRENI *et al.*, 2003).

Amostras	Metal (%peso)	Dispersão (%)	d^a (nm)	d^b (nm)
NM	5	16,8	6	8,3
NM1	20	10,3	6,3	9,8
CM	5	19,8	5,1	11,8
CM1	20	14,2	7,1	14
NU	18	26,6	3,8	10,4
NU-B	18	14	7,2	12
G-90B	13	2	30	-

d – diâmetro das partículas; ^a catalisador virgem; ^b catalisador usado

Os autores concluíram que os catalisadores de Ni suportados exibem grande atividade e seletividade ao H₂ comparado aos catalisadores de Co suportados, como uma conseqüência da menor tendência do níquel metálico de se oxidar durante a reação. Ni e Co são afetados pela sinterização inicial do metal devido à presença de excesso de água na reação. Entretanto, o processo de sinterização afeta somente as pequenas partículas do metal e pára quando as partículas atingem 10-15 nm de tamanho. Os autores observaram através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que após reação, ao contrário dos catalisadores de Ni, as partículas de cobalto não foram detectadas sobre a superfície do MgO. O desaparecimento de partículas de Co provavelmente foi causado pela oxidação do metal durante a reação. Para confirmar tal hipótese, amostras de Co/MgO foram reduzidas sob fluxo de H₂ a 400 °C para permitir a redução de Co sobre a superfície de MgO. Assim, ficou confirmada a presença de partículas de Co sobre a superfície, ocorrendo oxidação do Co durante a reação, acompanhado de sinterização. Já os catalisadores de Ni suportados foram mais resistentes à oxidação pela água que os de Co. A Figura 2.12 representa a produtividade de hidrogênio em função da conversão de etanol para todos os catalisadores.

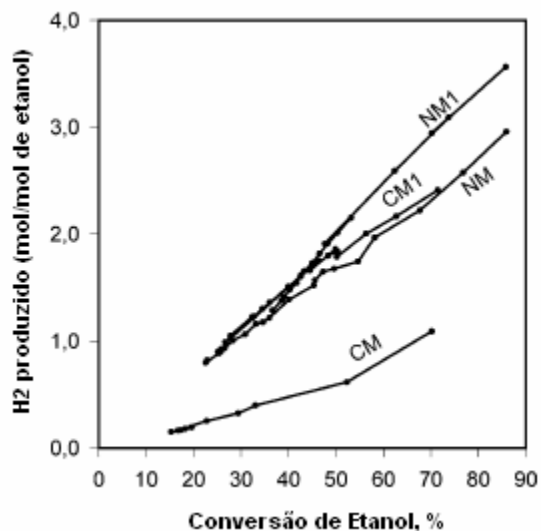


Figura 2.12 – Comparação dos catalisadores Ni e Co suportados por MgO em termos de hidrogênio produzido como uma função da conversão de etanol (FRENI *et al.*, 2002).

As amostras CM1, NM e NM1 mostraram comportamento similar à conversão do etanol na faixa de 20 a 50%. Com o aumento da conversão do etanol, as diferenças ficaram mais visíveis e a conversão do etanol atingiu um equilíbrio (>80%), na qual o catalisador NM1 mostrou melhor performance.

RECHE e ASSAF (2003), estudaram catalisadores de Ni/Co suportado em alumina na reforma a vapor do etanol. Os catalisadores 4%Ni/Al₂O₃, 4%Ni/8%Co/Al₂O₃, 2%Ni/8%Co/Al₂O₃ e 8%Co/Al₂O₃ foram preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente. Os ensaios de reforma a vapor do etanol foram realizados a 400°C, utilizando-se fluxo total de reagentes de 2 mLh⁻¹, massa de catalisador de 150 mg e razão molar água/etanol igual a 3:1. Observaram que para o catalisador contendo 8%Co, foram obtidas as menores conversões de etanol (43%), e que a adição de níquel levou a um aumento no valor desta conversão. A conversão obtida com o catalisador 4%Ni atingiu valores de 100%, concluindo que a adição de níquel ao catalisador levou a um favorecimento da quebra da ligação C-C. O catalisador 8%Co foi o que obteve a melhor relação molar hidrogênio pelo tempo de reação, a adição de níquel não favoreceu a formação do hidrogênio. Notaram ainda que a partir de algumas horas de reação, o catalisador contendo níquel tendeu a fornecer os mesmos resultados obtidos para o catalisador 8%Co. Sobre o catalisador 4%Ni ocorreu uma alta formação de eteno (85%), e

baixa formação de hidrogênio (7%) e de metano (5%). O catalisador 8%Co apresentou um comportamento diferente, com concentrações maiores em hidrogênio (35%) e em metano (35%) sem apresentar formação de eteno. A alta formação de eteno ocorreu, provavelmente, devido ao grau de cobertura incompleto dos sítios ácidos da alumina, levando à reação de desidratação do etanol. Para os demais catalisadores praticamente não ocorreu formação de eteno, provavelmente devido ao maior recobrimento do suporte, levando a um menor número de sítios ácidos disponíveis. A adição de níquel mostrou uma tendência a formar menores quantidades de metano e praticamente não alterou a de CO. A fim de verificar a influência da acidez do suporte sobre a distribuição de produtos realizaram uma neutralização dos sítios ácidos da alumina com KOH e posteriormente realizaram a impregnação com 8% de cobalto. Os resultados indicaram que o teor de metano e de hidrogênio na composição dos produtos gasosos praticamente não sofreu alteração.

SUN *et al.* (2004) investigaram o catalisador Ni/Y₂O₃ na reforma a vapor do etanol. Sabe-se que o Ni é utilizado como catalisador em reações de hidrogenação e desidrogenação devido a sua alta atividade. É sabido, também, que óxidos de terras raras são altamente alcalinos e favorecem a desidrogenação de álcoois. Y₂O₃ é mais ativo para desidrogenação que óxidos de outros elementos, como lantânio. As condições experimentais utilizadas foram: razão molar água/etanol igual a 3, fluxo total 0,4 cm³/min (W/F = 7200 g.s/cm³), P = 1 atm e temperatura (300-600 °C). Nesta faixa estudada, não detectaram a formação de C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆, indicando que não houve desidratação do etanol. Isto é peculiar do catalisador, pois o suporte Y₂O₃ não possui sítios ácidos dominantes, o que é necessário para que ocorra a desidratação. Na faixa de temperatura 300-380 °C observaram a formação de aldeído acético, que apesar da pouca quantidade formada, indicou duas importantes possibilidades: o catalisador estudado tem a capacidade de desidrogenar o etanol e a habilidade em quebrar as ligações C-C do aldeído acético. Houve uma pequena quantidade de coque formado na faixa de temperatura de 400 a 650 °C. A Figura 2.13 demonstra a relação da seletividade dos produtos e conversão do etanol com o tempo. O etanol foi totalmente convertido nas condições estudadas. A seletividade a hidrogênio aumentou durante as 59h de 49,6% a 61,4% e decaiu durante as 7h restantes de 61,4% a 53,8%.

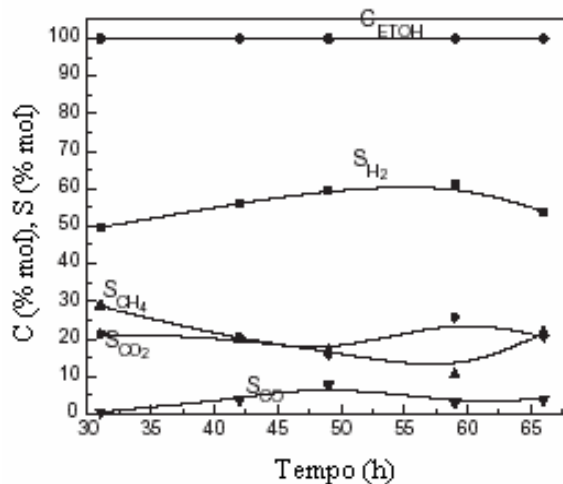


Figura 2.13 – Conversão de etanol e seletividade de H₂, CO, CO₂ e CH₄ em função do tempo, obtido pelo catalisador Ni/Y₂O₃. Condições experimentais: massa do catalisador 10g, tamanho de partícula 0,5-1mm, razão molar água/etanol=3, fluxo de 0,4 cm³/min (W/F=1500 g.s/cm³), T=550 °C, P=1 atm (SUN *et al.*, 2004).

A reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel suportado em espécies de ZrO₂ foi estudada por BELLIDO e ASSAF em 2005. Os catalisadores contendo 15% de níquel em massa foram preparados sobre três suportes diferentes: ZrO₂ (Z), ZrO₂ estabilizada com ítrio (YSZ) e ZrO₂ estabilizada com cálcio (CSZ). Para a deposição de níquel foi usado o sal Ni(NO₃)₂.3H₂O mediante o método de impregnação úmida (15NiZ, 15NiYSZ e 15NiCSZ). As condições experimentais dos testes catalíticos foram: razão molar etanol/água de 1:3, com fluxo total de 2,5 mLh⁻¹, temperatura de 500 e 600°C, massa das amostras (150 mg), (W/F = 0,16 g.s⁻¹cm³). As Figuras 2.14 e 2.15 apresentam os resultados da reforma a vapor de etanol a 500 °C e 600 °C, respectivamente.

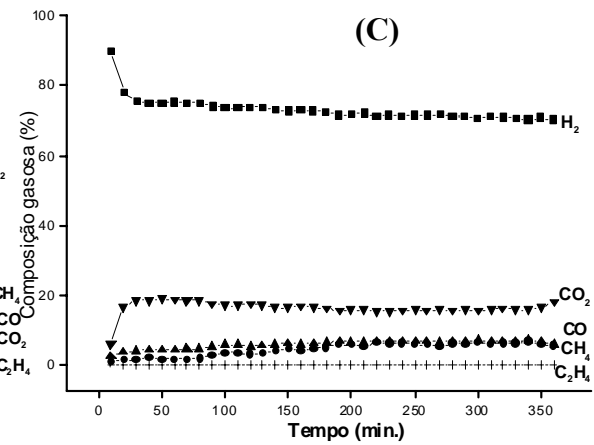
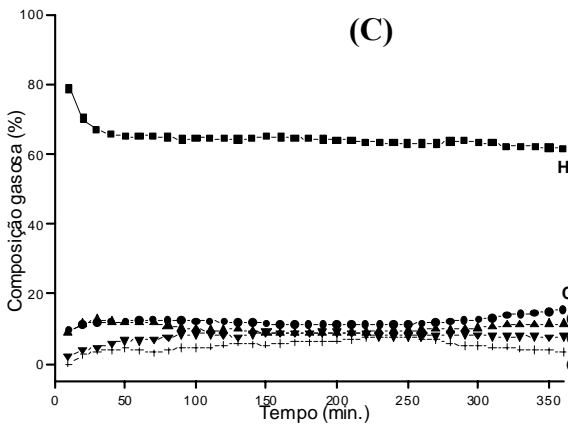
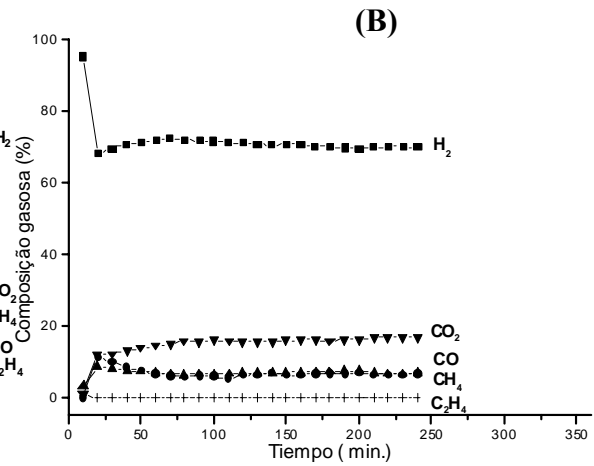
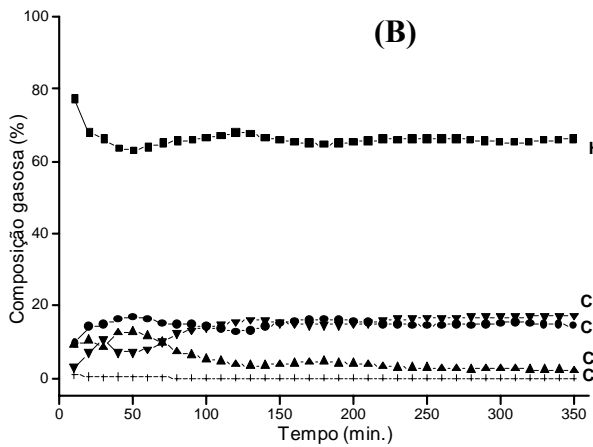
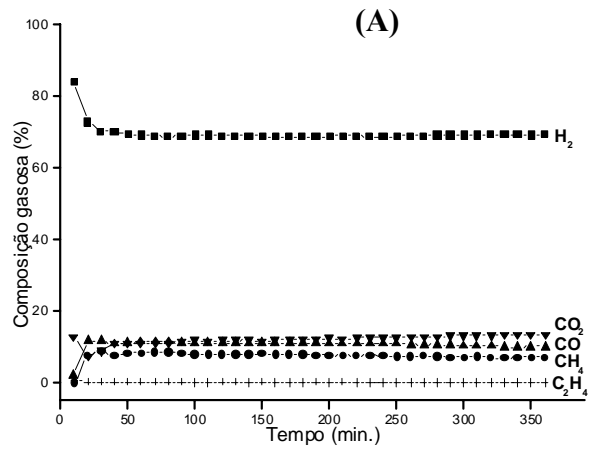
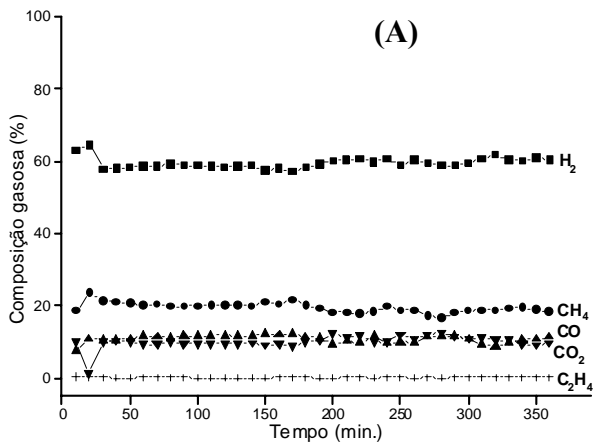


Figura 2.14 – Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a 500°C: (A) 15NiZ, (B) 15NiCSZ e (C) 15NiYSZ (BELLIDO e ASSAF, 2005).

Figura 2.15 – Composição molar dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol a 600°C: (A) 15NiZ, (B) 15NiCSZ e (C) 15NiYSZ (BELLIDO e ASSAF, 2005).

O nível de conversão do etanol obtido foi praticamente 100%, durante as 6 horas de reação. A análise dos produtos gasosos mostrou a formação de H₂, CH₄, CO e CO₂. O rendimento em C₂H₄ foi baixo, o que já era esperado devido aos suportes possuírem caráter ácido fraco, e não foi detectada a presença de C₂H₂ ou C₂H₆. A formação destes produtos gasosos indicou que os catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ e ZrO₂ modificada são ativos para a quebra da ligação C-C. Observa-se para todos os catalisadores um aumento na produção de hidrogênio e uma redução na formação de metano, quando a temperatura se eleva de 500°C para 600°C. A reação de metanação (CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O) não ocorreu nas condições utilizadas e a produção de C₂H₄ foi praticamente nula, exceto para o 15NiYSZ que a 500°C mostrou uma porcentagem de 5,5% e que diminuiu praticamente a zero quando se elevou a temperatura para 600°C. Para o catalisador 15NiZ (Figuras 2.13a e 2.14a), o aumento da temperatura de reação, de 500°C para 600°C, provocou um aumento na concentração de H₂ de 59,2% para 69,0% e um proporcional decréscimo na concentração de CH₄, de 19,5% para 7,7%. As concentrações de CO e CO₂ permaneceram praticamente constantes. Notaram a presença de coque no catalisador, após a reação, através da reação de Boudouard. Sobre o catalisador 15NiCSZ, com o aumento da temperatura de 500 para 600°C houve um aumento na concentração de H₂ (65,6% para 70,6%) acompanhado de um decréscimo na concentração do CH₄ (15,0% para 7,0%), de um aumento na concentração do CO (4,7% para 7,0%) e tendo a concentração de CO₂ permanecido praticamente constante (15,0%). No catalisador 15NiYSZ quando se aumentou a temperatura de 500°C para 600°C, observou-se um aumento na concentração de H₂ (64% para 72,4%), acompanhado de um pronunciado decréscimo na concentração do CH₄ (12,3% para 4,8%) e do CO (10% para 6,2%) e de um forte aumento na concentração do CO₂ (8% para 16,6%). Estas variações nas concentrações dos produtos gasosos foram mais pronunciadas do que aquelas obtidas com o catalisador 15NiCSZ. A queda na concentração do CH₄ está relacionada com o aumento da concentração do CO₂. A presença de coque no catalisador 15NiYSZ, após a reação, indicou também a ocorrência da reação de Boudouard. A partir dos resultados obtidos verificaram que todos os catalisadores testados foram ativos a reforma de etanol. Entretanto, uma diferença notável entre estes sistemas foi relacionada ao efeito do suporte na distribuição dos produtos gasosos formados, ou seja, as modificações da ZrO₂, dopando-a com Y₂O₃ e CaO, encontraram-se intimamente

relacionadas com o comportamento e a distribuição do CH_4 , CO e CO_2 . Assim supuseram que embora a quebra das ligações C-C aconteça sobre as espécies de níquel, o suporte tem um papel preponderante nas etapas seguintes, que seguem a quebra das ligações C-C. O propósito dos autores em dopar a ZrO_2 com Y_2O_3 e CaO foi modificar principalmente suas propriedades condutoras ao aumentar o número de vacâncias de oxigênio, o que afeta o equilíbrio principalmente do CO e do CO_2 . Como se pode observar, através dos resultados obtidos, há uma variação na composição dos produtos gasosos, quando se compara a ZrO_2 pura com a modificada. Quando foi utilizada a ZrO_2 modificada a concentração do CO teve um forte decréscimo em comparação a concentração obtida com a ZrO_2 pura, devido, provavelmente, ao aumento das vacâncias de oxigênio na ZrO_2 modificada, que estaria favorecendo o aumento da concentração do CO_2 . Quando comparados os resultados do 15NiYSZ e 15NiCSZ, observaram um melhor desempenho na produção do H_2 e conversão de CH_4 sobre o 15NiYSZ.

Estes mesmos autores em 2006 estudaram a adição de MgO no suporte de zircônia em catalisadores de níquel. Prepararam os catalisadores 5%Ni/8%MgO/ ZrO_2 , 5%Ni/4%MgO/ ZrO_2 e 5%Ni/2%MgO/ ZrO_2 . Nos testes catalíticos realizados, o desempenho nas reações de reforma do etanol seguiu a ordem: 5%Ni/4%MgO/ ZrO_2 > 5%Ni/8%MgO/ ZrO_2 > 5%Ni/2%MgO/ ZrO_2 . Este comportamento foi relacionado com a presença de espécies de níquel que sofreram influência dos suportes utilizados. Suportes de ZrO_2 com diferentes teores de MgO apresentaram uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio disponíveis, produto da formação da solução sólida ZrO_2/MgO , melhorando o comportamento catalítico, tanto nos níveis de conversão do etanol como no rendimento dos produtos gasosos. Juntamente com a reação de reforma ocorre a desidrogenação do etanol, com a conseqüente decomposição a metano, CO e hidrogênio. O avanço da reação de deslocamento foi favorecido pela interação entre as vacâncias do suporte e a fase metálica impregnada.

2.4.4 - Catalisadores de Metais Nobres

Vários estudos foram realizados em relação às reações que ocorrem sobre os metais e nota-se que diferentes catalisadores induzem a diferentes reações na produção de hidrogênio. Algumas características são peculiares de certos metais. Por exemplo, Rh é conhecido por ativar muito bem as ligações C-H. Segundo IDRIS (2004) e DIAGNE *et al.* (2002), o Rh é eficiente na dissociação da ligação C-C, o que se faz necessário para uma eficiente decomposição do etanol. Esta propriedade é evidenciada pelo aumento na produção de metano e diminuição de acetaldeído. FIERRO *et al.* (2003), observaram que este metal é mais ativo e seletivo comparado aos metais Pt, Pd e Ru. DESCORME *et al.* (2000) notaram que o metal Rh é pouco ativo para a reação de deslocamento. DIAGNE *et al.* (2002) também observaram este comportamento. Na revisão sobre a reforma a vapor do etanol feita por VAIDYA e RODRIGUES (2006) observou-se que a platina tem grande estabilidade térmica, além de grande atividade na reação de deslocamento. O catalisador Ru também possui boa versatilidade tendo boa atividade na reforma a vapor de hidrocarbonetos.

DIAGNE *et al.* (2002) estudaram catalisadores de ródio suportados em CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂. Os resultados encontrados estão reportados nas Tabelas 2.7 e 2.8 e Figura 2.16.

Tabela 2.7 – Composição dos produtos da reação a 450 °C e conversão total para catalisadores de ródio (DIAGNE *et al.*, 2002).

Composição (%)	Rh/CeO ₂	Rh/ZrO ₂	Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce/Zr=4)	Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce/Zr=2)	Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ (Ce/Zr=1)
H ₂	69,1	71,7	70,3	69,2	70,3
CH ₄	8,2	6,0	7,3	8,5	7,3
CO	3,5	2,1	1,6	1,6	1,5
CO ₂	19,2	20,2	20,8	20,7	20,9

Tabela 2.8 – Razão molar CO₂/CO em função da temperatura para razão etanol/água (1/8) sobre catalisadores de ródio (DIAGNE *et al.*, 2002).

CO ₂ /CO	Rh/CeO ₂	Rh/ZrO ₂	Rh/CeO ₂ - ZrO ₂ (Ce/Zr=4)	Rh/CeO ₂ - ZrO ₂ (Ce/Zr=2)	Rh/CeO ₂ - ZrO ₂ (Ce/Zr=1)
300 °C	0,36	0,87	1,09	0,49	0,84
350 °C	3,14	4,3	6,9	3,9	28
400 °C	5,1	12,7	27,7	11,1	32,5
450 °C	5,5	9,4	13,1	13,1	14,1
500 °C	5,6	5,9	7,0	7,9	7,5

A presença de ZrO₂ ou a adição de CeO₂ diminuem a quantidade de CO, sendo que a razão CO₂/CO é sensível não somente à temperatura de reação, mas também a quantidade relativa de ZrO₂ (ou CeO₂). O efeito não é linear e o catalisador com maior razão CO₂/CO contém igual quantidade de Ce e Zr (Ce/Zr=1). O catalisador Rh/CeO₂ é um bom para a reação de deslocamento (WGS). O catalisador Rh/ZrO₂ é o mais eficiente para a formação de CO₂ que o de CeO₂. A razão pode estar relacionada à alta atividade na reação WGS e não devido à oxidação direta de CO a CO₂. A Figura 2.15 mostra a presença de CH₄ e CO, indicando que a reforma do etanol ocorre via intermediário oximetacíclico: $CH_2-CH_2O \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$, característica deste catalisador. A alta temperatura (> 400 °C), a razão CO₂/CO diminui, indicando que a reação de deslocamento não é mais efetiva. A reação de deslocamento é exotérmica e é desfavorecida pelo aumento da temperatura.

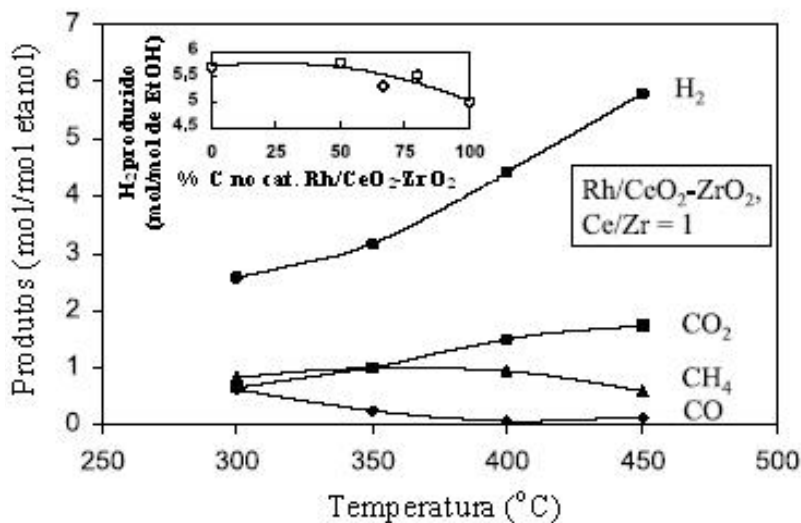


Figura 2.16 – Produtos formados em função da temperatura de reação para o catalisador Rh/CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr=1) por mol de etanol na alimentação (DIAGNE et al, 2002).

ANDRADE e ASSAF (2006) estudaram o efeito do teor metálico em catalisadores de Rh/CeO₂ na reação de reforma a vapor. Para tanto, utilizaram carga metálica (0,5; 1 e 3%Rh) e temperatura de reação (400 e 500 °C). A razão H₂O/etanol empregada foi igual a 3:1, vazão de 2,5 mL/h e tempo de 6h de reação. Com o aumento da temperatura observaram o aumento na conversão do etanol. Em ambas as temperaturas, a melhor conversão obtida foi para o catalisador 1%Rh/CeO₂. Notaram que a aumento no teor de Rh desestabilizou drasticamente a formação de acetaldeído e isto, provavelmente, foi devido não somente a conversão de acetaldeído a CO e CH₄, mas também a interação entre o Rh e as espécies etóxicas, como um oxametacíclico [(ads)-OCH₂-CH₂-(ads)], o qual por decomposição pode gerar CO e CH₄. Mesmo comportamento foi observado DIAGNE *et al.* (2002). ANDRADE e ASSAF (2006) observaram este comportamento para os três catalisadores em ambas as temperaturas, uma vez que houve aumento na produção de metano com o aumento do teor de Rh. Observaram ainda que não houve formação de eteno, uma vez que este suporte não favorece a desidratação do etanol. Em 400 °C foi obtida uma maior porcentagem gasosa de H₂ (70%) para o catalisador 0,5%Rh/CeO₂. A produção de CO₂ foi praticamente constante em todos os teores a 400 °C, sendo que no catalisador 0,5%Rh/CeO₂ a razão CO₂/CO foi ligeiramente superior a 1. Assim, o Rh estaria favorecendo apenas a etapa da reação que leva o etanol a CO, não auxiliando na oxidação

do CO formado a CO₂. A Figura 2.17 apresenta as composições gasosas das reações realizadas a 400 °C.

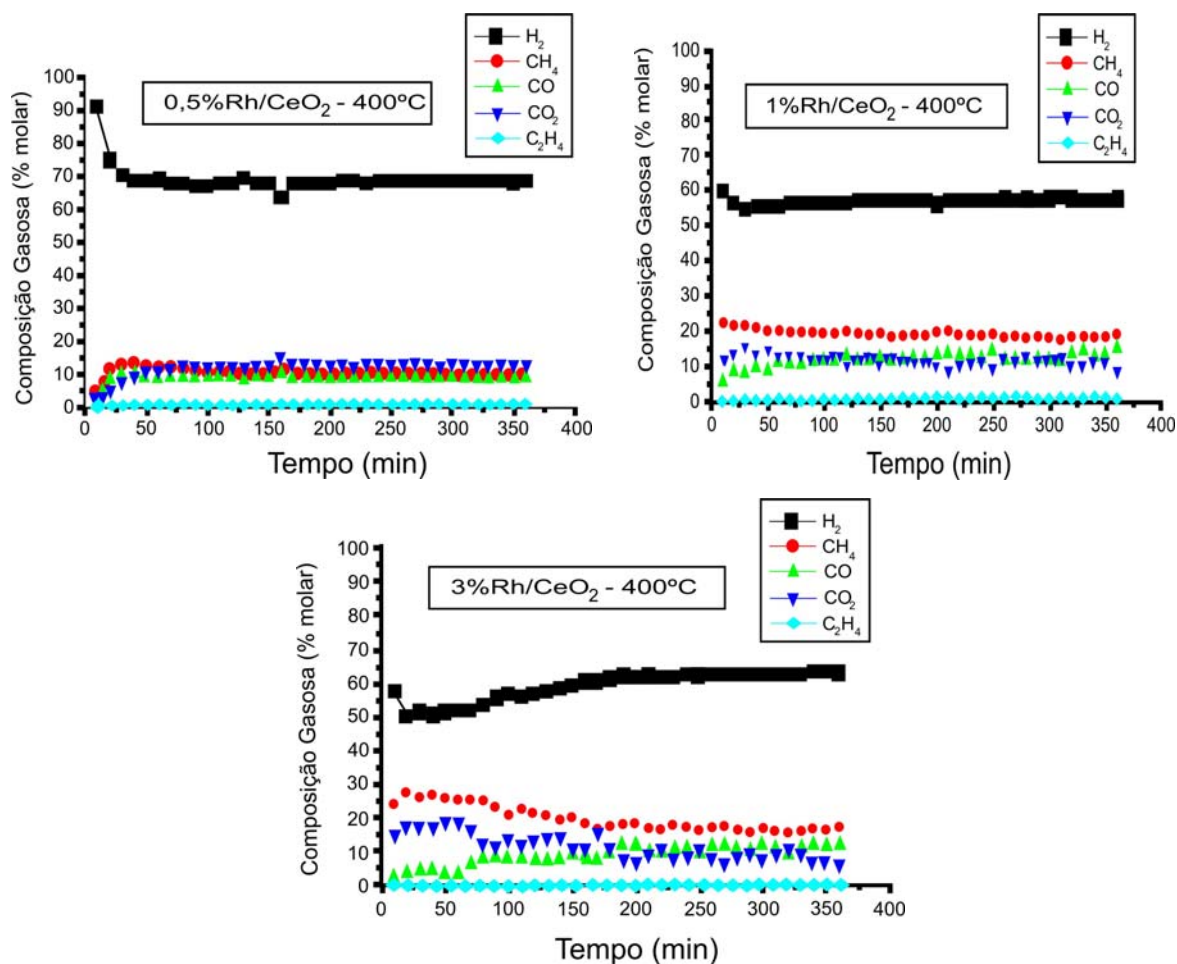


Figura 2.17 – Composições gasosas das reações realizadas a 400 °C. (ANDRADE e ASSAF, 2006)

A 500 °C, Figura 2.18, observou-se uma melhora na conversão de etanol, mas a porcentagem gasosa de H₂ produzido diminui, acompanhada de um aumento na produção de CH₄, com o aumento do teor metálico. Um fato relevante observado foi que a 500 °C a razão CO₂/CO foi superior a 1, ou seja, a produção de CO₂ foi maior do que a de CO, devido à oxidação de CO a CO₂. A produção de CH₄ aumentou com o aumento do teor metálico e foi praticamente constante com o aumento da temperatura. Tal fato pode ser atribuído as temperaturas de 400 e 500 °C serem ainda baixas para que ocorra a reforma do CH₄, o que ocorre em temperaturas superiores a 600 °C.

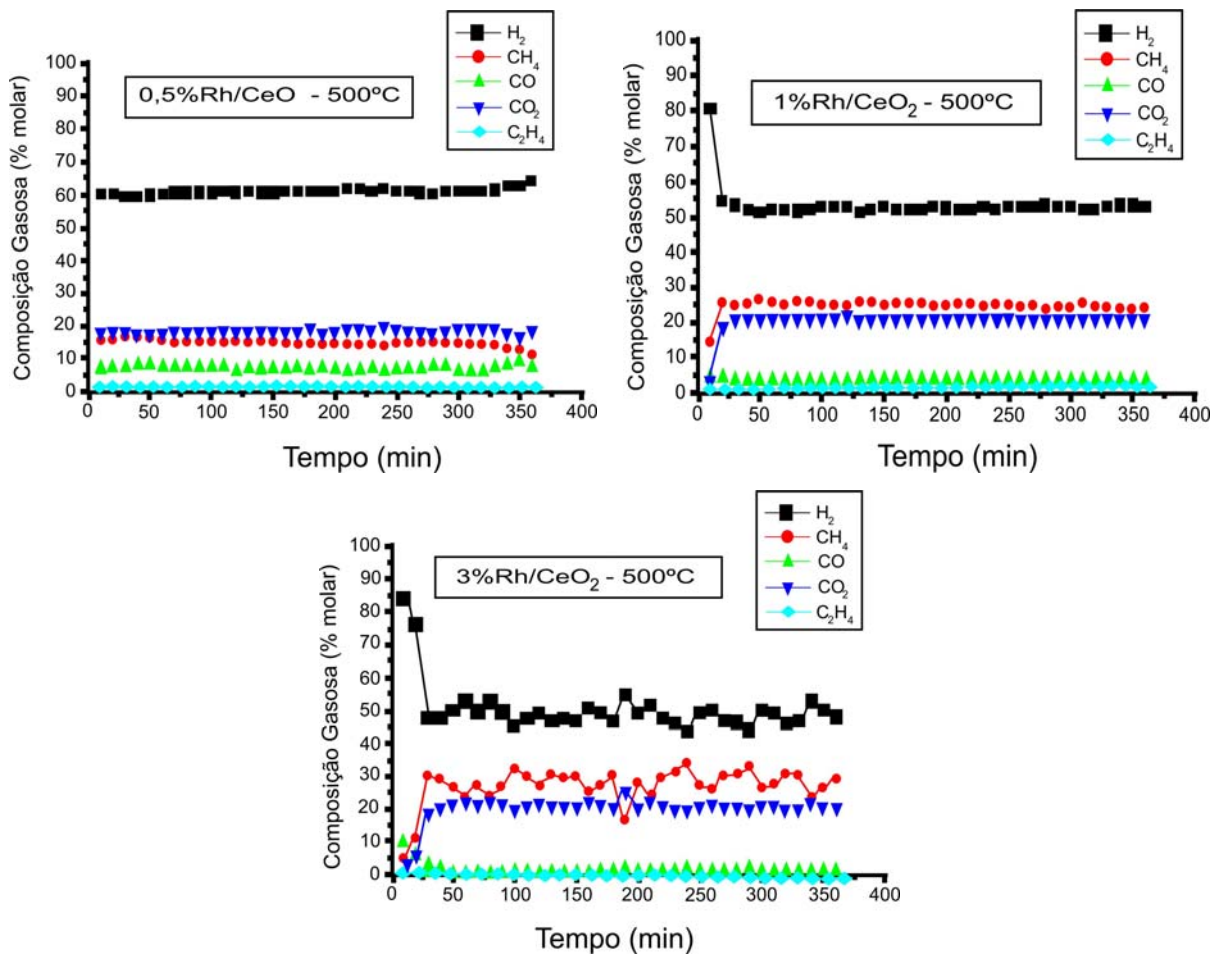


Figura 2.18 – Composições gasosas das reações realizadas a 500 °C. (ANDRADE e ASSAF, 2006)

GOULA *et al.*, 2004, analisaram a reforma do etanol pelo catalisador comercial Pd/ γ -Al₂O₃. As condições experimentais para os testes com o catalisador 5% Pd/ γ -Al₂O₃ foram: temperatura de 220 a 700 °C, fluxo total de 100 mL/min e razão molar água/etanol igual a 3; 9; 15. A Figura 2.19 exemplifica o efeito da temperatura de reação sobre a seletividade dos produtos.

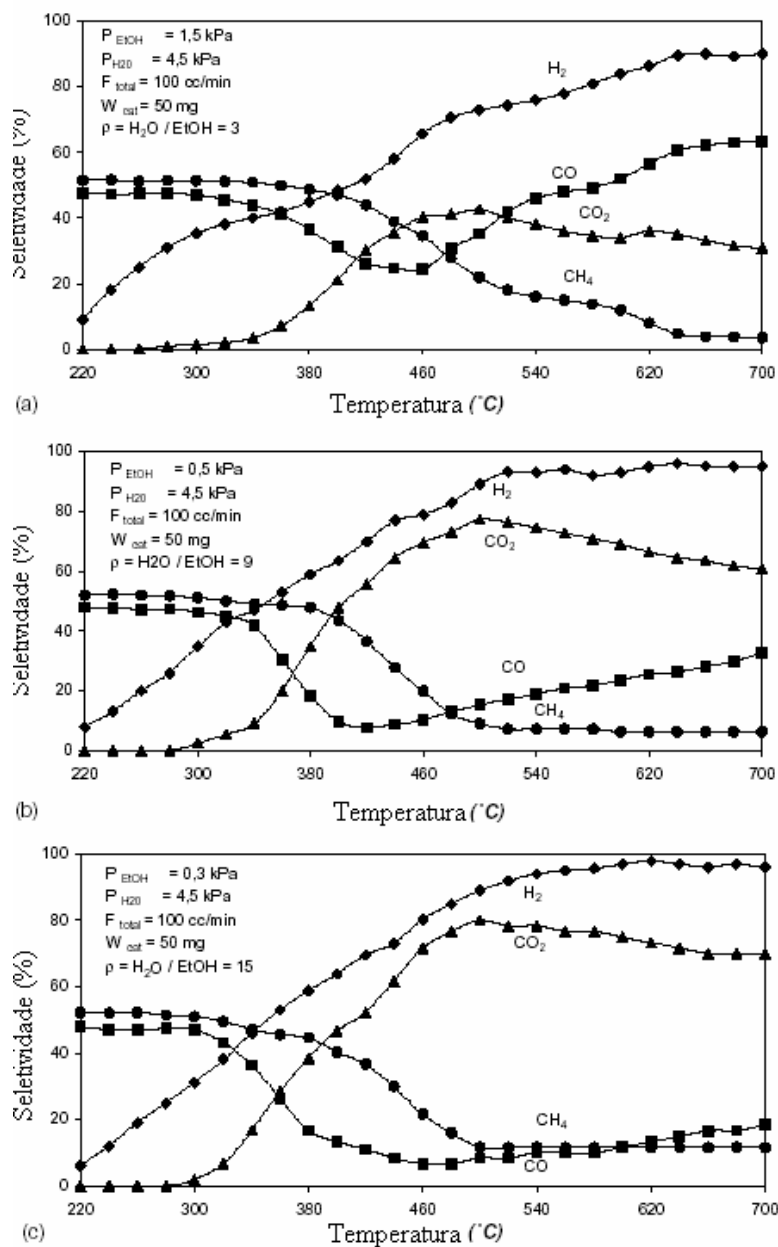


Figura 2.19 – Efeito da temperatura de reação sobre a seletividade dos produtos obtidos sobre o catalisador 5% Pd/Al₂O₃, tamanho de partículas entre 300-500 μm , fluxo total de 100 mL/min, $P = 1 \text{ atm}$, com diferentes razões água/etanol: a) 3:1; b) 9:1; c) 15:1 (GOULA *et al.*, 2004).

Traços de acetaldeído foram detectados na faixa de temperatura estudada. A ausência de etileno nos produtos foi indicativo da pouca desidratação do etanol, apesar dos sítios ácidos da alumina. Os autores notaram que a desidratação não ocorreu ou a reforma a

vapor do eteno foi mais rápida que sua formação, especialmente no caso onde o processo é levado a altas temperaturas. Este catalisador exibiu alta atividade e estabilidade catalítica para a reação. A baixas temperaturas (220-350 °C) as reações dominantes foram a desidrogenação do etanol (reação 9) e decomposição do aldeído acético (Tabela 2.2, reação 9).

À medida em que a temperatura aumentou, ocorreu a reforma do metano (Tabela 2.2, reação 10) e a reação de deslocamento (Tabela 2.2, reação 6). Acima de 620 °C, a seletividade a hidrogênio e metano mantiveram-se relativamente constantes, enquanto a seletividade de CO₂ decresceu pouco e a de CO aumentou. Este comportamento foi, provavelmente, devido à reação de reforma do metano e a reação de deslocamento que controlam a composição dos produtos a altas temperaturas.

Catalisadores com 2,8%Pd/ZnO e 2,8%Pd/SiO₂ também foram estudados por CASANOVAS *et al.* (2006) na reforma do etanol. As condições experimentais foram: temperatura (275 – 450 °C), razão molar água/etanol de 1:13, massa das amostras (0,1 g) e GHSV = 5200 h⁻¹. Encontraram para o catalisador 2,8%Pd/SiO₂ quantidade similar de H₂, CO e CH₄ e em menor quantidade CO₂ acima de 400 °C. A principal reação foi a decomposição do acetaldeído. À alta temperatura de reação notaram um decaimento na formação do metano e a reforma do mesmo. Este comportamento também foi observado por GOULA *et al.* (2004) no catalisador 5%Pd/Al₂O₃. A temperaturas maiores que 460 °C também houve reforma do metano em função da razão molar água/etanol. Para o catalisador 2,8%Pd/ZnO observaram a formação de H₂, CO₂, CH₄, aldeído acético e dimetilcetona, e em menor quantidade CO. A formação de dimetilcetona foi atribuída aos sítos básicos presentes no suporte ZnO.

DÖMÖK *et al.* (2006) analisaram a adsorção e as reações de etanol, e a mistura etanol/água sobre o catalisador Pt/Al₂O₃. O catalisador Pt/Al₂O₃ foi preparado pela impregnação da alumina por solução aquosa de H₂PtCl₆.6H₂O, com teores de 1 a 5% peso/peso. As condições dos testes catalíticos foram: massa das amostras (50 mg), fluxo total de 0,3 mL/h, temperatura de 100 a 900 °C. A conversão e a seletividade dos produtos na presença da alumina e 1%Pt/Al₂O₃ estão na Figura 2.20.

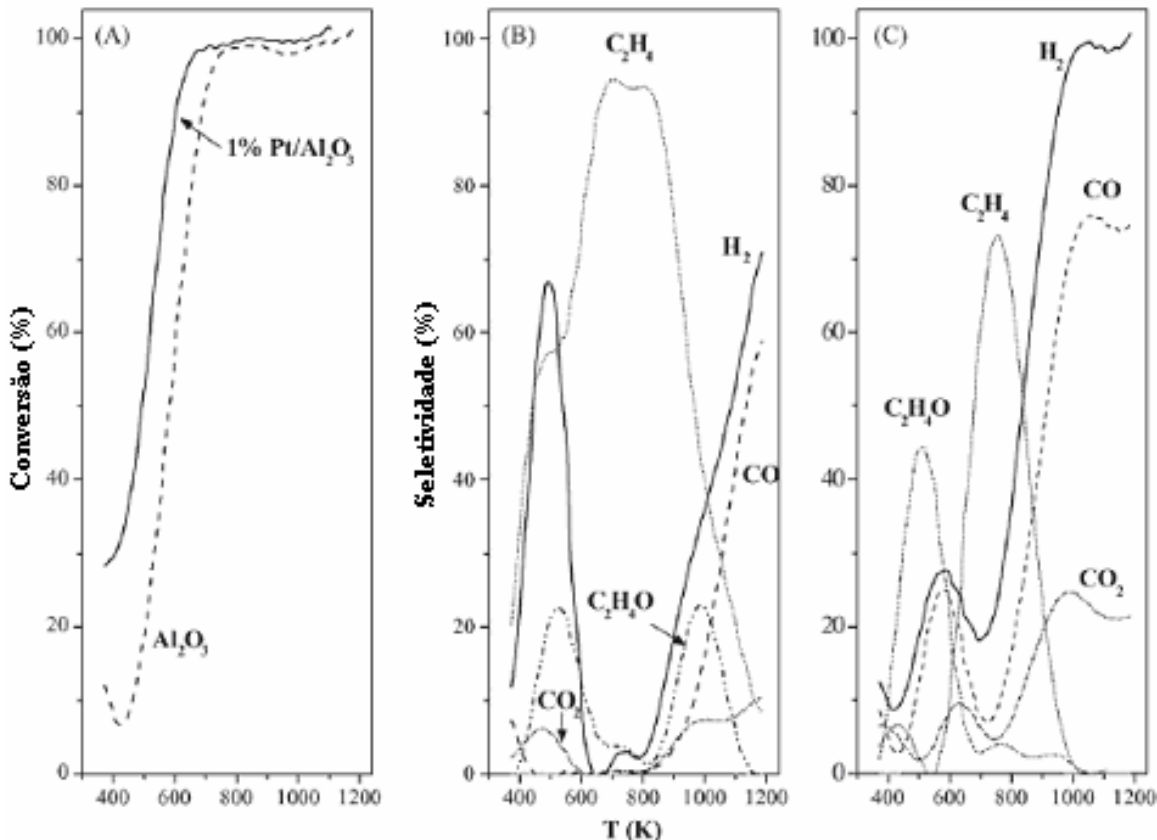


Figura 2.20– (A) Conversão do etanol pela temperatura para o suporte alumina e para o catalisador 1% Pt/Al₂O₃; (B) Seletividade para os produtos formados no suporte alumina; (C) Seletividade para os produtos formados no catalisador 1%Pt/Al₂O₃; taxa de aquecimento (20 °C/min) e razão água/etanol (3:1) (DÖMÖK *et al.*, 2006).

A conversão iniciou acima dos 200 °C para o suporte, enquanto que para o catalisador em 130 °C. Enquanto em 230 °C para o catalisador a conversão de etanol estava em 50%, para o suporte a mesma conversão foi alcançada em 330 °C. A conversão total no catalisador também ocorreu em 330 °C. A formação de etileno no suporte ocorreu em uma grande faixa de temperatura. As seletividades de CO e H₂ foram maiores que a do etileno somente acima de 730 °C. O principal produto formado no catalisador foi acetaldeído acima de 300 °C e abaixo desta temperatura a seletividade do etileno apresentou um máximo em 480 °C. A altas temperaturas (> 550 °C), a formação de CO₂ CO e H₂ foram favoráveis. A seletividade de H₂ e CO tiveram um máximo em 260 °C. Eles estudaram as reações de etanol em condições isotérmicas a 450 °C. Observaram que a conversão no suporte chegou

a 95%. O produto principal foi etileno, mas no início da reação foi observada uma quantidade significativa de acetaldeído (14%) e H₂ (2%), mas decaíram com o tempo. Já para o catalisador, a conversão chegou a 95% e manteve-se constante. No início da reação houve formação de CO₂ e H₂ com seletividade acima de 90%, mas houve um decaimento com o tempo. Após 30 minutos de reação observaram uma pequena quantidade de H₂ (5,7%) e traços de CO₂ (1,4%). Já a formação de etileno foi contrária aos produtos mencionados, em 60 minutos de reação chegou a 86%. Eles observaram ainda a formação de acetaldeído, CO, etano, crotonaldeído, dietil éter e acetato de etila. Em relação ao catalisador 5%Pt/Al₂O₃ notaram que a conversão chegou a mais de 90%, ocorrendo um pequeno decaimento ao longo da reação. Inicialmente os maiores produtos formados foram H₂ e CO₂, mas com menor seletividade comparado ao catalisador 1%Pt/Al₂O₃. Detectaram ainda uma pequena quantidade de CO e CH₄. Quando aumentaram a razão água/etanol 9:1, no suporte o produto principal foi etileno, mas no início da reação uma significativa quantidade de aldeído acético foi observada. Para o catalisador 1%Pt/Al₂O₃ a seletividade do H₂ e CO₂ foi menor que para razão (3:1) (85% e 58%, respectivamente), e CO, CH₄, C₂H₄ e C₂H₄O foram detectados.

2.4.5 - Catalisadores de Cobre

MARIÑO *et al.* (2001) estudaram o efeito do níquel no catalisador Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ para a reforma do etanol. As condições experimentais para análise de atividade/seletividade foram: razão molar água/etanol igual a 2,5, fluxo total = 0,12 mL/min, LHSV = 1,8 h⁻¹, pressão de 1 atm e temperatura de 300 °C. A conversão de etanol aumentou quando se aumentou a porcentagem de níquel nas amostras, como pode ser visto na Tabela 2.9 para ambas as quantidades de cobre estudadas.

Tabela 2.9 – Conversão de etanol para os catalisadores testados (MARIÑO *et al.*, 2001).

Ni (% peso)	Amostra com 3% de Cu	Amostra com 6% de Cu
0	0,76	0,78
1	0,79	0,77
2,5	0,81	0,85
6	0,83	0,90

Para este tipo de catalisador, a adição de Ni favoreceu a segregação dos íons Cu^{+2} na superfície, favorecendo a conversão do etanol. A Figura 2.21 mostra a seletividade a hidrogênio, metano, CO, acetaldeído e ácido acético para o catalisador Cu-Ni-K/ γ - Al_2O_3 .

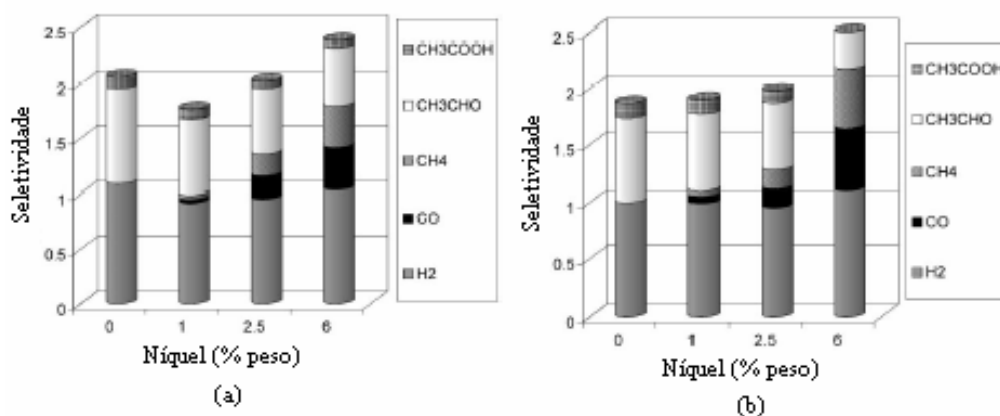


Figura 2.21 – Efeito da quantidade de níquel sobre a seletividade dos catalisadores: (a) 3% de Cu e (b) 6% de Cu (MARIÑO *et al.*, 2001).

Para ambas as quantidades de cobre, com o aumento de níquel a seletividade a metano e CO aumentaram, enquanto a seletividade a acetaldeído e ácido acético diminuiu. Neste sistema, a adição de níquel promove a decomposição dos produtos formados (acetaldeído e ácido acético), produzindo CH₄, CO e CO₂.

MAIA *et al.*, 2005 estudaram catalisadores de Cu/Ni/ Al_2O_3 na reforma a vapor do etanol. Os catalisadores, com teores nominais de níquel de 5% e 15% e de cobre iguais a 2,5% e 5% em massa foram preparados a partir de soluções de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). As condições experimentais dos testes foram: razão molar etanol/água de 1:3 e fluxo total de

2,5 mL.h⁻¹. A reação, mantida a 400°C, foi realizada utilizando-se uma massa fixa de catalisador de 150 mg (W/F=0,16 g.s/cm³). A Figura 2.22 mostra o resultado dos ensaios sobre as amostras 5Cu/Al₂O₃, 5Ni/Al₂O₃ e 15Ni/Al₂O₃. No catalisador de cobre (Figura 3.20a) ocorreu maior formação de eteno, devido à baixa cobertura proporcionada pelo baixo teor metálico adicionado. Os gases CO, CO₂ e metano foram observados, mas suas concentrações não foram relevantes. Como grande parte do etanol foi convertida à eteno, a formação de hidrogênio foi muito baixa. Para o catalisador 5Ni/Al₂O₃ também ocorreu formação dos gases hidrogênio, CO, CO₂, metano e eteno. A formação do eteno foi menor do que sobre o catalisador de cobre devido ao níquel favorecer a quebra da ligação carbono-carbono do etanol. Através da análise dos produtos líquidos verificou-se a formação de acetaldeído, éter etílico, acetona, acetato de etila e ácido acético. Supuseram que parte do aldeído acético formado tenha se convertido em metano, que por sua vez pode se converter, pelas reações de reforma a vapor e reação de deslocamento em CO, hidrogênio e CO₂. O éter etílico, da mesma forma que o eteno, foi formado pela desidratação do etanol. Os testes com a amostra 15Ni/Al₂O₃ indicaram a formação de CO, CO₂, H₂ e traços de eteno. Pela análise dos líquidos foi possível verificar formação de aldeído acético e ácido acético.

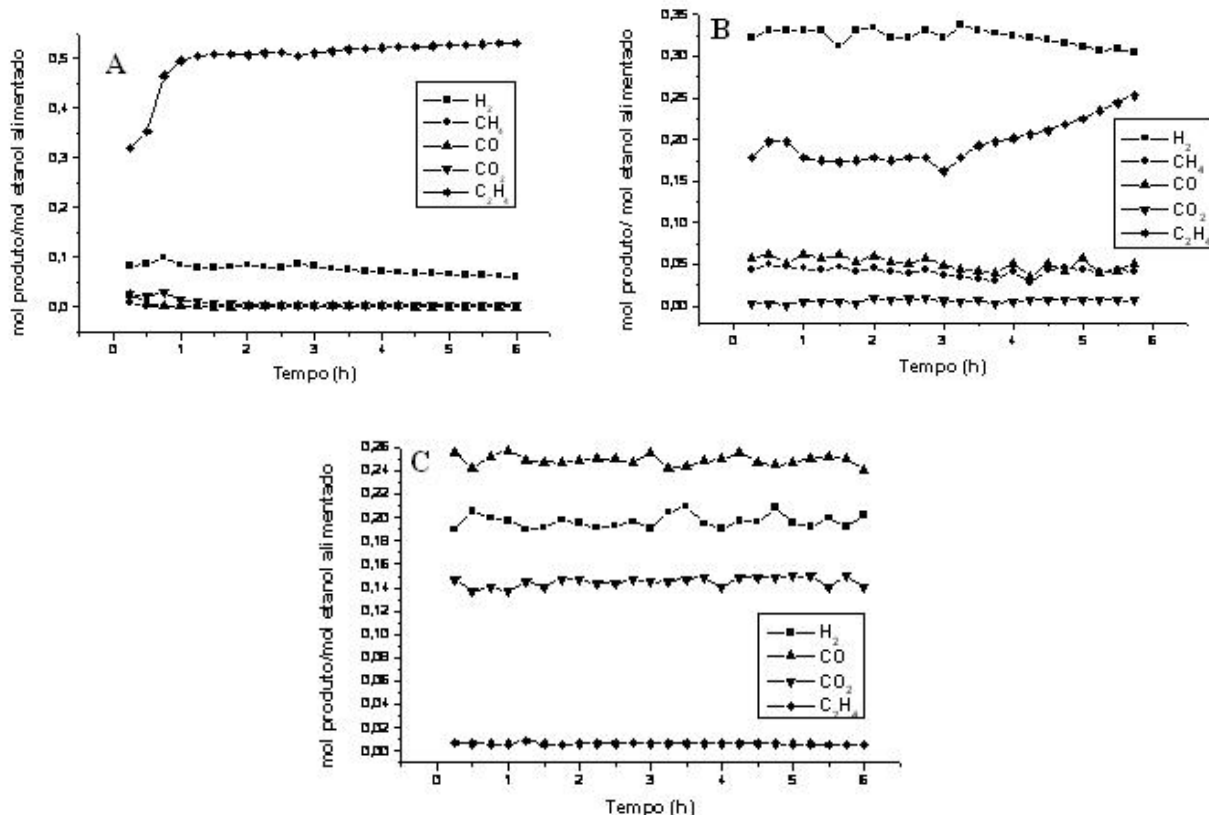
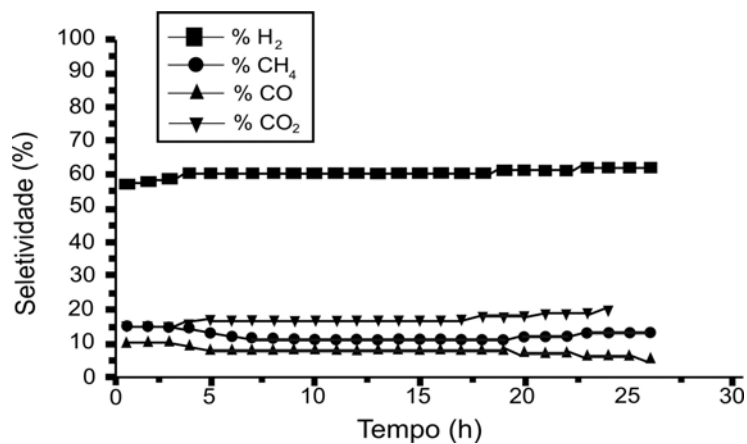


Figura 2.22 – Ensaio catalítico: (a) 5Cu/Al₂O₃; (b) 5Ni/Al₂O₃; (c) 15Ni/Al₂O₃ (MAIA et al., 2005).

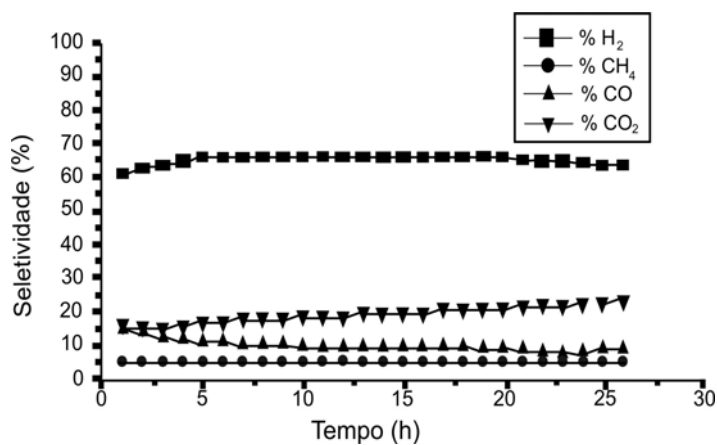
Os autores ao adicionarem 2,5% de cobre sobre 5% de níquel no catalisador Cu/Ni/Al₂O₃, observaram a formação de CO, CO₂, CH₄ e H₂. Sobre esse catalisador não ocorreu formação de eteno, sugerindo um melhor recobrimento dos sítios ácidos da alumina. O mesmo comportamento reacional foi observado quando se utilizou o catalisador com 5% de cobre e 5% de níquel. Nesse caso, a reação levou à formação de CO, CO₂ e H₂, sendo que esse catalisador forneceu uma razão molar média de 0,45 mol de hidrogênio para cada mol de etanol alimentado. Os ensaios catalíticos das amostras 2,5Cu/15Ni/Al₂O₃ e 5Cu/15Ni/Al₂O₃ mostraram resultados muito semelhantes, com formação de CO, CO₂, CH₄, H₂ e eteno. Pode-se dizer que o aumento no teor de cobre de 2,5% para 5% de cobre não afetou o desenvolvimento da reação.

Um estudo sobre a síntese e caracterização de catalisadores Cu/Ni suportados em ZrO₂, ZrO₂/Al₂O₃ e ZrO₂/Y₂O₃ na reforma do etanol, foi realizado por BERGAMASCHI *et al.* (2006). Para tanto os catalisadores 2%Cu/5%Ni/ZrO₂, 2%Cu/5%Ni/ZrO₂/Al₂O₃ e

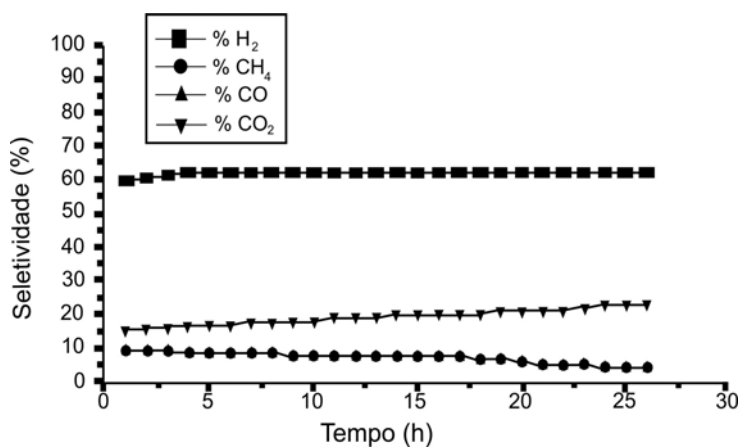
2%Cu/5%Ni/ZrO₂/Y₂O₃ foram preparados pelo método hidrolítico. Para examinar o desempenho dos catalisadores, realizaram experimentos de reforma a vapor do etanol variando-se o tempo da reação e mantendo-se constante as condições experimentais adotadas de temperatura em 550 °C e a relação molar água/etanol igual a 3:1. Nestas condições a conversão do etanol foi de 100%. Verificaram que os catalisadores apresentaram excelente desempenho e boa resistência mecânica. Produziram uma mistura rica em hidrogênio e como subprodutos CO, CO₂ e metano. O catalisador suportado em ZrO₂ apresentou a menor seletividade a H₂ (60%) e atribuíram o fato à deposição de carbono sobre as partículas do catalisador. Já os suportados em ZrO₂/Al₂O₃ e ZrO₂/Y₂O₃, apresentaram maior seletividade a hidrogênio (65%) e maior estabilidade, como pode ser visto na Figura 3.21 (B) e (C). Comparativamente, a introdução do estabilizante ítria aumentou a estabilidade térmica e a seletividade para hidrogênio. A formação de carbono, via etileno, pela desidratação do etanol no catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO₂/Al₂O₃ contribuiu para menor estabilidade térmica e seletividade a H₂. Para comprovar estes fatos, determinaram os teores de carbono depositados sobre as amostras e, após 26 horas de processo, o catalisador 2%Cu/5%Ni/ZrO₂ foi o que apresentou maior teor (3,98%), contra 2%Cu/5%Ni/ZrO₂/Al₂O₃ (0,14%) e 2%Cu/5%Ni/ZrO₂/Y₂O₃ (0,68%). A Figura 2.23 mostra a seletividade dos produtos da reforma do etanol para os diferentes catalisadores estudados.



(A)



(B)



(C)

Figura 2.23 – Seletividade para os produtos H₂, CH₄, CO e CO₂ em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol. (A) Cu/Ni/ZrO₂, (B) Cu/Ni/ZrO₂/A₂O₃, (C) Cu/Ni/ZrO₂/Y₂O₃ (BERGAMASCHI *et al.*, 2006).

Um estudo sobre catalisadores de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor do etanol foi realizado por RIZZO *et al.* (2005). Foram preparados os seguintes catalisadores: Cu/Nb₂O₅ (CN); Cu-Ni/Nb₂O₅ (CNN) e Cu/MgO/Nb₂O₅ (CMN) por impregnação úmida. O catalisador Cu/K₂O/Nb₂O₅ foi preparado de dois modos distintos, impregnação simultânea (SI) e impregnação sucessiva (SU), gerando dois catalisadores diferentes: CKNSI e CKNSU. Os testes catalíticos foram realizados à temperatura constante de 573K. Foram variadas a razão molar água/etanol (3:1, 5:1, 10:1) e a velocidade espacial horária mássica (WHSV: 12,60 e 19,90 dm³/h.gcat). A Figura 2.24 apresenta comparações dos catalisadores quanto à sua capacidade de produzir hidrogênio.

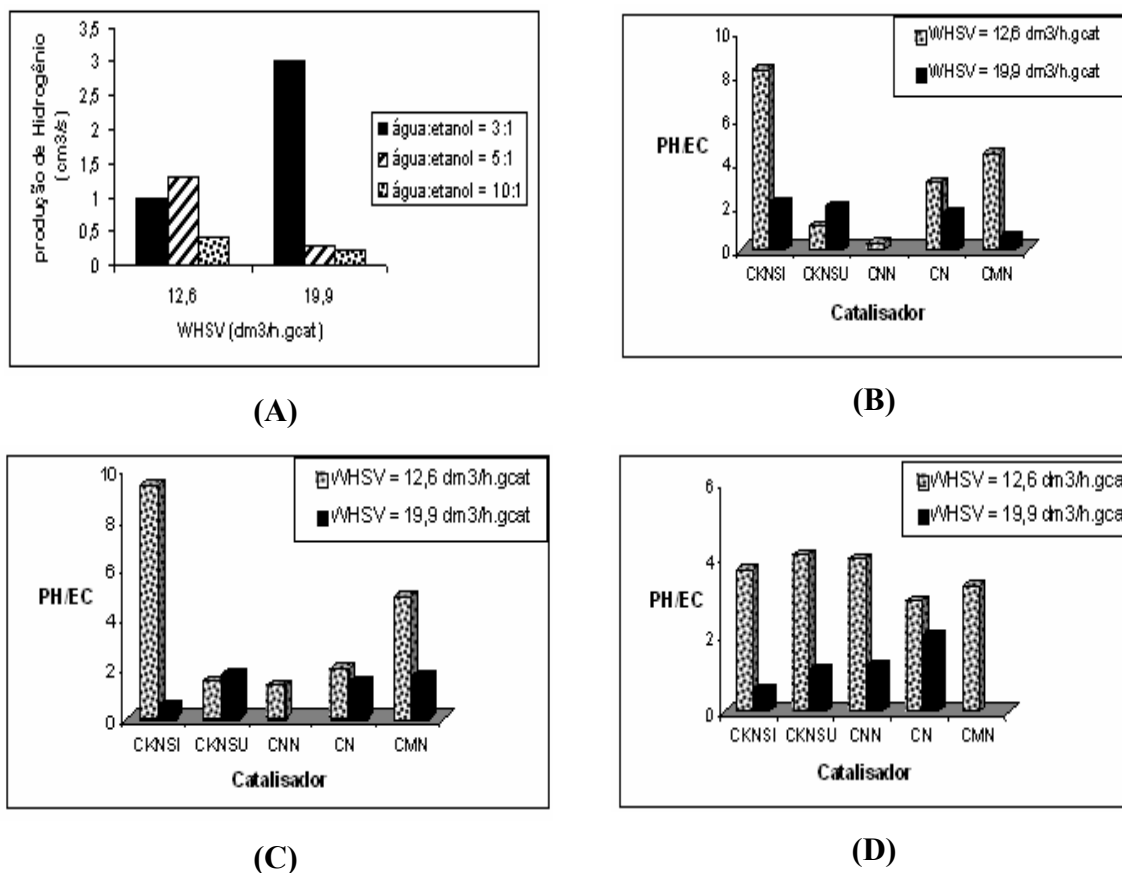


Figura 2.24 – Produção de hidrogênio: (A) em função da razão molar e da velocidade espacial para o catalisador CKNSI; (B) em função do Catalisador, razão molar 3:1; (C) em função do Catalisador, razão molar 5:1; (D) em função do Catalisador, razão molar 10:1 (RIZZO *et al.*, 2005).

A análise cromatográfica tanto dos produtos líquidos como gasosos mostrou que a introdução de K_2O ao catalisador reduziu os subprodutos, eliminando a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida, que são observados para o Cu/Nb_2O_5 . Foi encontrado ácido acético, acetato de etila e éter etílico, além de água e etanol não reagidos. No entanto, foi notado o aparecimento de metano e CO na fase gasosa, o que não ocorreu com o catalisador Cu/Nb_2O_5 . A incorporação de níquel, gerando um catalisador bimetálico, não aumentou a conversão quando comparado com o catalisador CN e aumentou a produção de CO e CH_4 . Esses resultados comprovaram que a introdução de um dopante foi fator fundamental para uma alta atividade, com boa produção de hidrogênio, enquanto que, a introdução de um segundo metal (Ni) mostrou que a quebra da ligação C-C não foi à etapa decisiva da reação superficial. A Figura 2.24 (A) mostra a produção absoluta de hidrogênio para o catalisador mais ativo, CKNSI. Notaram que a produção de H_2 aumentou com o aumento da velocidade espacial e diminuiu com a razão molar água/etanol.

Através das Figuras 2.24 (B), (C), (D) foi possível verificar que a menor velocidade espacial, produz maior quantidade de hidrogênio por etanol consumido, independente do catalisador e da razão molar utilizada, mostrando que um maior contato favorece o rendimento em hidrogênio. Na Figura 2.23(A) puderam notar que o catalisador CKNSI foi o mais efetivo para a produção de H_2 , mas que o aumento da velocidade espacial reduziu drasticamente a produção, enquanto que para os demais catalisadores a velocidade espacial afetou muito pouco. Para velocidade espacial de $19,9 \text{ dm}^3/\text{h.gcat}$ o catalisador CKNSU foi o mais ativo. Esse resultado evidenciou a superioridade do K_2O como dopante em relação ao MgO. Na Figura 2.23(C) ficou mais evidente que o dopante aumentou a produção de H_2 , sendo K_2O mais eficiente que MgO. Notaram que o catalisador CNN, bimetálico Cu-Ni não produziu o efeito observado na literatura. O níquel em combinação com o cobre tornaria o catalisador mais eficiente na produção de hidrogênio pela facilidade de quebra da ligação carbono-carbono. Com a maior vazão, para a razão molar 5:1, a produção de hidrogênio anulou-se, provavelmente a presença de níquel nas condições estudadas pelos autores acabou provocando uma maior coqueificação do catalisador por causa da facilidade de quebra da ligação C-C. Os resultados da maior razão molar estudada, apresentados na Figura 2.24(D), mostraram uma alta produção de hidrogênio para todos os catalisadores,

inclusive com valores próximos, para a menor velocidade espacial. Isso mostrou que as diferenças entre as propriedades catalíticas dos catalisadores foram praticamente normalizadas para uma alta razão molar. Os autores concluíram que a grande quantidade de água presente facilita a limpeza da superfície catalítica, via reação de deslocamento e/ou de Boudouard, reduzindo o tempo de permanência dos compostos orgânicos e com isso evitando polimerizações e promovendo a reforma. Já para a $WHSV = 19,9 \text{ dm}^3/\text{h.gcat}$ observaram uma modificação no comportamento dos catalisadores. O catalisador mais ativo foi o CN, tais fatos foram justificados pela combinação de alta velocidade espacial com alta razão molar, mantendo a superfície catalítica limpa, com redução dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio na promoção da reação de desidratação do etanol.

NISHIGUCHI *et al.*, 2005 estudaram a reforma do etanol com o intuito de produzir hidrogênio e acetona em catalisadores 20%CuO/CeO₂. Para tanto, compararam com outros catalisadores (CuO/SiO₂ e Cu/Al₂O₃). As condições experimentais foram: razão molar H₂O/etanol igual a 5, massa do catalisador (0,05g) e faixa de temperatura (25 a 400 °C). Analisaram primeiramente o efeito do suporte sobre CuO/SiO₂ e notaram a formação de aldeído acético e H₂ na faixa de temperatura (200 – 400 °C). Para o catalisador Cu/Al₂O₃ observaram a formação de 1,2 mol de etanol a 300 °C. Acima de 350 °C o etileno foi o principal produto formado. Com intuito de neutralizar os sítos ácidos da alumina, adicionaram ao catalisador KOH e observaram um máximo de 1,5 mol de H₂/ mol de etanol, e um decaimento na formação de acetaldeído e etileno após 350 °C. A água não reagiu efetivamente, uma vez que a quantidade de hidrogênio formado nos catalisadores foi pequena. Já para o catalisador CuO/CeO₂, houve a produção de 2 moles de H₂/ mol de etanol. Notaram neste catalisador a formação de acetona e CO₂, assim como, etileno, butanal, acetato de etila, acetal (1,1 dietoxietano) em menores quantidades. As razões molares encontradas foram: acetona/ etanol reagido = ½, CO₂ = ½ e H₂ = 2. Atribuíram esta formação a reação 18 da Tabela 2.2. Observaram um decaimento na formação de acetaldeído e um aumento na formação de acetona com aumento da temperatura. Assim, a formação de acetona acompanhada pela alta seletividade do hidrogênio procedeu em três etapas: desidrogenação do etanol a acetaldeído, condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído ($2 \text{ CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$) e a reação do aldol com o oxigênio da

rede ($O_{(s)}$) sobre CeO_2 formando um intermediário na superfície ($CH_3CH(OH)CH_2CHO + O_{(s)} \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2COO_{(s)} + H_{(s)}$), seguido pela desidrogenação e descarbonilação.

2.5 – Catalisadores para a Oxidação Parcial do Etanol

Estudos sobre a oxidação parcial do etanol ainda são poucos. Esse processo é muito interessante para sistemas com rápidas variações de carga, já que apresenta um tempo de resposta muito pequeno. Além disso, o reator para a oxidação parcial é mais compacto do que aquele utilizado na reforma com vapor, pois não há necessidade da adição de calor, através do uso de trocadores de calor. Entretanto, o processo de oxidação parcial do etanol envolve a ocorrência de múltiplas reações, com possibilidade de formação de diferentes subprodutos que podem afetar a eficiência da célula a combustível. Neste sentido, o conhecimento do mecanismo das reações é fundamental para o projeto de catalisadores mais eficientes (SILVA *et al.*, 2006).

SHENG *et al.* (2002) estudaram a oxidação parcial do etanol pelo catalisador Rh-Pt/ CeO_2 . O catalisador 1% Rh-1%Pt/ CeO_2 foi preparado a partir de nitrato de cério III e impregnado com $RhCl_3$ e $PtCl_2$. As condições experimentais foram: razão molar oxigênio/etanol igual a 2, temperatura de 25 a 830 K, fluxo total 0,265 L/min, concentração de etanol ($C_{\text{etanol}} = 3 \times 10^{-3}$ mol/L). A Figura 2.25 mostra os resultados obtidos pelos autores.

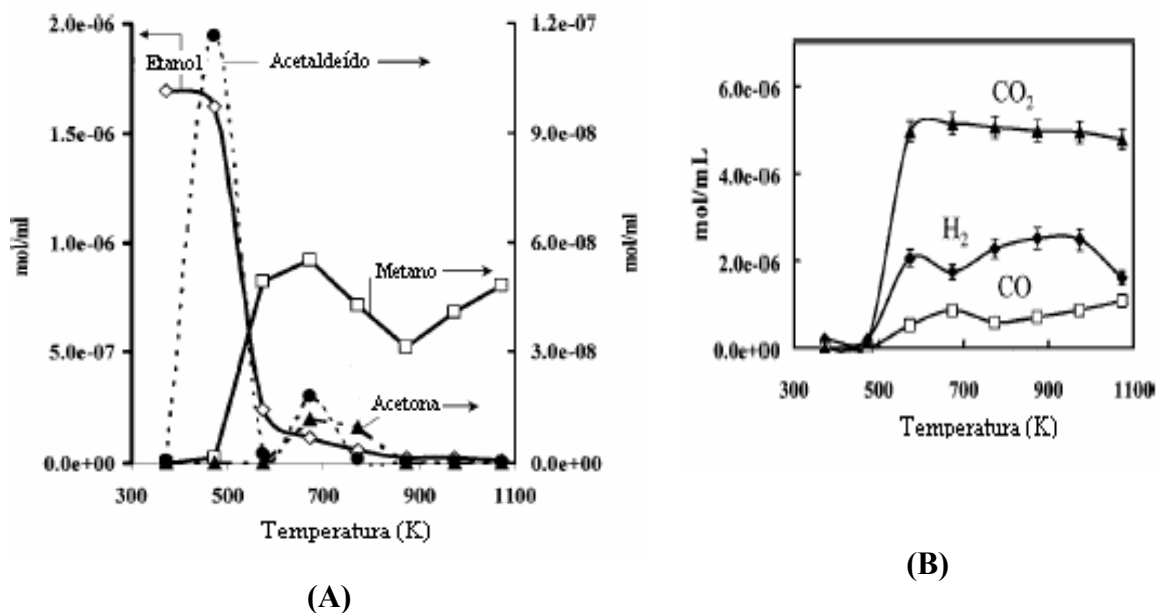


Figura 2.25 – (A) Concentração dos produtos em função da temperatura; (B) Formação de H₂, CO e CO₂ em função da temperatura. Razão molar O₂/etanol = 2 para o catalisador Rh-Pt/CeO₂ (SHENG *et al.*, 2002).

Os autores observaram traços de metano a 473 K e um aumento substancial a 300 °C, com considerável diminuição na quantidade de etanol e acetaldeído. A 400 °C, encontraram traços de acetona, juntamente com pequena quantidade de acetaldeído, enquanto a quantidade de metano pouco aumentou. A formação de acetona e acetaldeído ocorreu pela desidrogenação oxidativa do etanol sobre CeO₂. Parte do etanol foi oxidada a acetato, o qual combinou a acetona formada e CO₂ (reação de cetonização). O etanol adsorvido sobre Pt foi dissociado formando etóxidos que poderiam reagir com a superfície formando acetaldeído. A 873 K não houve mais formação de acetona e a 700 °C o metano foi o único produto detectado. Pela Figura 2.24 (B) observaram traços de CO₂, CO e H₂ a 200 °C. As temperaturas nas quais ocorreu maior formação relativa de H₂ foram: 300 °C (21,2%) e 700 °C (25,2%). A presença de Rh resultou na formação de CO a baixa temperatura, o que foi explicado pela decomposição de um intermediário (oxametacíclico). Enquanto Rh foi essencial para uma eficiente decomposição do etanol, ele sozinho não foi suficiente para formar uma quantidade razoável de hidrogênio. A presença de platina aumentou a produção de hidrogênio.

SILVA *et al.* (2006) estudaram o efeito da natureza do metal no mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol, para tanto utilizaram catalisadores 1%Pt/CeO₂ e 1%Rh/CeO₂. As reações de oxidação parcial do etanol foram realizadas a pressão atmosférica, em diferentes temperaturas (200-800 °C), tempo de residência (W/F) de 0,16 g.s/cm³. A alimentação dos reagentes foi feita através da introdução de ar (30 mL/min) e N₂ (30 mL/min) em um saturador contendo etanol a 40 °C, visando obter a relação etanol/O₂ desejada (2:1). Os valores de conversão de etanol (X_{etanol}) e a distribuição de produtos obtidas na oxidação parcial do etanol para os catalisadores estudados estão reportados na Figuras 2.26. A conversão completa do etanol foi atingida em menor temperatura sobre o catalisador a base de Rh, portanto o mais ativo. Em ambos os catalisadores foi observada formação significativa de H₂ apenas em temperaturas acima de 400 °C. O aumento da temperatura de reação provocou um aumento na produção de H₂, com máximo a 700 °C (no catalisador Pt/CeO₂) e 600 °C (no catalisador Rh/CeO₂).

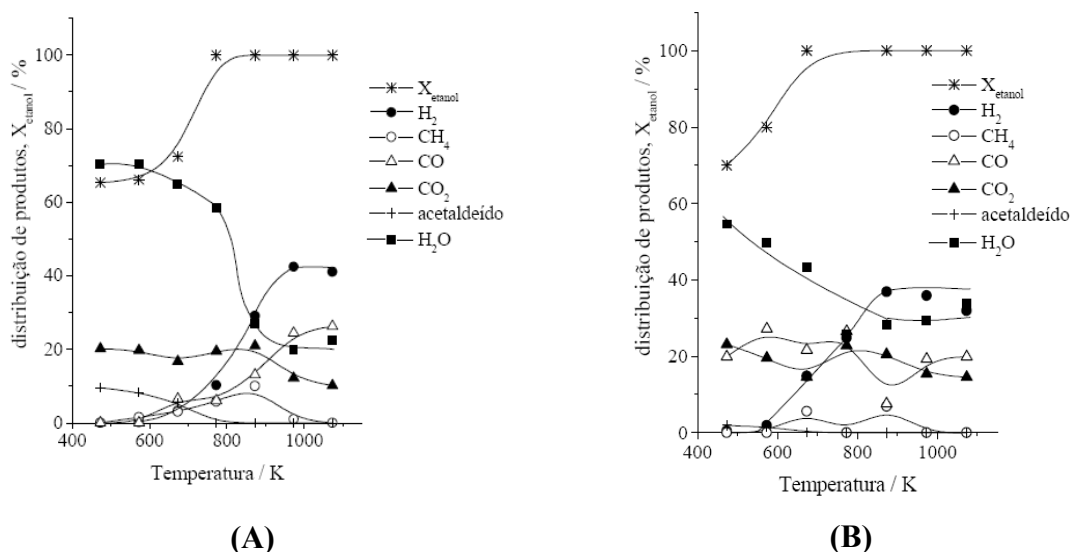


Figura 2.26 – Distribuição dos produtos e conversão de etanol na oxidação parcial do etanol a diferentes temperaturas para os catalisadores: (A) 1%Pt/CeO₂ e (B) 1%Rh/CeO₂ (SILVA *et al.*, 2006).

Os autores acompanharam a geração de H₂ pela produção de CO sobre o catalisador a base de Pt, pois o catalisador Rh/CeO₂ apresentou formação significativa de CO a partir de 200 °C. Atribuiu este resultado através do mecanismo proposto para a Pt e para o Rh. No

caso do catalisador a base de Pt, o CO e o H₂ seriam gerados pela decomposição das espécies desidrogenadas. Já para o catalisador a base de Rh, o CO seria gerado a partir da dissociação de um composto cíclico. Observaram que a seletividade para CO₂ permaneceu constante até 600 °C em ambos catalisadores e em temperaturas acima de 600 °C, a formação de CO₂ diminuiu. Com relação aos hidrocarbonetos e aos produtos oxigenados, o catalisador a base de Pt apresentou pequenas quantidades de acetaldeído (200 e 400 °C) e de metano. O aumento da temperatura de reação levou a uma redução da seletividade para acetaldeído. SHENG *et al.* (2002) e MATTOS e NORONHA (2005) também observaram que o aumento da temperatura de reação de 200 para 400 °C levou a uma diminuição da produção de acetaldeído, utilizando catalisadores Rh-Pt suportados em CeO₂ e 1,5% Pt/CeO₂, respectivamente. Para o metano, a produção iniciou a partir de 300 °C, atingindo um máximo em 700 °C e acima desta temperatura, não foi mais detectada sua presença. Para o catalisador Rh/CeO₂ foram observados apenas traços de acetaldeído a 200 °C e formação de metano (300 e 700 °C), embora a quantidade produzida foi menor do que no catalisador Pt/CeO₂.

NORONHA *et al.* (2003) estudaram a oxidação do etanol sobre diferentes catalisadores suportados em alumina. A Tabela 2.10 apresenta a concentração de Ce, Ni, Pd e de um catalisador comercial. As condições experimentais foram: massa da amostra (28 mg diluído em 120 SiC), razão molar O₂/etanol = 6 e velocidade espacial = 11520 h⁻¹ e faixa de temperatura 80 a 330 °C. Os catalisadores NiO/Al₂O₃ e NiO/CeO₂/Al₂O₃ mostraram menor atividade. Notaram que estes catalisadores não foram ativos a 473 K como os catalisadores de Pd. A adição de Ni a Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂/Al₂O₃ também foi responsável pelo decaimento destes catalisadores. Atribuíram o fato à cobertura das partículas de Pd pelo NiO, o qual foi responsável pela redução/oxidação, indicando uma forte interação entre ambos os metais. Isto foi confirmado através de uma mistura física dos catalisadores de Pd/Al₂O₃+NiO/Al₂O₃. Neste caso, a mistura física exibiu a mesma atividade que o catalisador Pd/Al₂O₃, não ocorrendo interação entre os metais. Os principais subprodutos para os catalisadores Pd/Al₂O₃ e Pd/NiO/Al₂O₃ foram acetaldeído, ácido acético, CO₂ e acetato de etila. Observaram que a presença do níquel foi responsável pela modificação das reações à alta temperatura, ou seja, notaram um decaimento na

seletividade do acetato de etila e atribuíram o fato à modificação das propriedades básicas e ácidas do suporte.

Tabela 2.10 – Cério, níquel e paládio contido nos catalisadores preparados e comercial (sem corderita) (NORONHA *et al.*, 2003).

Catalisadores	Concentração (% peso)		
	Pd	NiO	CeO ₂
Pd/Al ₂ O ₃	0,92	-	-
NiO/Al ₂ O ₃	-	12,36	-
Pd/NiO/Al ₂ O ₃	0,94	-	-
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,85	-	33,25
Pd/NiO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,88	12,89	28,47
Comercial	0,93	13,07	32,39

A literatura apresenta uma gama de catalisadores suportados para a reforma a vapor do etanol. Algumas características são nítidas, principalmente, quanto à influência do suporte na atividade catalítica. A alumina, por exemplo, que possui características ácidas promove a desidratação do etanol a eteno. O óxido de cério tem características básicas e oxiredutoras sendo mais resistente à formação de coque, possuindo boa capacidade em estocar oxigênio. O óxido de zircônio apesar de possuir baixa área superficial, tem grande concentração de vacância de oxigênio, contribuindo em estabilidade térmica e condutividade iônica.

Com relação aos metais, o cobre tem a característica de desidrogenar o etanol a aldeído acético, e este posteriormente decompõe-se em metano e CO₂. O cobalto possui boa atividade catalítica em suportes básicos. O Rh, embora tenha boa atividade, tem a tendência em formar coque, assim como o níquel.

Embora haja poucos estudos sobre a oxidação parcial do etanol, o processo é interessante para sistemas com rápidas variações de carga, por apresentarem um tempo de resposta muito pequeno, embora, o processo envolva múltiplas reações, assim o conhecimento do mecanismo das reações é fundamental para o projeto de catalisadores mais eficientes.

Com base na literatura apresentada, os metais utilizados nesta tese foram escolhidos em função das seguintes características: níquel – por ser barato e tradicional na reação de reforma; platina – por menor tendência a formação de coque e cobre – por ser barato e tradicional na reação de shift ou deslocamento. Com relação à escolha dos suportes: alumina – boa resistência térmica e mecânica, baixo custo e alta área superficial; zircônia e nióbia – por possuírem sítios ácidos e básicos (menor tendência a formação de hidrogenados), propriedade oxiredutora, embora baixa área superficial em relação a alumina.

CAPÍTULO – 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação dos catalisadores

3.1.1 - Suporte

O suporte confere ao catalisador porosidade, resistência mecânica e térmica. Do ponto de vista catalítico, o suporte pode apresentar atividade ou não (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1997).

Os suportes utilizados foram a γ -alumina (ENGELHARD – AL-3916 P), sob a forma calcinada a 500°C. Antes de utilizá-lo, o suporte foi recalcinado, na taxa de 10°C/min, até 550°C por 2 horas. O óxido de zircônio obtido da calcinação do cloreto de zircônio (ACROS) a 550°C por 2 horas, sob fluxo de ar. O pentóxido de nióbio obtido através da calcinação do ácido nióbico (HY 340), fornecido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, a 500°C por 2 horas, sob fluxo de ar.

3.1.2 – Fase ativa

Para os catalisadores da platina foi usada, como precursor da fase ativa, uma solução aquosa de ácido hexacloroplátinico hexa-hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich). Os catalisadores ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Pt/ZrO_2) foram preparados pelo método de impregnação seca. Neste método, utiliza-se o volume da solução impregnante igual ao volume de poros do suporte. Após a determinação do volume de poros do suporte, uma quantidade do suporte a ser impregnado foi colocada em um gral e a solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi gotejada lentamente sobre o suporte. Os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 18 horas. Após esta etapa, os catalisadores foram calcinados em mufla a 500°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O teor de Pt adicionado ao catalisador foi de 1% p/p.

Para os catalisadores de níquel ((Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂), o seguinte procedimento foi adotado: os suportes foram impregnados com uma solução de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂) (ACROS), em um balão de rotavapor, deixado sob agitação e vácuo a 80 °C, até a completa evaporação da solução. A seguir, deixado em estufa a 100 °C por 18h, com objetivo de facilitar a remoção de água formada; a mistura foi moída em gral e calcinada nas mesmas condições dos catalisadores de platina. O teor de Ni adicionado ao catalisador foi de 14% p/p.

Para o catalisador Cu/Nb₂O₅ o suporte foi impregnado com solução aquosa de Cu(NO₃)₂.3H₂O (MERK). Em um balão de rotavapor, o catalisador deixado sob agitação e vácuo a 80 °C, até a completa evaporação da solução. Após esta etapa, foi deixado em estufa a 100 °C por 18h. A mistura foi moída em gral nas mesmas condições dos catalisadores de platina e níquel. O teor de Cu adicionado ao catalisador foi de 15% p/p.

Ao longo deste trabalho os catalisadores serão referidos como PtAl para Pt/Al₂O₃, PtZr para Pt/ZrO₂, NiAl para Ni/Al₂O₃, NiZr para Ni/ZrO₂ e CuNb para Cu/Nb₂O₅.

3.2 – Análises de Caracterização

3.2.1 – Composição química dos catalisadores

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X, empregando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com tubo de ródio. Pastilhas de catalisador, contendo aproximadamente 500mg, foram analisadas sem pré-tratamento e sob vácuo.

3.2.2 – Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

As análises de termogravimetria (TG) e térmica diferencial (DTA) foram conduzidas em um equipamento Rigaku TAS-100, equipado com acessório TG 8110. As amostras de cloreto de zircônio e ácido nióbio foram submetidas a aquecimento de 10 °C/min até , sob fluxo de 15% N₂+O₂, com o acompanhamento da perda de massa das amostras (TG), e com a verificação da diferença de temperatura (DTA).

3.2.3 – Caracterização Textural

A determinação das propriedades texturais dos suportes foi feita através da técnica de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, em equipamento Micromeritics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*) modelo 2000. A amostra, previamente seca em estufa a 100 °C por 24h, foi submetida à pré-tratamento no próprio equipamento, que consistiu no aquecimento sob vácuo de 5x10⁻³ Torr de cerca de 200 mg de material, a 300 °C por 3h, para retirada de água adsorvida, processo referido como desgaseificação da amostra. Após o tratamento a amostra era pesada novamente para determinação exata da massa da amostra, sob atmosfera de N₂, após permitir o equilíbrio entre o gás e o sólido. A superfície específica foi calculada pelo método BET e o volume de poros pelo método BJH.

3.2.4 – Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX é uma das técnicas de maior utilização na caracterização física de materiais sólidos. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Entre as principais aplicações do método, PEREGO *et al.* (1998) destaca:

- a determinação de parâmetros cristalográficos → dimensões de célula unitária e simetria de rede, porosidade intrarede de materiais microporosos, coordenadas atômicas e parâmetros térmicos e substituição isomérfica em sítios de rede;
- a determinação de características físicas e morfológicas → cristalinidade, tamanho dos cristais, defeitos na estrutura e orientação preferencial dos cristalitos (textura);
- a identificação e quantificação de fases cristalinas.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro modelo Miniflex (Rigaku) com radiação CuK α (30 kV e 15 mA), sendo os dados coletados no intervalo de 2° ≤ 2 θ ≤ 90° com passo de 0.05° e tempo de contagem fixo em 1 segundo por passo.

3.2.5 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Para análise de TPR, uma amostra de cada catalisador foi inserida em um reator de quartzo e pré-tratada por corrente de argônio, 40 mL/min a 120 °C por 1h, para eliminar a umidade. Após esta etapa, o catalisador foi submetido ao fluxo de mistura redutora 1,65% H₂/Ar (40 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C, mantendo-se nesta temperatura por 1h. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um detector de condutividade térmica (TCD), sendo utilizado um programa de aquisição de dados (peak 2), para registrar o sinal (mV) em função do tempo.

A Figura 3.1 exemplifica o esquema da análise.

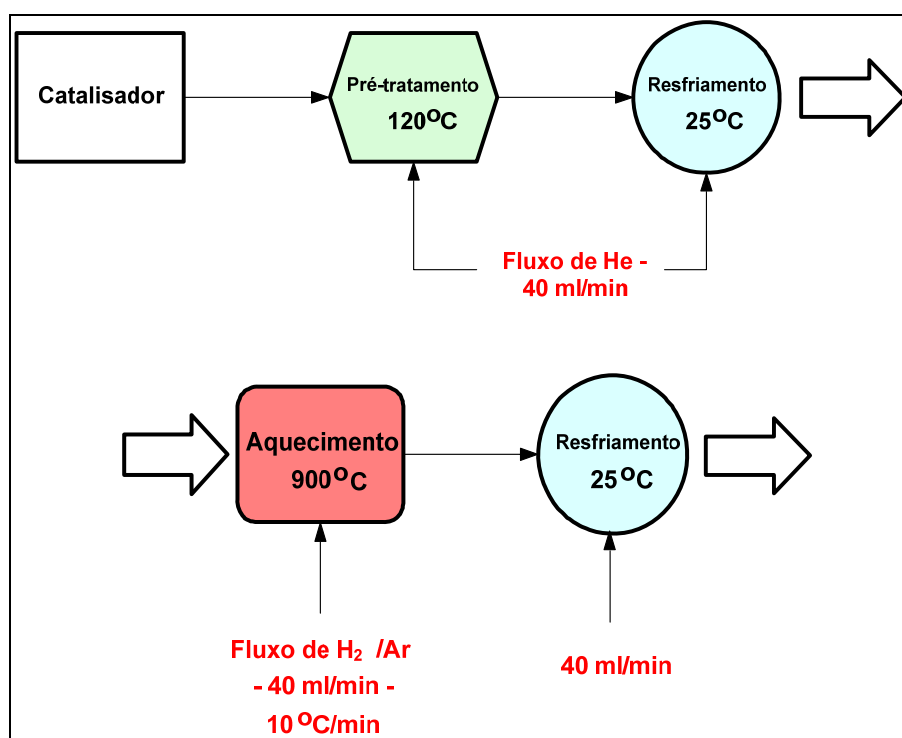
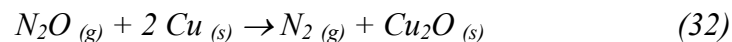


Figura 3.1 – Esquema da análise por TPR para os catalisadores estudados.

3.2.6 – Determinação da Área Metálica (Oxidação com N₂O)

A quimissorção seletiva de gases é uma técnica bastante utilizada para obtenção da área específica metálica de catalisadores. A técnica se baseia na quantificação da área metálica em catalisadores mono ou bimetálicos, normalmente realizada por meio de quimissorção seletiva de gases específicos (H₂, CO e O₂). A partir da quantidade de gás quimissorvido na superfície metálica e do fator de adsorção entre o gás e o metal, pode-se determinar tanto a área quanto a dispersão do metal sobre a superfície do suporte. Para catalisadores de cobre prefere-se a quimissorção do N₂O, pois o cobre não quimissorve H₂ irreversivelmente. No caso específico do cobre, a técnica é estudada há anos, não existindo um consenso entre os autores quanto ao melhor método. Técnicas como quimissorção de CO ou O₂, TPD-H₂ (GENGER *et al.*, 1999) e oxidação superficial com N₂O, esta última preferida devido às dificuldades na aplicação das técnicas tradicionais (CESAR, 1995). De acordo com o autor, este método oferece inconveniente como a possível oxidação do cobre além da monocamada e a dissociação de N₂O por outros componentes do catalisador. Esta técnica é influenciada por parâmetros de operação: vazão de N₂O, temperatura e tempo de oxidação. BOND e NAMIJO (1989) sugerem que até 90 °C não se observa oxidação mássica, garantindo a formação da monocamada superficial de Cu₂O. No trabalho de CÉSAR (1995), é mostrado que vazão de N₂O na faixa de 50 a 80 mL/min é o mais indicado para garantir a reprodutibilidade dos resultados. MUHLER *et al.* (1992) afirmam que uma desvantagem desta técnica seria a ocorrência de mudanças irreversíveis na estrutura da partícula do cobre causada pelo calor liberado durante a reação com N₂O.

Até o momento, o método mais freqüentemente usado tem sido a adsorção dissociativa de N₂O, baseado na formação de uma monocamada de Cu₂O na superfície, segundo a reação:



SHOLTEN e KONVALINKA (1969) são favoráveis às temperaturas de 90-100 °C, pois à temperaturas baixas os resultados não são reprodutivos devido à natureza ativada do processo de decomposição-adsorção do N₂O e apontam que a oxidação mássica só começa à temperatura de 120 °C.

Neste trabalho, a metodologia empregada consistiu, primeiramente, na redução da amostra com uma mistura de 1,53% H₂/Ar de 25 a 500 °C, vazão de 10 mL e taxa de 10 °C/min. Decorrido esta etapa, o fluxo foi trocado para uma mistura 10% N₂O/He, 10 mL/min, iniciando a oxidação da superfície metálica. A temperatura nesta etapa foi de 90 °C, taxa de 10 °C/min, durante os tempos de 1h, 2h, 15h, 20h e 24h. Após cada etapa de oxidação, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente sob fluxo de argônio e um novo ciclo de redução realizado, sucessivamente.

A quantificação do número de moles de H₂ consumidos no segundo ciclo de redução (Cu₂O + H₂ → 2 Cu⁰ + H₂O e/ou CuO + H₂ → Cu⁰ + H₂O) permite calcular a área de Cu superficial a partir da estequiometria da reação 1H:2Cu ou 1H:Cu, e utilizando a equação a seguir, (CÉSAR, 1995):

$$S_M = \frac{2 \times n_{H_2} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ (at / gmol)}}{1,4 \times 10^{19} \text{ (at / m}^2\text{)} \times m_{cat} \text{ (g)}}$$

Sendo:

S_M – área metálica, m²/g_{cat}

n_{H₂} – número de moles de hidrogênio consumidos no segundo TPR, gmoles

m_{cat} – massa do catalisador, g

3.2.7 – Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de Etanol

Após secagem e redução, as amostras foram saturadas por etanol (MERCK) durante 1h a temperatura ambiente. Cada amostra foi aquecida a 400 °C a taxa de 5 °C/min, sob fluxo de He. A unidade estava acoplada a um espectrômetro de massa Balzers (Quadstar 422), com quadrupolo Prisma QMS200, onde foi possível detectar as massas dos produtos da reação. A calibração do equipamento foi realizada através de injeções de pulsos de volume conhecido dos compostos da Tabela 3.1. Os valores em negrito foram os utilizados para análise dos resultados. Na análise foram considerados os fragmentos m/z = 28 relativo à

contribuição do CO₂ no cálculo do CO e m/z = 43 relativo à contribuição do aldeído acético no cálculo do ácido acético.

Tabela 3.1 – Fragmentos correspondentes as espécies analisadas.

Espécies	m/z
He	4 (100%)
H ₂	2 (100%)
CO	28 (100%), 12 (4,5%), 29 (1%)
CH ₄	16 (100%), 15 (85%), 14 (15%), 13 (7%)
H ₂ O	18 (100%), 17 (23%), 16 (1%)
Eteno	28 (100%), 26 (62,42%)
Etano	28 (100%), 27 (33%), 30 (26%), 29 (21%), 26 (23%)
Aldeído Acético	29 (100%), 44 (52,19%), 43 (28,53%)
CO ₂	44 (100%), 28 (7,31%)
Ácido Acético	43 (100%), 45 (93,6%), 60 (57,60%), 42 (15,5%)
Etanol	31 (100%), 45 (51,4%), 29 (29,8%), 27 (22,4%), 46 (21,6%), 43 (11,4%), 6 (9,8%), 30 (8,10%), 15 (6,6%), 42 (4,7%)

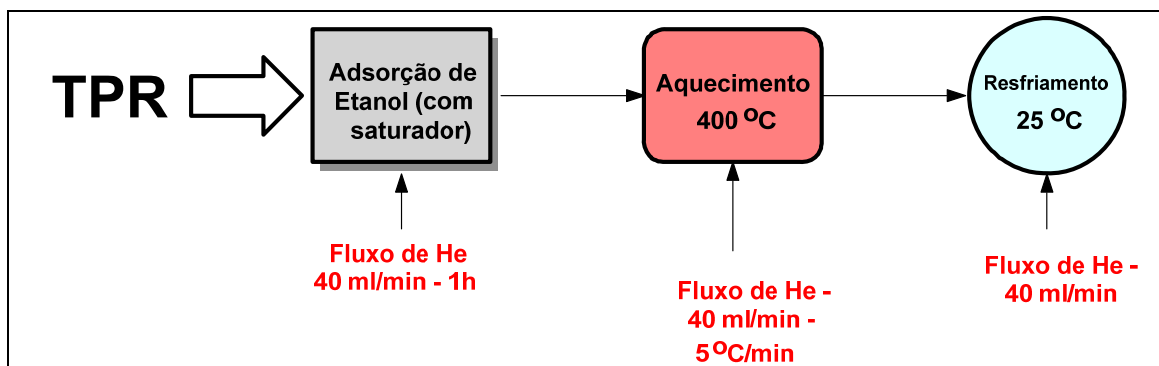


Figura 3.2 – Esquema da análise por TPD para os catalisadores estudados.

3.2.8 – Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Após a etapa de dessorção à temperatura programada, como descrito no item 3.2.7, cada amostra foi novamente saturada por etanol durante 1h a 25 °C e, a seguir, um fluxo de hélio foi passado para a retirada do etanol não adsorvido. Após este tempo, as amostras foram aquecidas, sob fluxo de 5% O₂/He (40 mL/min), à uma taxa de 20 °C/min, até 400 °C, onde permaneceram por 1h. A Figura 3.3 exemplifica esta análise. Os massas utilizadas na análise foram retiradas da Tabela 3.1.

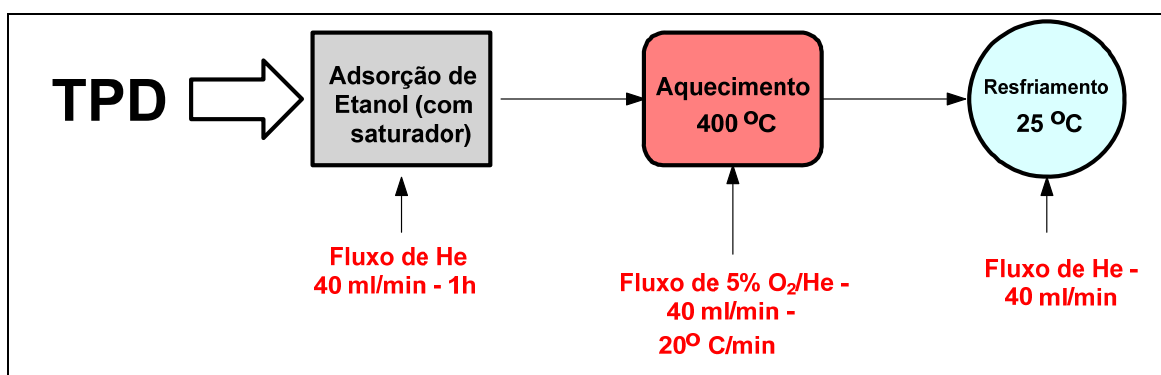


Figura 3.3 – Esquema da análise por TPSR para os catalisadores e suportes estudados.

3.2.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas presentes neste trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460LV, com voltagem de aceleração de 20KV pertencente ao laboratório de Metalurgia e Materiais (PEM/COPPE/UFRJ). As amostras foram acondicionadas em porta amostras metálicos com o uso de fita de carbono e pulverizadas com uma fina camada de ouro, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020. As análises por EDS (espectroscopia por energia dispersiva) Thermo Noran System Six Modelo 200, foram realizadas no mesmo microscópio, utilizando porta amostras metálicos e recobrimento de ouro.

3.2.10 – Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)

As análises de adsorção e decomposição do etanol foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet, Nexux 470), equipado com acessório de Reflectância Difusa (Spectra Tech) com câmara para aquecimento à elevada temperatura, janelas de ZnSe, resolução 4 cm^{-1} e detector MCT-A. Os catalisadores PtAl, PtZr e CuNb foram, primeiramente, pré-tratados *in situ* a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de He de 30 mL/min durante 30 min , seguido de resfriamento até temperatura ambiente. A seguir, foram reduzidos a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h , sob fluxo de $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ de 30 mL/min , seguido de limpeza sob fluxo de He/ 30 min , até temperatura ambiente. Os catalisadores foram expostos a um fluxo de etanol saturado (0°C) por He durante 30 min . Após saturação da superfície do catalisador com etanol, foi registrado um espectro (100 scans) e em seguida fez-se uma limpeza na câmara, com fluxo de He, com objetivo de retirar o etanol reversível. Um novo espectro foi registrado e em seguida, sob fluxo de He, o catalisador foi aquecido. Foram coletados espectros as temperaturas de $100, 200, 300$ e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. O espectro da amostra após pré-tratamento foi utilizado como “*background*”.

3.3 – Testes Catalíticos

Materiais empregados

Reagentes:

- ✓ Etanol absoluto (MERCK) com $99,5\%$ de pureza;
- ✓ Água deionizada;

Gases:

- ✓ Hélio (AGA) com $99,9\%$ de pureza, utilizado como gás de arraste para o cromatógrafo e no arraste dos líquidos etanol e água para o reator;
- ✓ Ar comprimido, obtido a partir de um compressor *De Vibiss*, contendo cerca de 20% de O_2 , 79% de N_2 e 1% de Ar, era utilizado para o funcionamento da chama do

Detector de Ionização de Chama (FID) e para o acionamento da válvula de injeção do cromatógrafo.

- ✓ Gás hidrogênio (AGA) com 99,9% de pureza foi empregado para a redução dos catalisadores e para o funcionamento do FID.
- ✓ Gás oxigênio a 20% em He empregado na oxidação parcial do etanol.

Aparato experimental

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma da unidade de testes. Os testes empregavam um reator de quartzo em *U* sem bulbo, cuja temperatura foi controlada por um termopar tipo K, associado a um controlador/programador *Therma*, o qual estava acoplado a um forno aquecido por resistências elétricas. A unidade possuía dois saturadores cujas temperaturas eram controladas por banhos termostáticos (*Fluxo Tecnologia*) e monitoradas por termopares do tipo K. O sistema também possuía um controlador de fluxo digital de gases MKS type 247 de quatro canais, sendo utilizado um canal para o H₂ e dois canais para o He. Os canais de He seguiam paralelamente, um para o saturador de água (Canal 4) e outro para o saturador de álcool (Canal 1), conforme ilustrado na Figura 3.4. As linhas de CH₄ (Canal 2) e H₂ (Canal 3) uniam-se à linha de He (Canal 4) que seguia para o saturador de água. Uma válvula de quatro vias permitia que estas correntes fossem desviadas dos saturadores (posição by-pass). As correntes dos saturadores, em paralelo, uniam-se na corrente que seguia para o reator. Novamente, uma válvula de 4 vias permitia desviar o fluxo do reator (posição by-pass). Uma válvula de três vias permitia substituir o He pela mistura 20% O₂/He.

A determinação das vazões volumétricas foi realizada por um medidor de fluxo tipo *bolhometro* e auxílio de um cronômetro. Foi necessário considerar perda de carga ao se borbulhar os gases pelos saturadores, obtendo-se curvas de calibração da vazão lida no flowmeter em função da vazão determinada no bolhometro. Para evitar a condensação de etanol e água, a linha era mantida aquecida a temperatura de aproximadamente 85 °C com um sistema de resistências, empregando-se um Variador de Voltagem ATV 115-M.

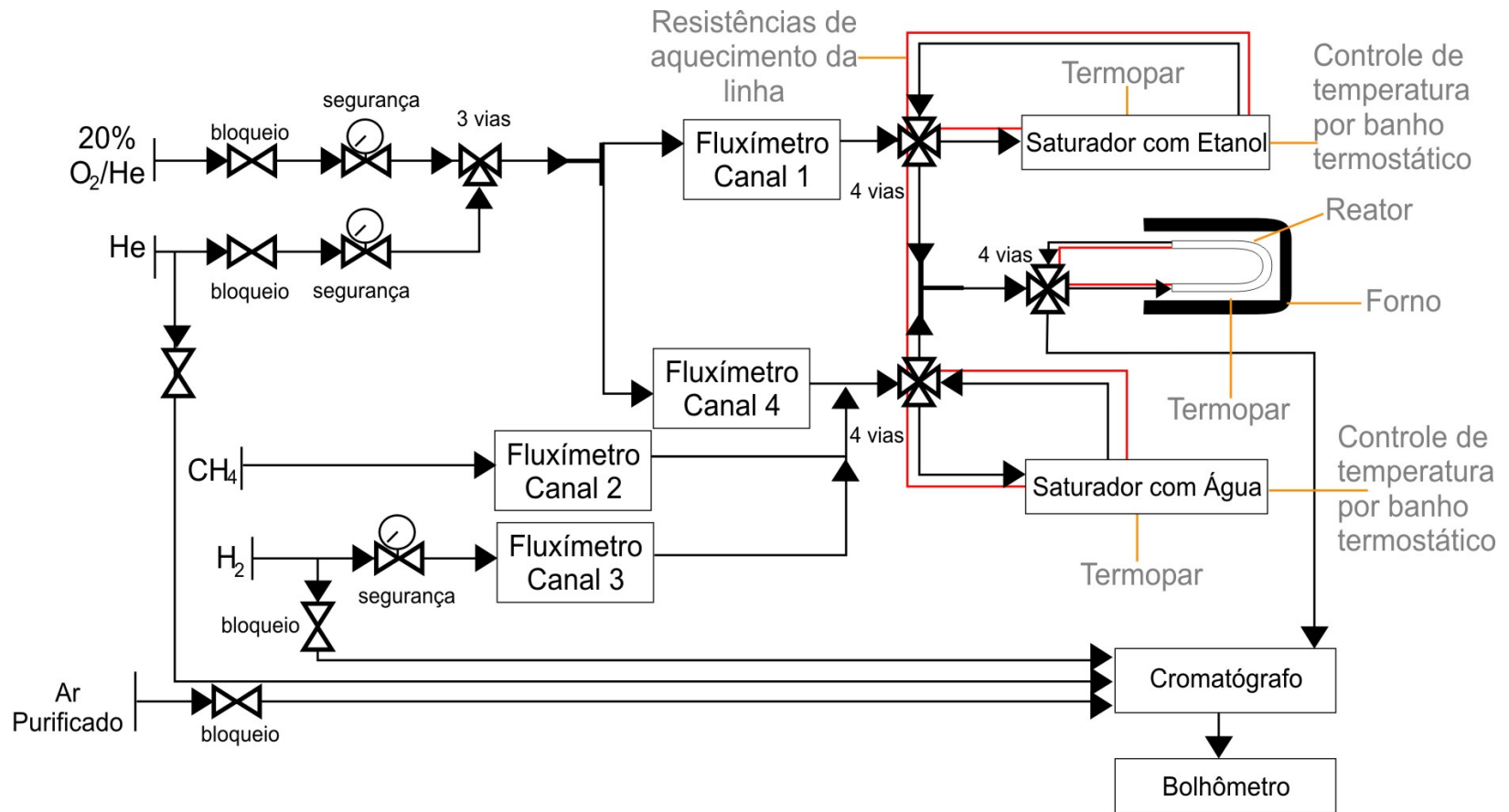


Figura 3.4 – Fluxograma da unidade de testes.

Análise cromatográfica

A unidade dispunha de um cromatógrafo à gás, Varian CP-3800, conectado em linha, equipado com detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD). Uma coluna PoraPlot-Q, com dimensões 27,5m-0,53m-20 μ m, foi empregada para separação dos gases. Esta coluna não era a mais adequada para a separação de H₂ e CO, no entanto, com um método adequado é possível obter esta separação. Também, a coluna não permite a utilização de um padrão interno como N₂ ou Ar, pois os picos destes compostos sobrepõem-se aos picos de CO. Era empregado um método cromatográfico (*método 3*) para a análise da alimentação (H₂O e C₂H₅OH), e outro método cromatográfico (*método 4*) para a análise dos efluentes do reator (H₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₄O, C₂H₄O₂ e C₂H₅OH). O segundo método não integrava de forma precisa a área da água. Com exceção da programação de temperatura da coluna, os demais parâmetros para os dois métodos eram idênticos, sendo os mais significativos: vazão de gás na coluna de 5 mL/min, split 10, temperatura do filamento do TCD 360 °C, temperatura do bloco do TCD 300 °C, *range* do TCD 0,05 e *range* do FID 11. No *método 3* (análise de etanol e água), a coluna era mantida em um patamar isotérmico de 170 °C por 4 minutos. Os tempos de retenção de água e etanol eram respectivamente 1,953 e 2,987 minutos. O tempo de retenção do oxigênio neste método O₂ foi de 1,733 minutos. A análise do efluente do reator pelo *método 4* ocorria com a programação de temperatura da coluna, conforme apresentada na Tabela 3.2. A coluna era mantida por 6 minutos na temperatura de 35 °C, sendo então aquecida a 30 °C/min até temperatura de 150 °C, mantida por 6 minutos, e por fim aquecida a 180 °C à taxa de 20 °C/min.

Tabela 3.2 – Programação de temperatura da coluna cromatográfica.

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Tempo de Permanência na coluna (min)	Tempo Total (min)
35	-	4	6
150	30	6	15
180	20	-	20

O tempo de retenção dos compostos está representado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Tempos de retenção.

Espécie	Tempo de retenção (min)
Hidrogênio	2,104
Oxigênio	2,181
Móxido de Carbono	2,193
Metano	2,372
Dióxido de Carbono	3,083
Eteno	4,366
Etano	5,309
Aldeído Acético	12,571
Etanol	14,472
Ácido Acético	17,601

Condições dos testes

Para a reforma a vapor – a massa do catalisador utilizada foi de 100 mg, a pressão atmosférica. A vazão total água/etanol utilizada foi de 40 mL/min, com razões molares água/etanol de 1,5 e 3. A faixa de temperatura estudada foi: para os catalisadores de níquel (200 a 700 °C) e para os catalisadores de platina e cobre (200 a 500 °C).

Para a oxidação parcial – a massa do catalisador utilizada foi de 100 mg, a pressão atmosférica. A vazão total O₂/etanol utilizada foi de 40 mL/min, com razões molares O₂/etanol de 0,8 e 1,5. A faixa de temperatura estudada foi: para os catalisadores de níquel (200 a 700 °C) e para os catalisadores de platina e cobre (200 a 500 °C).

Em ambos os testes os catalisadores primeiramente foram submetidos a um pré-tratamento que consistia: secagem a 150 °C por 30 min., sob fluxo de He (40 mL/min). Posteriormente foram reduzidos a mistura 10%H₂/He, fluxo de 44 mL/min, com máximo de temperatura a 700 °C para os catalisadores de níquel e 500 °C para os catalisadores de platina e cobre.

CAPÍTULO – 4

O desafio atualmente é desenvolver catalisadores que possuam alta estabilidade e atividade na reforma a vapor do etanol e na oxidação parcial do etanol, com alta produção de hidrogênio e resistência à formação de coque. Além disso, que o custo não seja elevado. A escolha do suporte exerce grande influência sobre o desempenho do catalisador; a zircônia e a nióbia, apesar do maior custo em relação à alumina e menor área superficial, apresentam algumas propriedades favoráveis para seu uso como suporte catalítico, como a capacidade de interação com a fase metálica (efeito SMSI). Além disso, a zircônia apresenta outras propriedades que a torna particularmente interessante para a utilização como suporte catalítico: alta estabilidade térmica e a presença, ao mesmo tempo, de sítios ácidos e básicos e propriedades redutoras e oxidantes (YAMAGUSHI, 1994). Embora a nióbia, seja um óxido típico do efeito SMSI, as atividades catalíticas de reações sensíveis à estrutura, tais como hidrogenólise de hidrocarbonetos, são fortemente suprimidas pelo SMSI, apesar da supressão ter sido moderada em reações insensíveis à estrutura, tais como desidrogenação de hidrocarbonetos (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Como na literatura não há muitos testes referentes aos catalisadores utilizados nesse trabalho, numa primeira etapa, os catalisadores preparados foram caracterizados textural e quimicamente, com o objetivo de se avaliar a performance dos catalisadores na reforma do etanol.

Este capítulo apresenta algumas técnicas de caracterização superficial dos suportes. A análise textural dos suportes permite verificar sua estrutura porosa, tanto no que se refere ao volume de poros quanto à área superficial. Tais medidas são extremamente importantes, pois podem determinar como o precursor metálico irá se distribuir na matriz do suporte, explicando resultados de dispersão metálica e de desempenho catalítico.

A compreensão das propriedades superficiais, notadamente da natureza do sítio catalítico, é de fundamental importância para o desenvolvimento de catalisadores metálicos

suportados. Visando um melhor entendimento dos mecanismos superficiais que resultam em catalisadores com alta atividade e estabilidade é necessário uma ampla investigação da natureza dos sítios ativos presentes em cada catalisador.

4.1 – ATG e ATD dos suportes

4.1.1 – Suporte ZrO_2

Os perfis obtidos estão na Figura 4.1. A temperatura de calcinação utilizada na preparação do suporte (550 °C), foi suficiente para a completa decomposição do cloreto, correspondendo a uma perda de massa de 60 %.

Os picos endotérmicos a 90 e 140 °C no perfil da análise térmica diferencial, representam a perda de água da amostra. Não houve evidência na mudança de fase da zircônia. Possivelmente, de acordo com a literatura, a fase em evidência é a monoclinica, que é estável até 1200 °C (FRANCIO, 1999).

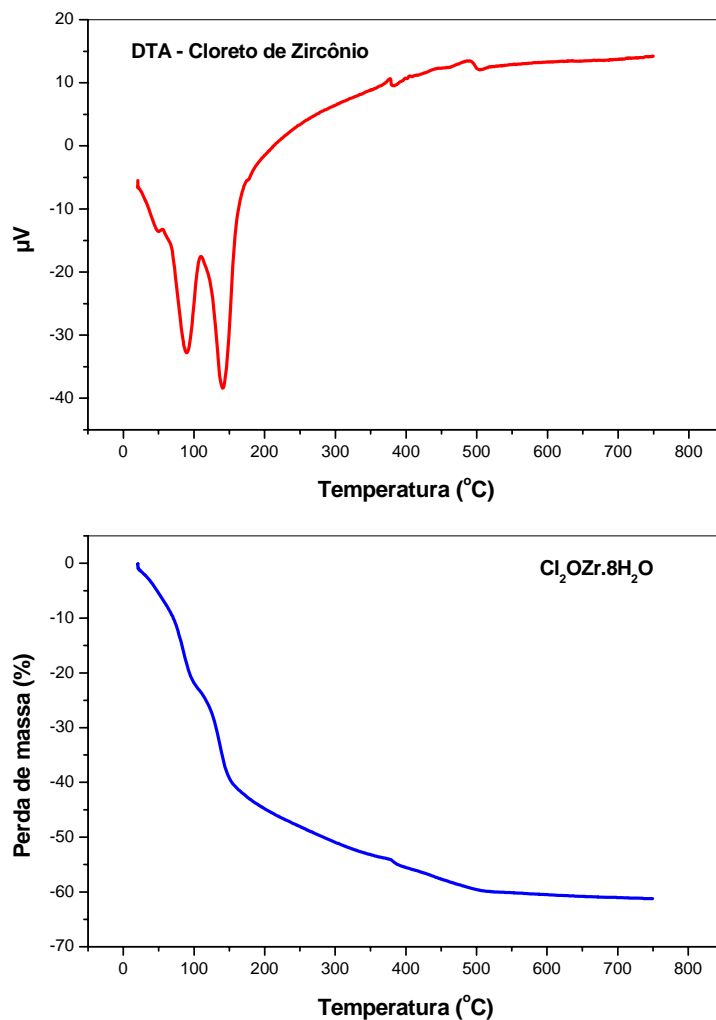


Figura 4.1 – Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) do cloreto de zircônio durante calcinação até 700 °C.

4.1.2 – Suporte Nb₂O₅

Os perfis obtidos estão na Figura 4.2. A temperatura de calcinação utilizada na preparação do suporte (550 °C), foi suficiente para a completa decomposição do ácido nióbio, correspondendo a uma perda de massa de 20 %.

O pico endotérmico a 52 °C representa a perda de água da amostra. O pico exotérmico a 570 °C refere-se a fase cristalina da Nb₂O₅, que de acordo com a literatura,

corresponde a forma de temperatura baixa (TT ou T) em 500°C (KO E WEISSMAN, 1990).

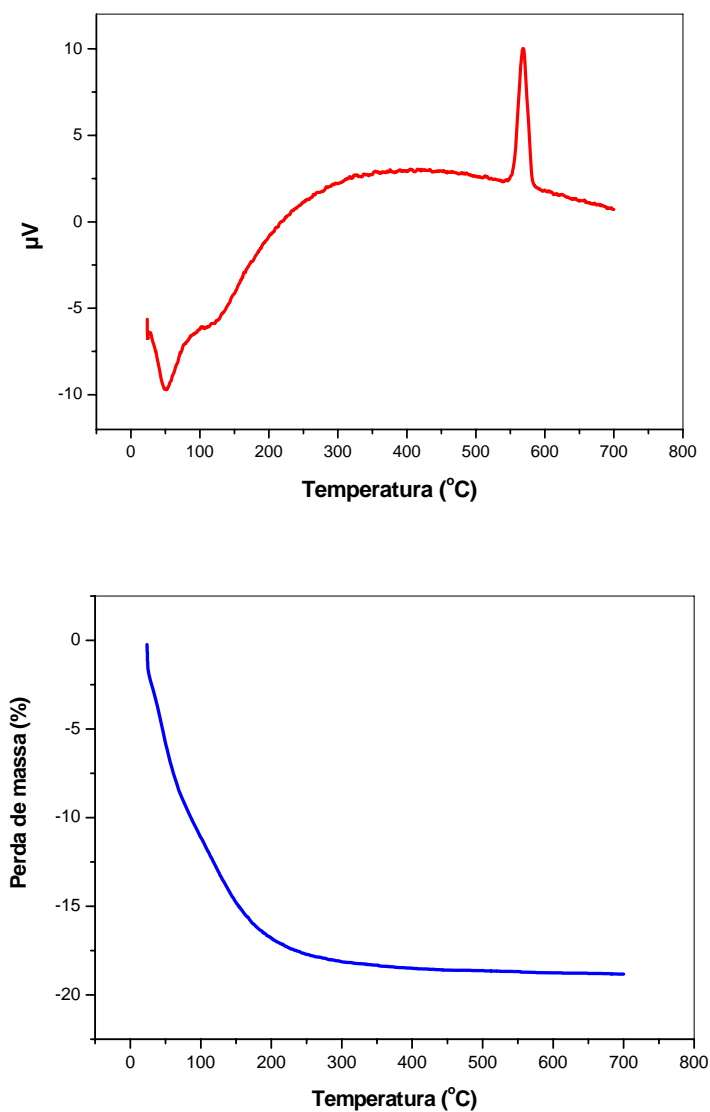


Figura 4.2 – Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) do ácido nióbico durante calcinação até 700 °C.

4.2 – Composição química dos catalisadores

Os teores de platina, níquel e cobre assim determinados são apresentados na Tabela 4.1. Os teores de platina, níquel e cobre estão muito próximos aos teores nominais, como esperado.

Tabela 4.1 – Composição química real dos catalisadores preparados.

Catalisador	Denominação	Teor real de Pt (%)	Teor real de Ni (%)	Teor real de Cu (%)
Pt/Al ₂ O ₃	PtAl	0,94	-	-
Pt/ZrO ₂	PtZr	0,96	-	-
Ni/Al ₂ O ₃	NiAl	-	13,89	-
Ni/ZrO ₂	NiZr	-	13,92	-
Cu/Nb ₂ O ₅	CuNb	-	-	14,97

4.3 – Caracterização dos suportes

4.3.1 – Caracterização Textural

O volume de poros e área BET dos suportes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos suportes utilizados.

Suporte	Área BET (m ² /g _{cat})	Volume de poros (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	198	0,47
ZrO ₂	62	0,16
Nb ₂ O ₅	41	0,14

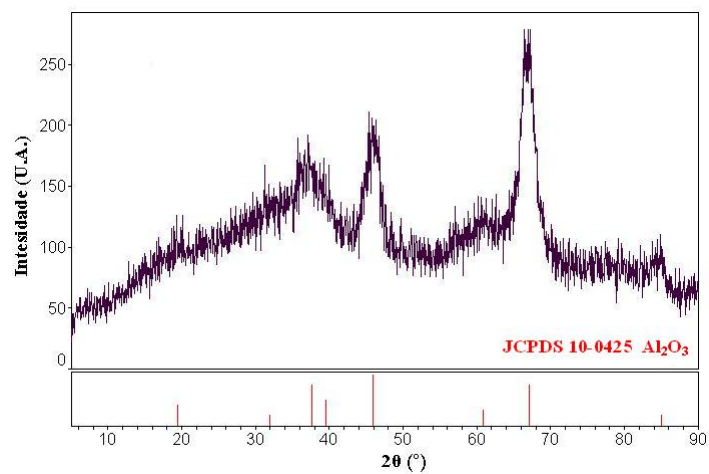
A zircônia e a nióbia possuem uma área específica bem menor que a alumina e também um menor volume de poros.

As propriedades texturais da zircônia e nióbia dependem fortemente da temperatura de calcinação. MERCERA *et al.* (1990) estudaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a área específica e porosidade da zircônia. Em 550°C a área BET obtida após calcinação foi de 97 m²/g e o volume de poros de 0,111 cm³/g. Ao elevar a temperatura de calcinação para 750°C, a área foi reduzida para 16 m²/g e o volume de poros para 0,043 cm³/g. Quando calcinou a zircônia a 850°C, obteve uma área de 3 m²/g e 0,01 cm³/g de volume de poros. Estas alterações na estrutura porosa e na área superficial com a temperatura de calcinação, os autores relacionaram com o crescimento cristalino, acompanhado de transformações de fase e com a sinterização entre os cristalitos, possivelmente devido a um mecanismo de difusão superficial. A temperatura de calcinação a 500°C utilizada neste trabalho, foi suficiente para decompor completamente o cloreto de zircônio, vide análise termogravimétrica (Figura 4.1) não comprometendo a estrutura porosa da zircônia. Resultado semelhante foi obtido por SOUZA *et al.*, (2000) ao estudar a reforma do metano com CO₂ em catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃.

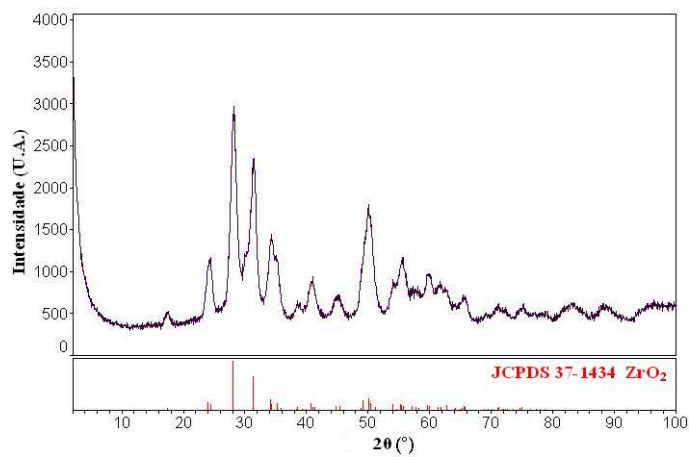
PAULIS *et al.* (1999) ao estudarem o método de preparação e caracterização da nióbia em catalisadores para condensação aldólica de cetonas, observaram que o aumento na temperatura de calcinação produz um decréscimo na área superficial. As amostras calcinadas a 400, 500, 700 e 900 °C apresentaram área superficial de 144, 79, 16 e 4 m²/g, respectivamente. Esta alteração na área superficial com a temperatura de calcinação, os autores também relacionaram com o crescimento cristalino, acompanhado de transformações de fase e com a sinterização entre os cristalitos, possivelmente devido a um mecanismo de difusão superficial. A temperatura de calcinação utilizada neste trabalho foi suficiente para decompor todo o ácido nióbico. Resultado semelhante foi obtido por LOPES (2003) utilizando nióbia na conversão de hidrocarbonetos.

4.3.2 – Difração de Raios X (DRX)

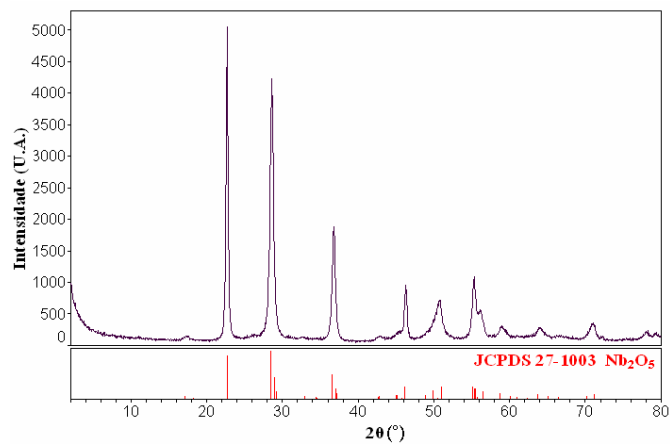
A Figura 4.3 difratogramas de raios X dos suportes estudados.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 – Difratogramas de raios X dos suportes estudados: (a) Al₂O₃; (b) ZrO₂ e (c) Nb₂O₅.

Os suportes Nb₂O₅ e ZrO₂ apresentaram boa cristalinidade, já o suporte Al₂O₃ apresentou amorficidade inicialmente. O óxido de nióbio apresenta apenas a fase ortorrômbica com picos principais de difração ($2\theta = 22,6^\circ; 28,3^\circ; 37,1^\circ; 46^\circ; 50,8^\circ$ e $55,3^\circ$) [JCPDS – 27-1003]. Na zircônia observa-se apenas a formação da fase monoclinica, com picos de difração em ($2\theta = 24,0^\circ; 28,1^\circ; 31,4^\circ; 34,1^\circ; 41,3^\circ$ e $49,2^\circ$) [JCPDS 37-1434]. A alumina apresentou apenas a formação da fase cúbica, com picos de difração em ($2\theta = 45,8^\circ$ e $67,03$) [JCPDS 10-0425].

KO e WEISSMAN (1990) ao estudarem a estrutura da nióbia concluíram que muitas estruturas do pentóxido de nióbio mássico poderiam ser agrupadas dentro das formas de baixa e alta temperatura, sendo a última mais ordenada. O comportamento da cristalização do pentóxido de nióbio, no entanto, é influenciado pelo material de partida usado, impurezas que devem estar presentes e algumas interações com outros componentes. Essas interações são conhecidas e afetam ambas as propriedades, físicas (mobilidade) e químicas (redutibilidade e acidez) do sistema catalítico contendo nióbia. Apesar desta variabilidade, Nb₂O₅ cristaliza dentro de uma forma de temperatura baixa (γ ou **T**) em 500°C, uma temperatura média (β ou **M**) em 800°C e uma forma em temperatura alta (α ou **H**) em 1000°C quando iniciada a partir de uma forma amorfa.

Com relação à zircônia, a principal característica da estrutura monoclinica é a coordenação oito do átomo de Zr em um intervalo de ângulos e comprimentos de ligação. Os átomos de Zr estão localizados em camadas paralelas aos planos (100) separados por átomos de oxigênio em ambos os lados (FRANCIO, 1999). Até a zircônia ser submetida a uma temperatura acima de 1170°C em condições de pressão ambiente, sua estrutura é monoclinica. A fase tetragonal é estável em temperaturas entre 1170°C e 2370°C. Na temperatura de aproximadamente 1170°C a transformação monoclinica-tetragonal se inicia, sendo completada em uma temperatura de aproximadamente 1190°C. Acima de 2370°C até seu ponto de fusão ($2680^\circ\text{C}\pm 15^\circ\text{C}$) a estrutura cúbica torna-se estável. A forma cristalina a zircônia é fortemente dependente do seu modo de preparação. De acordo com YAMAGUCHI (1994) as condições de precipitação e envelhecimento do hidróxido determinam também a forma cristalina da zircônia. Além das três formas cristalinas conhecidas da zircônia, é também conhecida uma forma tetragonal metaestável, que ocorre até 650-700°C. A existência da fase tetragonal às baixas temperaturas (que é chamada de

metaestável) pode estar associada à contaminação do óxido por impurezas ou devido a um efeito do tamanho do cristal (GARVIE, 1965).

4.4 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores de níquel estão apresentados na Figura 4.4. A Tabela 4.3 apresenta o resultado obtido para o consumo de H₂ durante o TPR destes catalisadores.

Tabela 4.3 – Quantidade de H₂ consumida durante o TPR.

Catalisador	Consumo de H ₂ no TPR (mmol/g _{cat})	Consumo de H ₂ necessário à redução NiO → Ni ⁰ (mmol/g _{cat})
NiAl	1,50	2,63
NiZr	1,46	1,8

O perfil obtido para o catalisador NiAl apresenta dois picos, um a 420 °C associado à redução do NiO a Ni⁰ e outro a 852 °C, que está associado à redução da fase NiAl₂O₄, em acordo com SOUZA *et al.* (2004). O perfil obtido para o catalisador NiZr apresenta dois picos, um a 405 °C e outro a 526 °C. A 405 °C, o pico correspondente à redução do NiO a Ni⁰. O pico a 526 °C também corresponde à fase NiO, apresentando uma interação maior com o suporte que o pico anterior. O consumo de H₂ teórico é relativamente maior que o experimental, comprovando uma redução incompleta do óxido de níquel. A redução da zircônia ocorre em temperaturas acima de 700 °C.

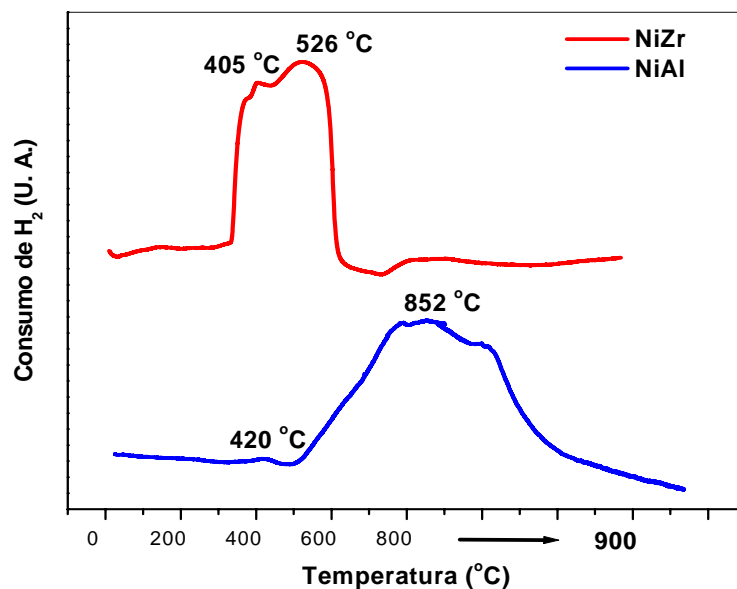


Figura 4.4 – Perfis de TPR para os catalisadores de níquel.

SOUZA *et al.* (2004) ao estudar a redução do catalisador 14%Ni/Al₂O₃ e observaram um pico de redução a 620 °C que foi atribuído ao aluminato de níquel, não observando NiO. Segundo LEE *et al.* (2004) a redução de NiO a Ni⁰ ocorre à baixas temperaturas, 350 a 500 °C. Dessa forma, o pico em 420 °C atribuído ao NiO neste trabalho para o catalisador NiAl está em acordo com a literatura. BELLIDO e ASSAF (2005) estudaram o TPR em catalisadores de níquel suportado em espécies de ZrO₂ e observaram a presença de um pico intenso ao redor de 480-500°C e outro em 560°C no catalisador 15NiCSZ (zircônia estabilizada em cálcio). Estes picos foram atribuídos à redução de espécies de Ni⁺² para Ni⁰ diretamente sem passar por espécies oxidadas intermediárias. A presença de mais de um pico de redução foi relacionada a diferentes espécies de Ni⁺², sendo que o pico a menor temperatura foi atribuído a espécies de Ni⁺² formando clusters e o pico a maior temperatura a espécies de Ni⁺² em íntimo contato com o suporte, indicando que havia grande quantidade de espécies de níquel com pequena interação com o suporte, o que se atribuiu ao alto teor de níquel impregnado. O mesmo pode-se atribuir ao catalisador NiZr neste trabalho, uma vez que a zircônia se reduz em temperaturas acima de 700 °C.

Os perfis de redução dos catalisadores de platina estão apresentados na Figura 4.5. A Tabela 4.4 apresenta o resultado obtido para o consumo de H₂ durante o TPR destes catalisadores.

Tabela 4.4 – Quantidade de H₂ consumida durante o TPR.

Catalisador	Consumo de H ₂ no TPR (μmol/g _{cat})	Consumo de H ₂ necessário à redução Pt ⁺⁴ → Pt ⁰ (μmol/g _{cat})
PtAl	81,6	88,2
PtZr	129,1 ^b	85,1

^b obtido pela integração apenas do primeiro pico de redução

O perfil obtido para o catalisador PtAl apresenta um único pico em torno de 280 °C, em acordo com SOUZA (2001) e ARANDA (1995), nas mesmas condições de preparação. Pelo valor de consumo de H₂ no TPR, percebe-se que o catalisador de PtAl apresentou um grau de redução próximo a 100 %, na estequiometria Pt⁺⁴ → Pt⁰.

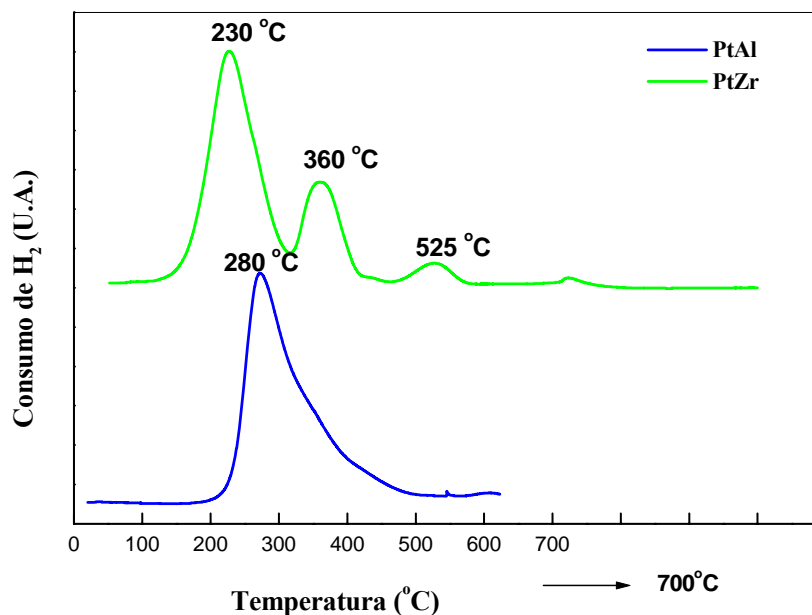


Figura 4.5 – Perfis de TPR para os catalisadores de platina.

Para o catalisador PtZr observam-se três picos de consumo de H₂, a 230 °C, 360 °C e 525 °C. O consumo de H₂ correspondente ao primeiro pico é superior ao valor necessário para a completa redução Pt⁺⁴ a Pt⁰. Assim, o suporte já estaria sendo reduzido a partir de baixas temperaturas, formado espécies subóxidas na interface com o metal, responsáveis pelo efeito SMSI. Os dois outros picos podem ser atribuídos a uma redução adicional do suporte. A maior redutibilidade da platina neste caso, evidenciada pelo deslocamento do seu pico de redução para temperaturas mais baixas, pode ser um indício da formação de espécies superficiais de PtO₂ e não de um complexo oxiclorado, devido a menor capacidade da zircônia de reter cloro. A zircônia pura apresenta apenas um pico de consumo de H₂ em torno de 690 °C, correspondendo a uma redução de menos 0,5% da zircônia, na estequiometria Zr⁺⁴ → Zr⁺³. Na ausência de metal a redução da zircônia é, portanto desprezível (SOUZA, 2001).

Para o catalisador PtAl, o resultado obtido está em acordo com a literatura (SOUZA, 2001; ARANDA, 1995; DAMYANOVA, 2003), com um único pico em 280°C, correspondente a espécie [PtO_xCl_y]_s. Esses óxidos clorados superficiais são suficientemente móveis e migram pela superfície da alumina, provocando uma boa dispersão da platina. LIESKE *et al.* (1983), ao estudar a redução do catalisador Pt/Al₂O₃, constataram espécies superficiais de platina presentes nos catalisadores Pt/Al₂O₃ contendo ou não cloro. Eles estudaram catalisadores com 0,5%Pt/Al₂O₃ preparados por impregnação com solução hidrolórica de H₂PtCl₆, calcinados a 300 e 500°C. Após calcinação a 300°C, a taxa máxima de redução foi observada a 260°C, a qual associaram à espécie [Pt(OH)_xCl_y]_s. Já a calcinação a 500°C resultou numa espécie de menor redutibilidade, com pico em 290°C, associado ao complexo [PtO_xCl_y]_s. O consumo de H₂ verificado correspondeu à redução de Pt⁺⁴ a Pt⁰. Assim, o resultado obtido neste trabalho, assemelha-se a destes autores, com estado de oxidação tetravalente da platina.

A Tabela 4.5 apresenta o resultado obtido para o consumo de H₂ durante o TPR para o catalisador CuNb.

Tabela 4.5 – Quantidade de H₂ consumida durante o TPR.

Catalisador	Consumo de H ₂ no TPR (μmol/g _{cat})	Consumo de H ₂ necessário à redução CuO → Cu ⁰ (μmol/g _{cat})
CuNb	144	144

O perfil obtido para o catalisador CuNb apresenta um único pico em torno de 420 °C, que está associado a redução de CuO a Cu⁰. Pelo valor de consumo de H₂ no TPR, percebe-se que o catalisador de Cu/Nb₂O₅ apresentou um grau de redução 100 % na estequiometria CuO → Cu⁰. O perfil de redução do catalisador está apresentado na Figura 4.6.

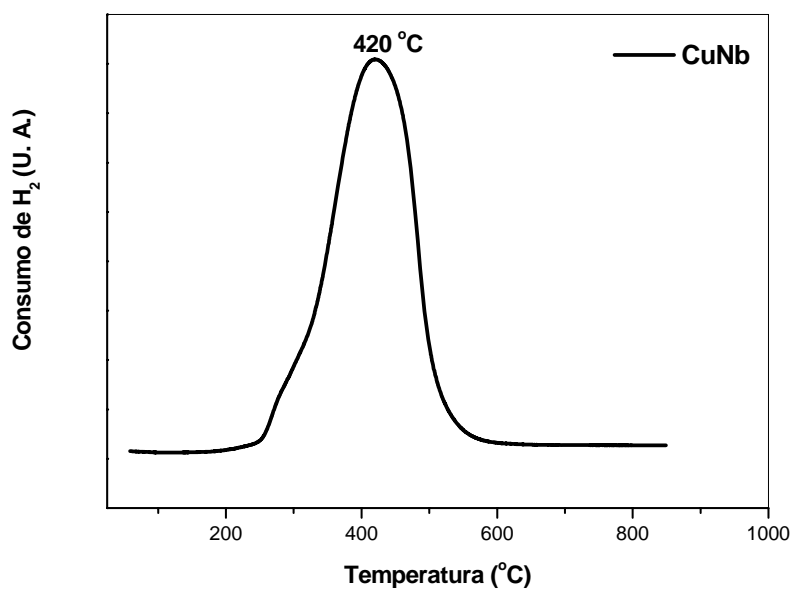


Figura 4.6 – Perfil do TPR do catalisador CuNb.

Como na literatura não há referência ainda sobre o catalisador CuNb, os resultados deste trabalho foram comparados a catalisadores de Cu/Al₂O₃ por serem amplamente estudados. CHANG *et al.* (2003) ao analisarem por TPR catalisadores de cobre em alumina, encontraram uma temperatura de redução em torno de 400 °C e atribuíram ao óxido de cobre. Em outros estudos utilizando cobre, estes mesmo autores encontraram uma

variação de temperatura entre 380 e 430 °C. JIANG *et al.* (1997) ao estudar catalisadores de 12%Cu/Al₂O₃, verificaram apenas um pico de redução, atribuindo a redução das espécies CuO a Cu⁰. O mesmo resultado foi obtido por XIAOYUAN *et al.* (2003) ao estudarem catalisadores com 1, 5 e 10%Cu/Al₂O₃. Conforme estes estudos, o presente trabalho está de acordo com os mesmo, onde foi visualizado apenas um pico de redução a 420 °C correspondente a redução das espécies CuO a Cu⁰. Assim, o comportamento do catalisador CuNb frente à redução foi similar aos catalisadores de Cu/Al₂O₃ da literatura.

4.5 – Determinação da Área Metálica (Oxidação com N₂O)

Para melhor compreensão, os resultados de área metálica e perfis de redução do catalisador CuNb estão reunidos na Tabela 4.6 e Figura 4.7, respectivamente.

Tabela 4.6 – Influência da temperatura e tempo na oxidação do catalisador CuNb com N₂O.

<i>Tratamento</i>	Vazão N₂O/He (mL/min)	<i>N_{H₂}</i> (μmoles)	S_{metálica} (m²/g_{cat})
90 °C/1h	10	9,306	13,33
90 °C/2h	10	10,44	14,96
90 °C/15h	10	13,58	19,46
90 °C/20h	10	14,50	20,78
90 °C/24h	10	19,79	28,24

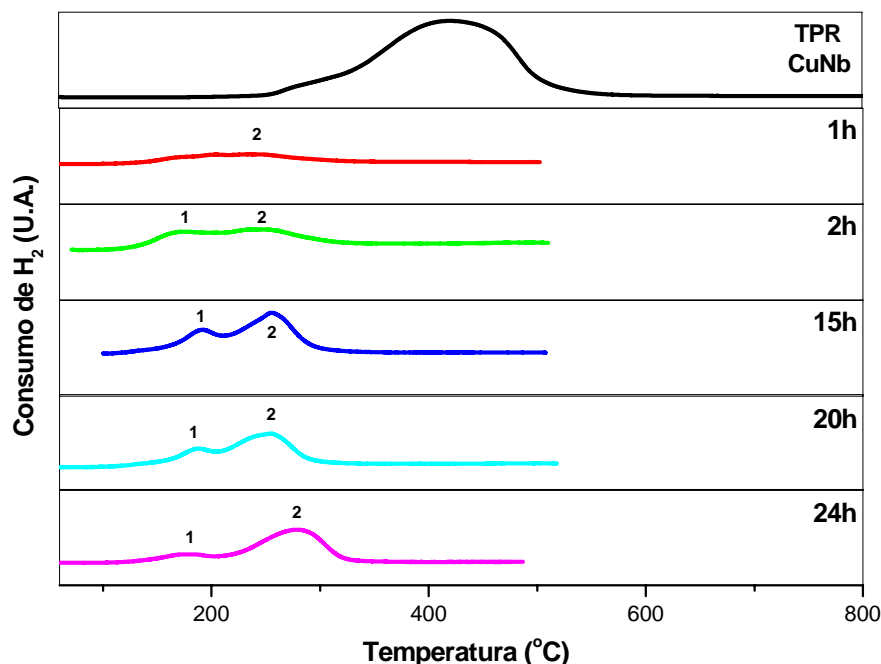
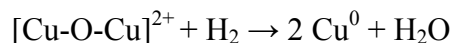


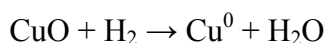
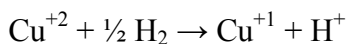
Figura 4.7 – Perfis de redução para o catalisador CuNb.

Pelos resultados da Figura 4.7 observa-se que primeiramente houve redução total do catalisador CuNb, como visto na Tabela 4.5, onde o consumo necessário de H₂ experimental foi igual ao teórico. Assim, os perfis de TPR para diferentes tempos podem ser decompostos em dois picos definidos com numeração 1 e 2. Os resultados deste trabalho foram comparados a catalisadores de cobre suportado em zeólita por não se ter referência a catalisadores CuNb. Ao contrário do que se poderia imaginar, os picos mostrados na Figura 4.7 não estão relacionados apenas a presença de espécies com diferentes níveis de interação com a superfície da nióbia. Vários trabalhos como (SALGUEIRO, 1999; BEUTEL *et al.*, 1996; CARVALHO, 1996; NACCACHE e BENTTAARIT, 1971 e HERMAN *et al.*, 1975) mostraram que em catalisadores CuHZSM-5 uma mesma espécie de cobre pode ser reduzida em estágios sucessivos passando por estados de oxidação intermediários. De acordo com estes autores, os picos de redução 1 e 2 seriam definidos como:

- 1^o pico (≈ 25 °C) – Redução de oxocátions de cobre do tipo [Cu-O-Cu]²⁺ a Cu⁰ (ou Cu⁺¹):



- 2º pico (≈ 165 °C) – Redução de íons isolados Cu^{+2} a Cu^{+1} e redução de CuO a Cu^0 :



Pelo grau de redução dos picos, nota-se que o consumo de H_2 no segundo pico é maior que o primeiro, sugerindo dois processos distintos de redução: Cu^{+2} a Cu^{+1} e CuO a Cu^0 . Dessa forma, o pico 2 está relacionado à redução das espécies Cu^{+1} a Cu^0 . Já o primeiro pico sugere a redução de CuO a Cu^0 . Pela Tabela 4.6 nota-se que a área metálica deste catalisador foi $14,96 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, para 2 horas de redução. Observa-se ainda um salto na área metálica no tempo de 2 para 15h, o que certamente já estaria ocorrendo devido à oxidação do CuO “*bulk*”. Novamente observamos um outro salto no tempo de 20 para 24h de redução, onde estaria ocorrendo ainda mais a redução do CuO “*bulk*”.

NUNES (2002), ao estudar a redução de zeólitas modificadas com cobre, com porcentagens 1,2%, 3,7% e 6% CuZ , observou a ocorrência de dois processos distintos de redução: Cu^{+2} a Cu^{+1} e CuO a Cu^0 . Onde o segundo pico foi relacionado à redução das espécies Cu^{+1} a Cu^0 , obedecendo a estequiometria $1\text{H}_2:2\text{Cu}$, e o primeiro pico a redução de CuO a Cu^0 . RIBEIRO (2004) ao estudar o TPR em catalisadores de cobre encontrou para o catalisador 4% $\text{Cu}/\text{HZSM-5}$ dois picos de redução. Atribuiu ao primeiro pico a ocorrência de dois processos redutivos distintos: Cu^{2+} a Cu^{+1} e CuO a Cu^0 , devido ao consumo de hidrogênio 40% maior no primeiro pico do que no segundo, sendo o segundo pico atribuído à redução das espécies Cu^{+1} a Cu^0 . JIANG *et al.* (1997) estudando catalisadores 12% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e XIAOYUAN *et al.* (2003) com catalisadores 1, 5 e 10% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificaram que a redução do cobre em alumina acontece por somente um pico atribuído a redução das espécies CuO a Cu^0 , sendo que o aumento do teor de metal provoca a diminuição da temperatura de redução, devido mudanças na dispersão metálica. RIBEIRO (2004) ainda estudando catalisadores suportados em alumina, notou que os mesmos apresentaram um comportamento distinto entre si, devido basicamente às diferenças no teor de cobre. A amostra 22% $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi a que mais se aproximou dos resultados encontrados pelos autores JIANG *et al.* (1997) e XIAOYUAN *et al.* (2003) onde constatou somente um pico de redução causado pela

mudança das espécies CuO a Cu⁰. Para o catalisador 4%Cu/Al₂O₃ notou em seu perfil dois picos de redução, sendo o primeiro atribuído a redução das espécies CuO a Cu¹⁺, e também a redução das espécies CuO a Cu⁰, uma vez que o consumo de hidrogênio do primeiro pico foi 52% maior que no segundo, assim sendo, o segundo pico foi atribuído a redução das espécies Cu¹⁺ a Cu⁰. Ribeiro atribuiu este fato ao diferente comportamento associado à baixa dispersão das espécies de cobre, uma vez que grânulos marrons característicos de aglomerados CuO puderam ser vistos a olho nu. CARVALHO (1996) estudando zeólitas tipo HZSM-5 trocadas com cobre, obteve também dois picos redutivos, sendo o primeiro atribuído somente à redução das espécies Cu²⁺ a Cu¹⁺, e o segundo sendo à redução das espécies Cu¹⁺ a Cu⁰, pois o consumo de hidrogênio nos dois picos foi bastante semelhante. Assim, os resultados deste trabalho estão de acordo com a literatura citada.

NUNES (2002) ao estudar catalisadores de cobre encontrou uma área metálica 1,14 m²/g_{cat} para o catalisador 1,2%CuZ, 3,71 m²/g_{cat} para 3,7%CuZ, 4,28 m²/g_{cat} para 6%CuZ. A área do catalisador 1,2%CuZ foi obtida após 15h de tratamento, para os demais o valor foi obtido já em 1h de tratamento.

4.6 – Dessorção à Temperatura Programada (TPD) de Etanol

As reações as quais são referidas nestes resultados de TPD, encontram-se na página 19, Tabela 2.2.

4.6.1 – Catalisadores de Níquel

A Figura 4.8 apresenta os perfis de TPD para o catalisador NiAl.

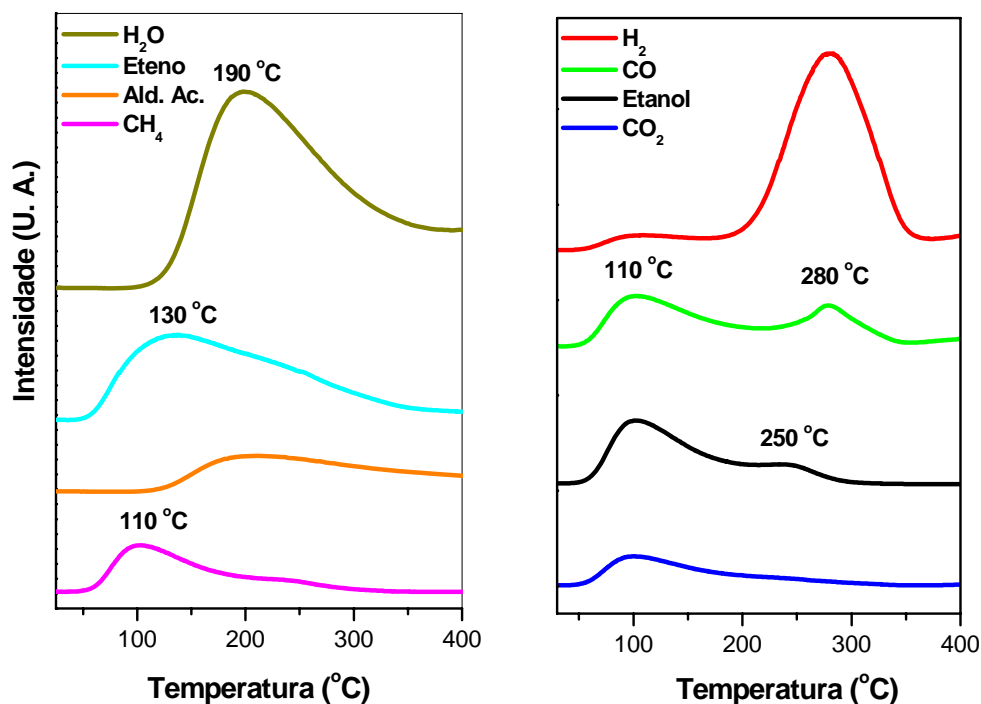


Figura 4.8 – Perfis de TPD do catalisador NiAl.

Observa-se da Figura 4.8 que a 110 °C ocorre a dessorção do etanol molecular adsorvido ou não reativo e sua decomposição com formação de H₂, CH₄, CO e CO₂ pelas reações 3 e 4. A 130 °C nota-se a formação do eteno pela reação de desidratação (reação 1). A 190 °C há desidrogenação do etanol (reação 9) com formação do aldeído acético. Nesta mesma temperatura nota-se a dessorção de água. Em 250 °C observa-se novamente a dessorção do etanol, e em 280 °C observa-se a decomposição do etanol com maior tendência a formação de H₂ e CO.

A Figura 4.9 apresenta os perfis de TPD para o catalisador NiZr.

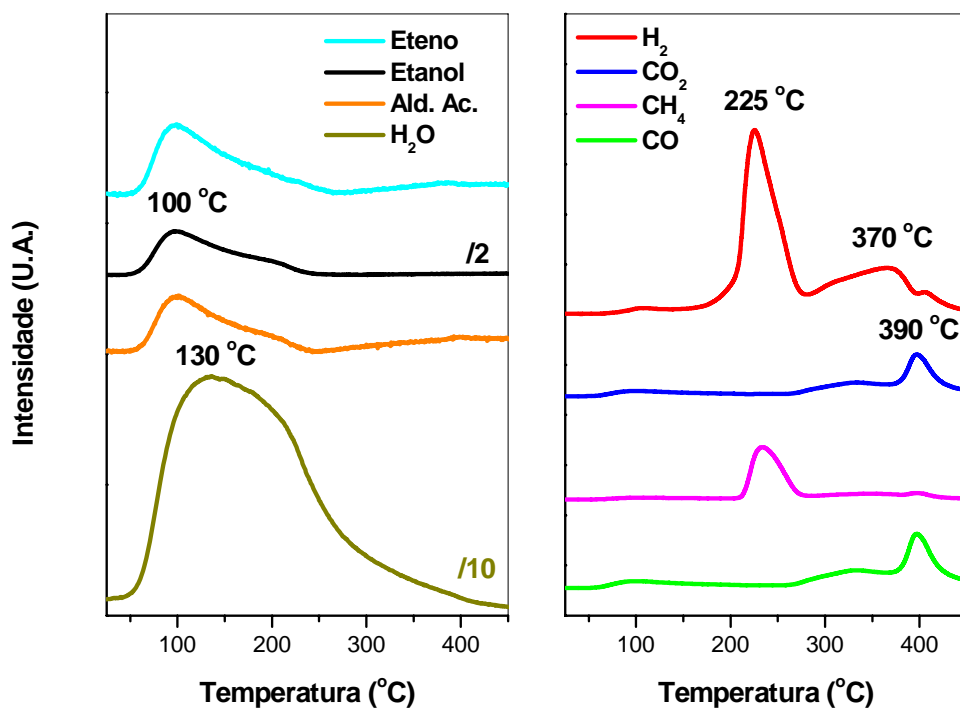


Figura 4.9 – Perfis de TPD do catalisador NiZr.

Nota-se que a 100 °C houve formação de eteno e aldeído acético. Ainda a 100 °C ocorre a dessorção do etanol adsorvido ou não reagido. A 130 °C observa-se a dessorção de água. Em 225 °C nota-se a decomposição do etanol com favorecimento da formação de metano e H₂. Em 370 e 390 °C há a reforma a vapor do etanol (reações 5 e 8) com formação de H₂, CO e CO₂.

4.6.2 – Catalisadores de Platina

A Figura 4.10 apresenta os perfis de TPD para o catalisador PtAl. Analisando os perfis abaixo, a 110 °C nota-se a formação de etano (reação 13), eteno (reação 1), a dessorção do etanol. Nota-se a dessorção de água a 140 °C. A formação de CO e CO₂ a 110 °C ocorre pelas reações 11 e 19. A 125, 220 e 310 °C nota-se ainda a formação de hidrogênio, metano e CO pela decomposição do etanol.

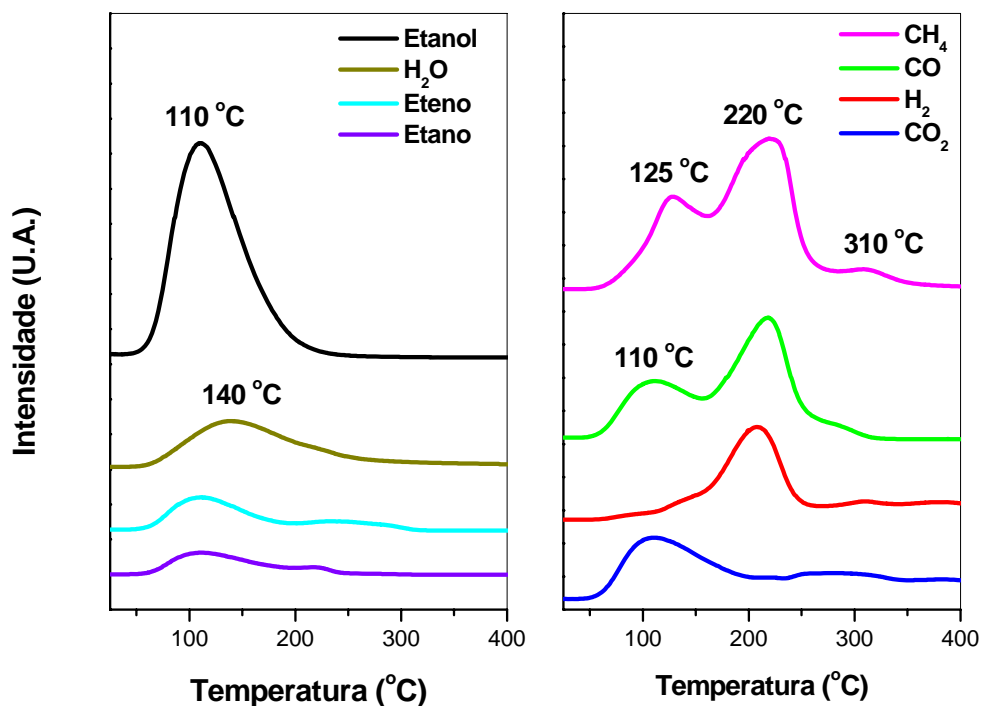


Figura 4.10 – Perfis de TPD do catalisador PtAl.

A Figura 4.11 mostra os perfis do catalisador PtZr. Houve três temperaturas principais em que as reações ocorreram. A 100 °C a dessorção de etanol ocorreu possivelmente pela fraca interação entre as multicamadas remanescentes e a superfície catalítica, o eteno pela desidratação do etanol. Ainda nesta temperatura nota-se formação de CO, CH₄, CO₂ e etano. A presença de água nesta temperatura é explicada pelo produto das reações 1 e 13, e por sua própria dessorção, já que o etanol utilizado na reação possui 0,2% de água. A 200 °C forma-se eteno, etano, H₂, CO e CH₄. Em 310 °C observa-se os perfis de H₂, CO₂, CH₄ pela decomposição e a dessorção da água remanescente. A formação do aldeído acético foi desprezível.

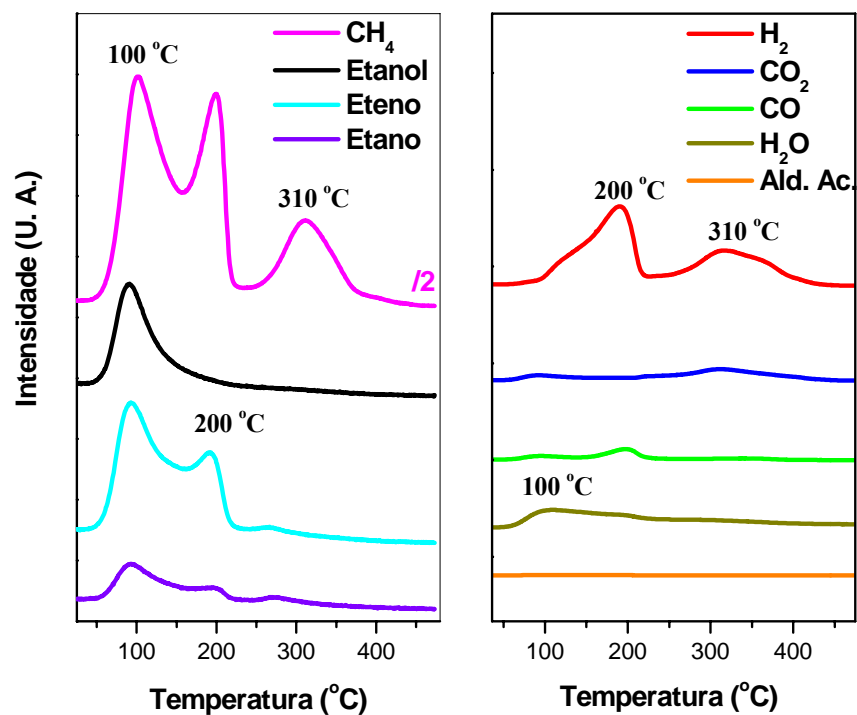


Figura 4.11 – Perfis de TPD do catalisador PtZr.

4.6.3 – Suportes Alumina e Zircônia

A Figura 4.12 mostra os perfis de TPD para o suporte alumina. Há quatro temperaturas principais onde as reações ocorreram. A 120 °C observa-se os perfis de etano, metano, CO, H₂ e CO₂ pela hidrogenação (reação 13) e decomposição do etanol (reações 3 e 4), respectivamente. Ainda a 120 e 230 °C há a dessorção do etanol adsorvido ou não reagido, e em 160 °C nota-se a dessorção de água. A 290 °C observa-se a desidratação do etanol para formação de eteno e em 290 °C observa-se ainda a decomposição do etanol com para formação de CO e H₂. O aldeído acético foi desprezível.

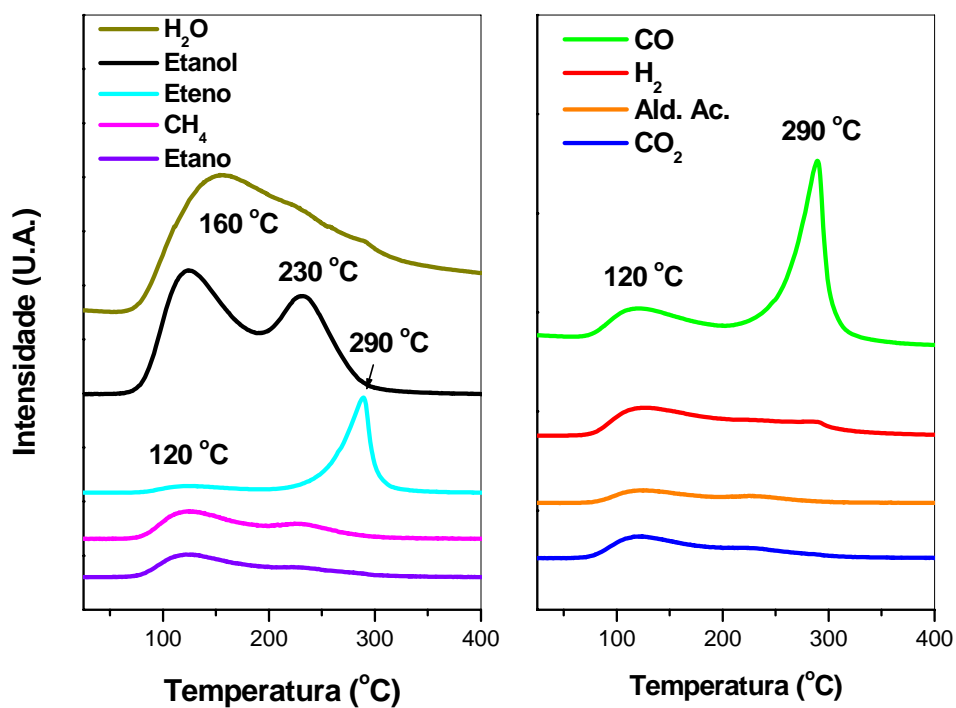


Figura 4.12 – Perfis de TPD do suporte Al_2O_3 .

A Figura 4.13 mostra os perfis de TPD para o suporte ZrO_2 . Há duas temperaturas principais de reação. A 120 °C e 330 °C com a formação de CO_2 , CO, CH_4 e H_2 pela decomposição do etanol, e o perfil do aldeído acético. Nota-se que o etano e eteno formados são desprezíveis.

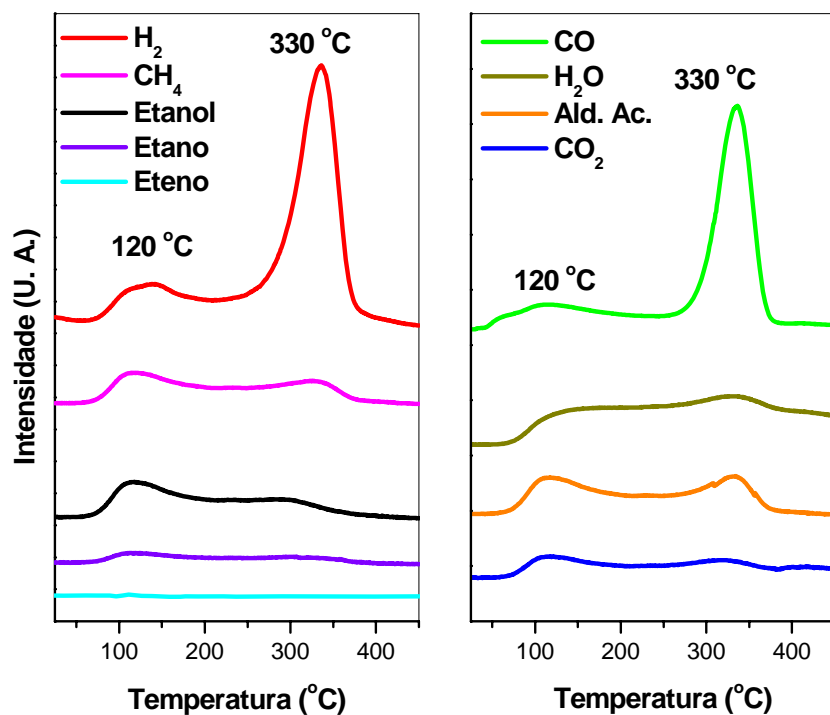


Figura 4.13 – Perfis de TPD do suporte ZrO₂.

4.6.4 – Catalisador CuNb

A Figura 4.14 apresenta os perfis de dessorção do catalisador CuNb. Há três temperaturas principais onde as reações ocorreram. O etanol dessorveu a 170 °C, reagindo posteriormente para formar os produtos visualizados na Figura 4.14. Nesta temperatura há formação de aldeído acético, etano, eteno. Ainda a 170 °C nota-se a dessorção de água e a formação de CO, CO₂ e H₂ pela decomposição do etanol. Em 200 e 350 °C observa-se o perfil formado do H₂ também pela decomposição do etanol. Ainda a 350 °C há formação do eteno e CO. Nota-se que a formação do metano é desprezível.

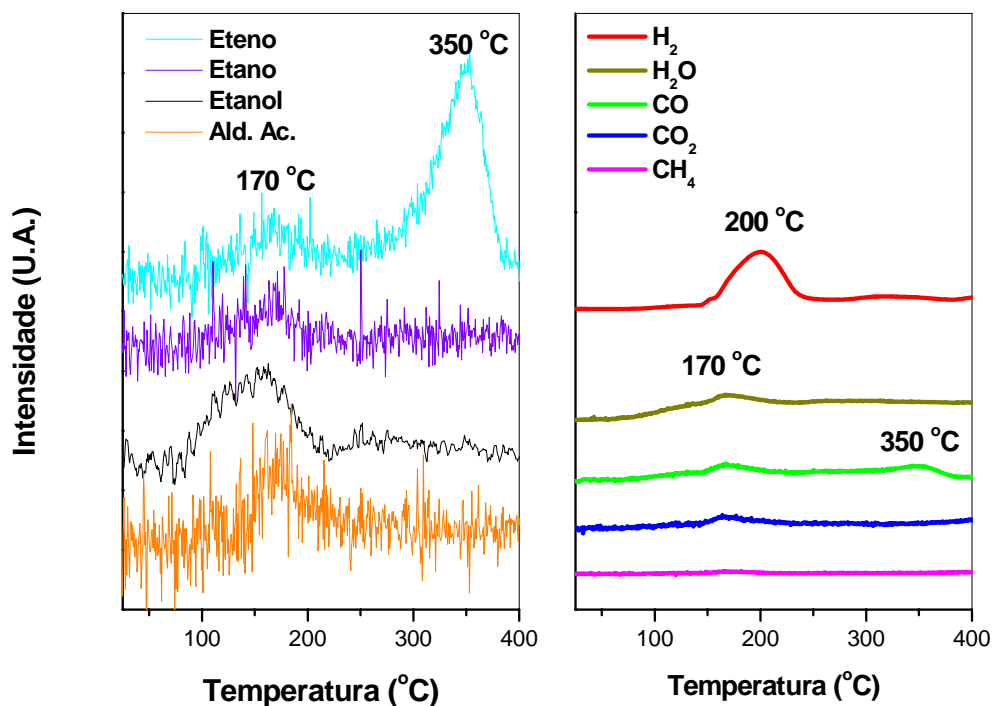


Figura 4.14 – Perfis de TPD do catalisador CuNb.

4.6.5 – Suporte Nióbia

A Figura 4.15 mostra os perfis de dessorção do suporte nióbia. Há duas temperaturas principais onde as reações ocorreram. A 150 °C observa-se a dessorção de etanol e a decomposição do etanol. A 345 °C nota-se a formação dos produtos eteno, aldeído acético e etano, assim como os fragmentos do H₂, CO e CH₄ pela reação de decomposição do etanol. O CO₂ formado é desprezível.

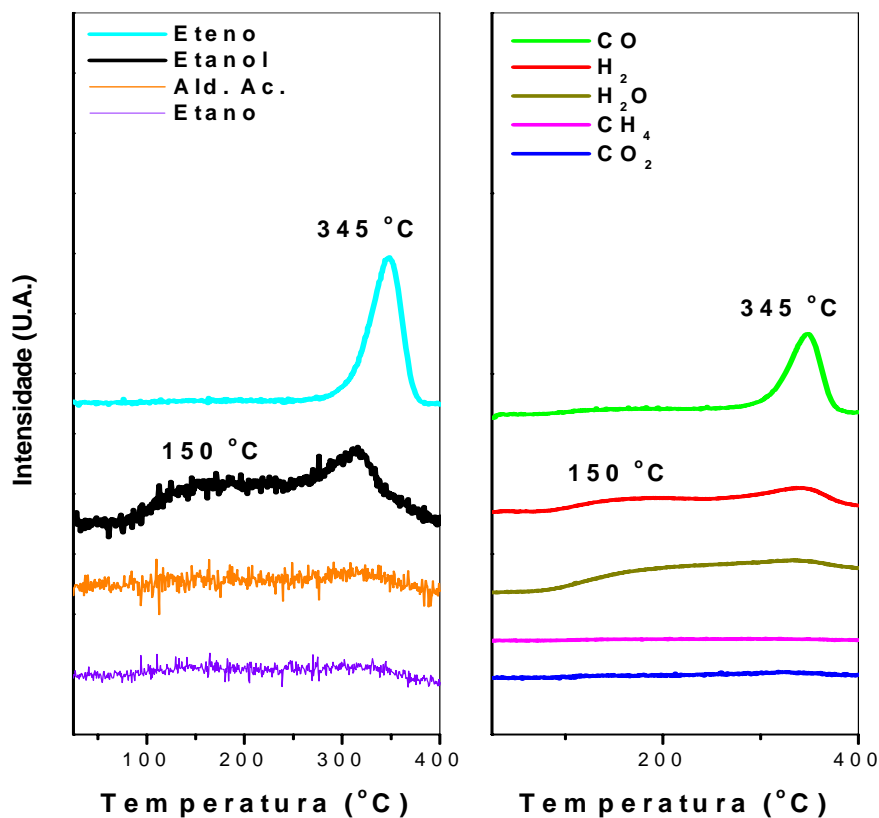


Figura 4.15 – Perfis de TPD do suporte Nb₂O₅.

Catalisador NiAl x Suporte Alumina

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol no catalisador de NiAl e no suporte alumina podem ser vistos nas Figuras 4.8 e 4.12, respectivamente. No catalisador, verifica-se que houve uma maior temperatura de dessorção do etanol em dois picos (110 e 250 °C), a presença do metal foi responsável por menor dessorção, assim como, deslocou o segundo pico do etanol a temperatura maior. A formação de eteno e aldeído acético foi relativamente maior no catalisador, e apenas no suporte foi notado a formação de etano. De acordo com YEE *et al.* (1999) as reações de desidrogenação e desidratação de álcoois são umas das reações mais comuns observadas sobre materiais óxidos; a estrutura da superfície afeta a coordenação dos cátions (a presença de duplas vacâncias dos cátions podem acomodar dois alcóxidos, leva a reação de desidratação); polaridade do oxigênio, etc. A presença do metal níquel deslocou o pico do eteno a menor temperatura. A dessorção de

água e a formação de aldeído acético foram maiores no catalisador, que segundo RACHMADY e VANNICE (2002), os átomos de hidrogênio adsorvidos sobre os sítios metálicos combinam com a espécie acetato adsorvido sobre sítios óxidos produzindo aldeído acético e água. Houve formação simultânea de H₂, CO e CO₂ a 110 °C, provavelmente devido à decomposição de etanol nos sítios de Ni metálico, sendo que sua presença deslocou os picos de CO, H₂ e CO₂ a menor temperatura. A formação de metano ocorreu em dois picos no suporte alumina (120 e 230 °C) e a presença do metal deslocou os picos a menores temperaturas.

Catalisador NiZr x Suporte Zircônia

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol no catalisador de NiZr e no suporte zircônia podem ser vistos nas Figuras 4.9 e 4.13, respectivamente. Estes resultados mostraram uma redução mais acentuada na formação de etano, eteno e aldeído acético que no catalisador NiAl. Esta supressão provavelmente deve ser decorrente da zircônia apresentar sítios básicos. Nota-se ainda que a presença do metal níquel deslocou o perfil do aldeído acético a menor temperatura. Houve dessorção de etanol em 120 e 300 °C, enquanto que no NiZr o etanol apresentou apenas um pico a 100 °C. Tanto no suporte quanto no catalisador houve formação simultânea de CO, CH₄ e H₂ pela decomposição do etanol, onde a presença do metal deslocou os perfis a maiores temperaturas. Nota-se ainda que a presença do metal deslocou os picos do CO₂ a maiores temperaturas. Há uma grande dessorção de H₂O no NiZr em 130 °C, parte é decorrente da desidratação do etanol para formação de eteno.

Catalisador PtAl x Suporte Alumina

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol no catalisador de PtAl e no suporte alumina podem ser vistos nas Figuras 4.10 e 4.12, respectivamente. Houve dessorção de etanol em 120 e 230 °C, enquanto que no PtAl, o etanol apresentou apenas um pico a 110 °C. O suporte alumina favoreceu a desidratação do etanol a eteno. Este fato foi observado por YAO *et al.* (1984) e também por McCABE e MITCHELL (1984) que atribuíram este

resultado à presença de fortes sítios ácidos no suporte. CORDI e FALCONER (1996) observaram o mesmo efeito ao realizarem análises de TPD de etanol em catalisadores de Pd/Al₂O₃, eles verificaram desidrogenação do etanol a aldeído acético na superfície da alumina, o que também foi constatado aqui. A presença da platina deslocou os perfis de etano e eteno a menor temperatura. É nítido também que a adição de platina levou à decomposição do etanol, modificando as reações que ocorreram na superfície. CORDI e FALCONER (1996) sugeriram que parte do etanol adsorvido na alumina sofre difusão para os sítios de paládio, onde decompõem, formando CO, CH₄ e H₂. Isto poderia explicar o fato de que ocorre apenas um pico de dessorção no catalisador PtAl. Nota-se aqui também que a adição de platina deslocou os picos de CO, CH₄ e H₂ a menores temperaturas. Observa-se que a formação de CO₂ no catalisador é significativa e menor no suporte, estes resultados sugerem que parte das espécies etóxi adsorvidas na alumina migram para os sítios de platina, onde uma fração sofre decomposição e outra fração reage formando espécies acetato. Estes acetatos adsorvidos nos sítios da alumina poderiam ser os precursores da formação de CO e CO₂.

Catalisador PtZr x Suporte Zircônia

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol no catalisador de PtZr e no suporte zircônia podem ser vistos nas Figuras 4.11 e 4.13, respectivamente. Houve dessorção de etanol em 120 e 330 °C, enquanto que no PtZr, o etanol apresentou apenas um pico a 100 °C. Nota-se uma grande formação de metano a 100, 200 e 310 °C no catalisador, enquanto há uma redução drástica no suporte. Além disso, a formação de aldeído acético no catalisador foi desprezível. CONG *et al.* (1998) ao estudarem catalisadores de platina, observaram que o etanol primeiramente dissocia-se a etóxi, que sofre desidrogenação dando um intermediário oxametacíclico ((*ad*)-OCH₂CH₂-(*ad*)). Parte se decompõe em CO e outra em CH₄. RAJUMON *et al.* (2001) estudaram a quimissorção de etanol sobre a superfície da platina usando análise de XPS e espectroscopia UPS (*ultraviolet photoelectron spectroscopy*) e sugeriram a desidrogenação do etanol a aldeído acético a quebra (C-O), o qual se decompõe em metano. O que explicaria a ausência de aldeído acético no catalisador PtZr e a grande formação de metano. A presença da platina é responsável por maior

formação de eteno e etano, deslocando esses perfis para menores temperaturas. HE *et al.* (2003) estudaram o efeito da zircônia em álcoois e observaram que parte do etanol adsorvido nos sítios de Lewis (sítos ácidos) decompõem-se em CO₂, CO, CH₄ e H₂, o que explicaria a maior formação de CO e H₂ no suporte. A formação de CO, CH₄, H₂ e CO₂ a baixa ou alta temperatura, em ambos, ocorreram pela decomposição do etanol.

Catalisador CuNb x Suporte Nb₂O₅

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol no catalisador de CuNb e no suporte nióbia podem ser vistos nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. Houve dessorção de etanol em 150 e 345 °C, enquanto que no catalisador CuNb, o etanol apresentou apenas um pico a 170 °C. Nota-se que tanto o suporte quanto o catalisador são pouco seletivos a formação de metano. A liberação de CO₂ durante o TPD pode também ser atribuída à reação de desproporcionamento do CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) (MACHOKI, 1991). MENDES (2000) observou uma pequena quantidade de CO₂ formada, que diminuiu ainda mais com o aumento da temperatura de redução, que sugeriu uma queda da capacidade de adsorção de CO e de dissociação do CO. Não se pode descartar a possibilidade da existência de um efeito eletrônico que seria caracterizado pelo enfraquecimento da ligação Metal-CO devido à transferência de elétrons do suporte reduzido para o metal. A adição do cobre deslocou os picos de etano, eteno e aldeído acético a maior temperatura. A adição de cobre levou a decomposição do etanol, formando principalmente H₂, uma vez que no catalisador ocorre apenas um pico de dessorção do etanol.

4.7 – Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

As reações as quais são referidas nestes resultados de TPSR, encontram-se nas páginas 19 e 20 e Tabelas 2.2 e 2.3.

4.7.1 – Catalisadores de Níquel

A Figura 4.16 representa o perfil dos fragmentos seleccionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o catalisador NiAl.

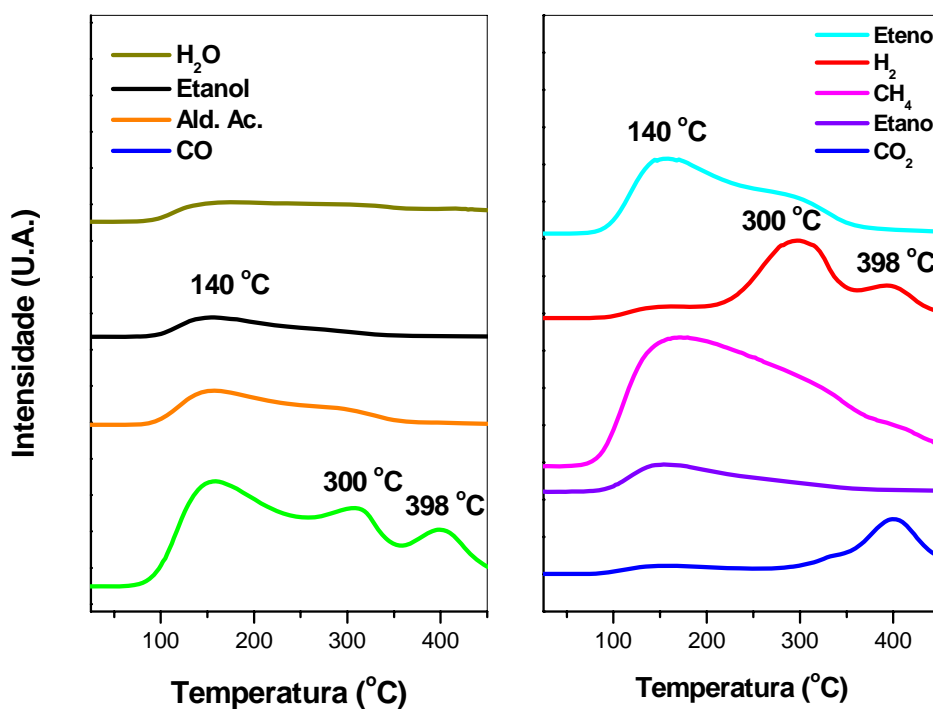


Figura 4.16 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador NiAl.

Há três temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 140°C houve a dessorção de etanol e água. Há a formação de eteno (reação 1), etano (reação 13), aldeído acético (reação 27), nota-se ainda a formação de H₂, CH₄, CO e CO₂ pela

decomposição do etanol. A 300 e 398 °C ocorre a oxidação do etanol para formação de CO₂, CO e H₂ (reações 24 e 25).

A Figura 4.17 representa o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o catalisador NiZr.

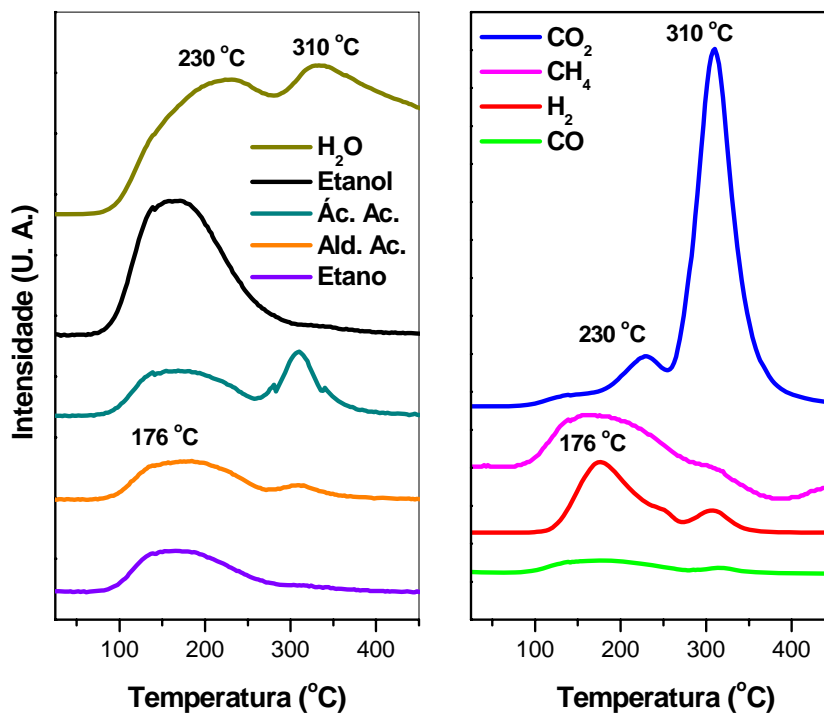


Figura 4.17 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador NiZr.

Há três temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 176 °C há dessorção do etanol com posterior formação do ácido acético (reação 28), aldeído acético (reação 27), etano (reação 13), sua decomposição formando CO, H₂, CH₄ e CO₂. A 230 °C nota-se a formação de CO₂ e H₂ pela reforma a vapor e oxidação do etanol, assim como a dessorção de água remanescente (produto das reações 27 e 28). A 310 °C observa-se novamente os perfis do ácido acético, aldeído acético, a dessorção de água e a formação do H₂ e CO₂ pela oxidação do etanol (reação 25).

4.7.2 – Catalisadores de Platina

A Figura 4.18 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o catalisador PtAl.

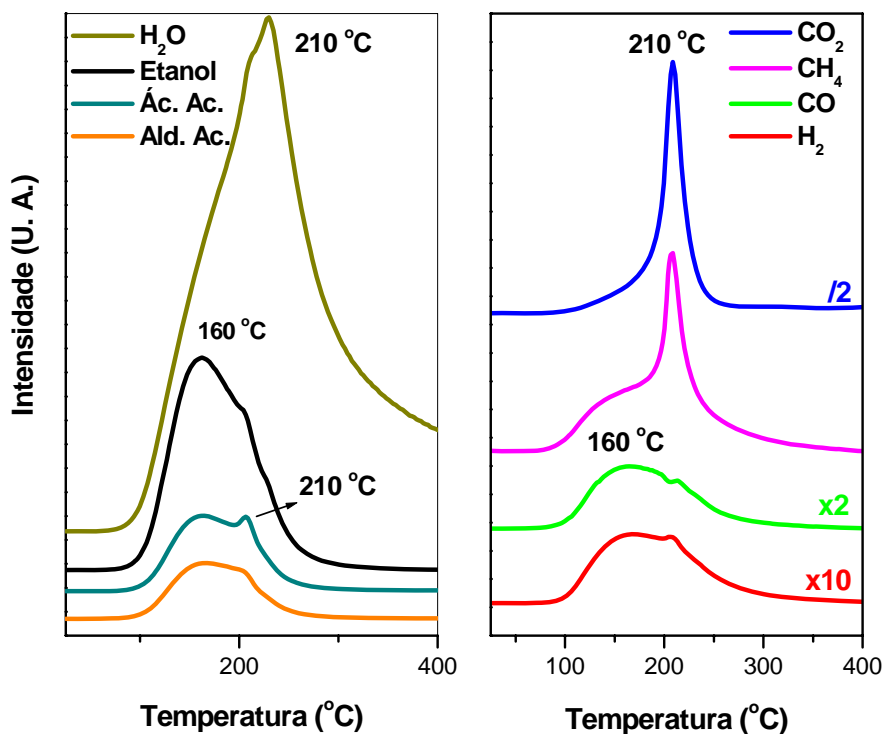


Figura 4.18 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador PtAl.

Há duas temperaturas principais onde as reações superficiais ocorreram. A 160 °C houve dessorção de etanol que oxida-se a ácido acético e aldeído acético. Ainda nesta temperatura e também a 210 °C nota-se a formação de CH₄, CO e H₂ pela decomposição e oxidação do etanol. Ainda a 210 °C nota-se novamente a formação de ácido acético e de CO₂, possivelmente, pela reação de oxidação do CO (reação 31) ou oxidação do etanol (reação 25).

A Figura 4.19 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o catalisador PtZr.

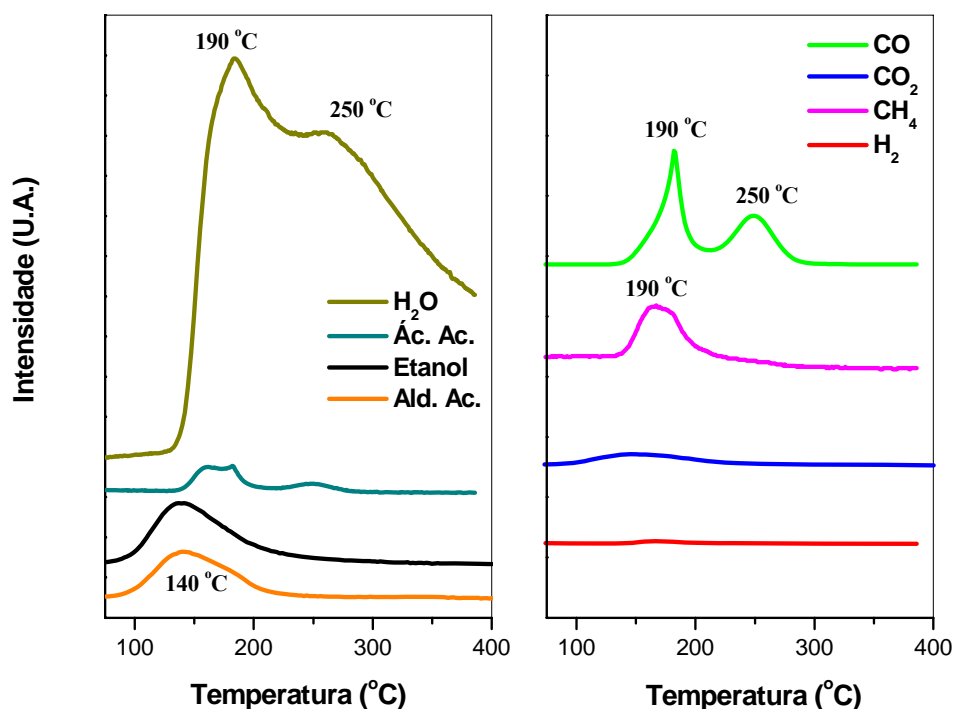


Figura 4.19 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o catalisador PtZr.

Há 3 temperaturas principais de reação. A 140 °C nota-se a dessorção do etanol e desidrogenação oxidativa formando aldeído acético. A 190 °C observa-se a dessorção de água e a formação do ácido acético, a decomposição e oxidação do etanol para formar CH₄, CO, H₂ e CO₂. A 250 °C há formação de CO pela oxidação do metano (reação 29) e ácido acético. A dessorção de água nesta temperatura é decorrente da formação do ácido acético.

4.7.3 – Suportes Alumina e Zircônia

A Figura 4.20 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o suporte Al₂O₃.

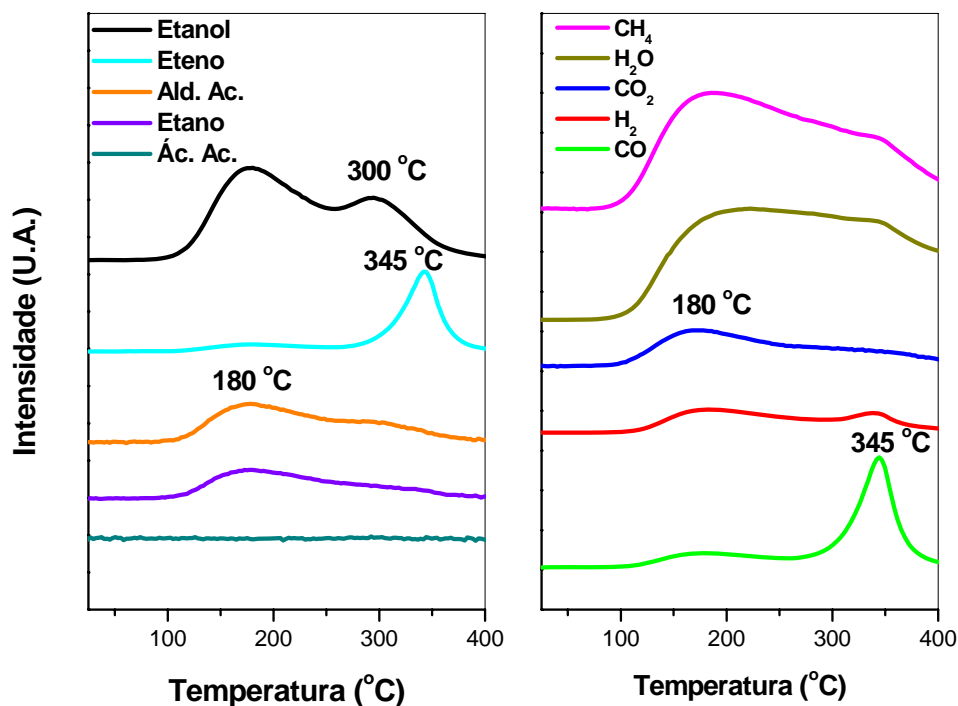


Figura 4.20 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o suporte Al₂O₃.

A 180 °C há fragmentos dos subprodutos CH₄, H₂, CO e CO₂ pela decomposição do etanol. Observam-se ainda os fragmentos do etano, aldeído acético, e dessorção do etanol e água. Em 300 °C ainda nota-se a dessorção de água e, em 345 °C, a formação do eteno, juntamente com a oxidação do etanol para formação de H₂, CO e CO₂.

A Figura 4.21 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o suporte ZrO₂. A 170 °C evidencia-se a dessorção de etanol, o qual decompõe-se em CH₄, CO, H₂ e CO₂. A 390 °C ocorre a formação do eteno e a oxidação do etanol com formação de CO, CO₂ e H₂ (reações 24 e 25). O CO pode ainda ser formado pela reação 26. Tanto o aldeído acético quanto o etano são desprezíveis.

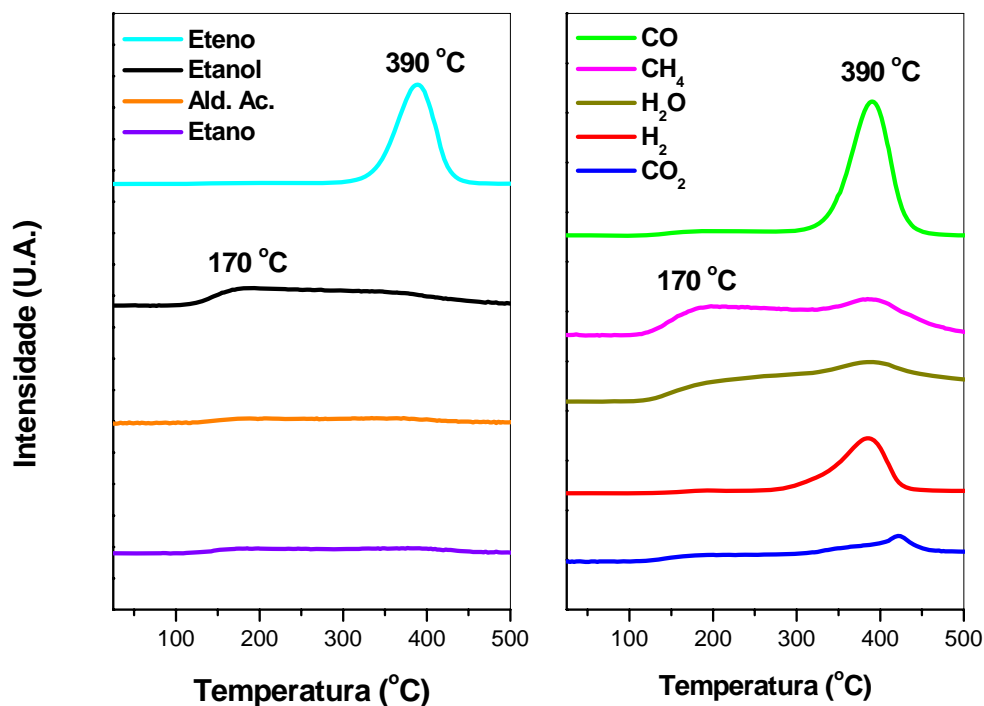


Figura 4.21 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol com o suporte ZrO₂.

4.7.4 – Catalisador CuNb

A Figura 4.22 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o catalisador CuNb. Há duas temperaturas principais de reação. A 260 °C há dessorção do etanol e posterior oxidação, com formação de aldeído acético. Ainda nesta temperatura notam-se os fragmentos de eteno e etano, a decomposição e oxidação do etanol para formar H₂, CO e CH₄, e a dessorção de água. A 280 °C a formação do CO₂ ocorre também pela oxidação do etanol.

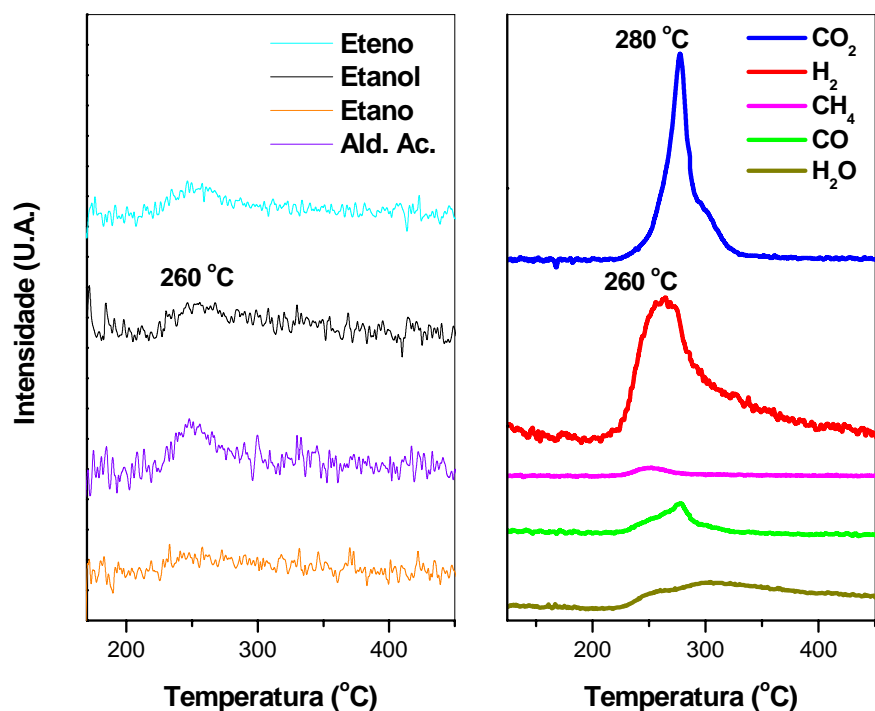


Figura 4.22 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol para o catalisador CuNb.

4.7.5 – Suporte Nióbia

A Figura 4.23 apresenta o perfil dos fragmentos selecionados para o TPSR do etanol com 5% O₂/He para o suporte Nb₂O₅. A 220 °C que há formação de CO, H₂, CH₄ e CO₂ pela decomposição e oxidação do etanol. Em 260 °C ocorre a dessorção de água e do etanol e a 320 °C evidencia-se os fragmentos do aldeído acético e ácido acético. O etano e eteno são desprezíveis.

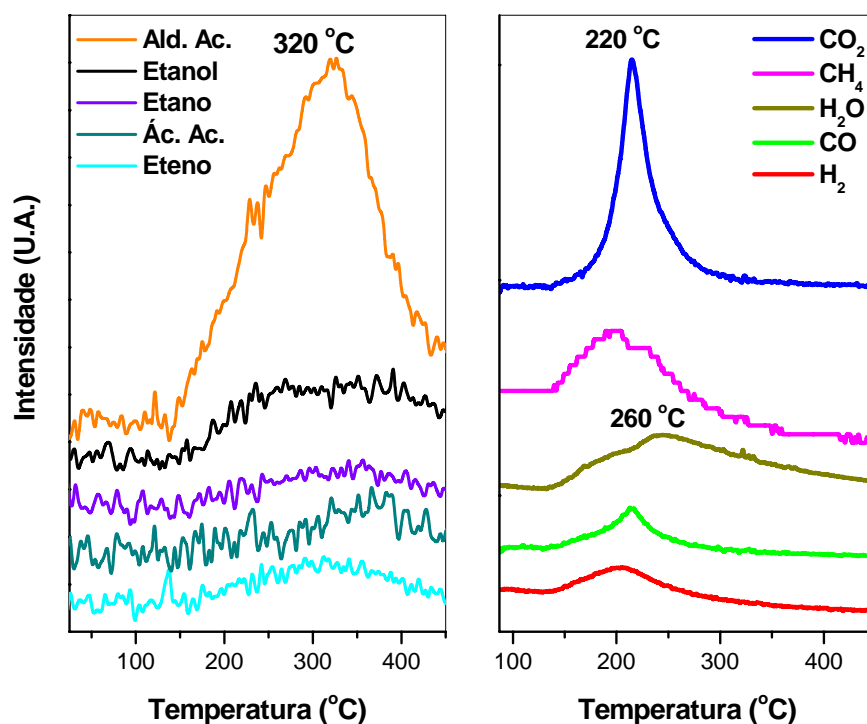


Figura 4.23 – Perfis de TPSR com 5% O₂/He após adsorção do etanol para o suporte Nb₂O₅.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no catalisador NiAl pode ser visto na Figura 4.16. Foi observada a dessorção de água e etanol a 140 °C. A dessorção de água ocorre por ser um produto da reação de oxidação do etanol, no qual se forma aldeído acético. Um fato interessante é que o CO₂ formado no TPSR ocorreu em temperatura alta. Através das análises de TPD de etanol neste mesmo catalisador (Figura 4.8), foi observado que a decomposição do etanol ocorreu em temperatura menor. Ou seja, a 398 °C, é pouco provável que haja etanol adsorvido na superfície do catalisador. Segundo CORDI e FALCONER (1996) parte do etanol é totalmente oxidado à CO₂ e parte forma um composto de oxidação parcial que permanece adsorvido à superfície.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no catalisador NiZr pode ser vista na Figura 4.17. Ocorre dessorção de etanol apenas em um pico a 176 °C. O principal produto observado foi CO₂, formado a 230 e 310 °C. Neste catalisador praticamente não houve formação de CO. Nota-se que a formação de CO e CO₂ no TPSR ocorreu em temperaturas

cerca de 80 °C menor que a formação de CO e CO₂ no TPD de etanol (Figura 4.9). Além disso, o primeiro pico de formação de CO₂ (176 °C) ocorreu em temperatura mais alta que a verificada para a dessorção e/ou decomposição do etanol durante TPD (Figura 4.9). Possivelmente a oxidação do etanol dependa da decomposição no catalisador de Ni.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no catalisador PtAl pode ser visto na Figura 4.18. Ocorre dessorção de etanol com picos a 160 e 210 °C. O maior produto formado é CO₂ (210 °C). Houve ainda uma quantidade significativa de CH₄ (160 e 210 °C). Já os produtos da oxidação do etanol, aldeído acético e ácido acético, formaram em menor quantidade. Nota-se que a formação de H₂ e CO foram muito pequenas. É interessante observar que o perfil de TPSR de etanol adsorvido neste catalisador foi semelhante ao perfil de TPD (Figura 4.10), já que este catalisador não é um bom catalisador para reações de oxidação. Este comportamento também foi observado por CORDI e FALCONER (1996), ao estudarem as propriedades de adsorção de compostos orgânicos voláteis em catalisadores de Pd/Al₂O₃.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no catalisador PtZr pode ser visto na Figura 4.19. Ocorre dessorção de etanol apenas em um pico a 140 °C. Nota-se uma grande dessorção de água (190 e 250 °C). Os principais produtos observados foram aldeído acético (140 °C) e CO (190 e 250 °C). Já a formação de CO₂ e H₂ é desprezível. Este catalisador não é bom para reações de oxidação, uma vez que praticamente não formou H₂. A formação de CO durante o TPSR no catalisador foi maior em 50 °C que durante o TPD de etanol (Figura 4.11), ou seja a decomposição do etanol adsorvido pode ser limitante na oxidação.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no catalisador CuNb pode ser visto na Figura 4.22. Ocorre dessorção de etanol em apenas um pico a 260 °C. Os principais produtos observados foram hidrogênio em 260 °C e CO₂ em 280 °C. Os menos significativos foram o aldeído acético e metano. Observa-se um pico de dessorção de água em 300 °C, sendo este produto da formação de aldeído acético. A temperatura de formação de CO e CO₂ foram maiores comparado ao TPD de etanol para este mesmo catalisador (Figura 4.14). Ou seja, a decomposição do etanol adsorvido é limitante na oxidação.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no suporte alumina pode ser visto na Figura 4.20. Ocorre dessorção de etanol em dois picos a 180 e 300 °C. A dessorção de água

ocorre em 180 e 345 °C, onde houve oxidação do etanol para formação do aldeído acético. Observa-se aqui também que a temperatura de formação de CO e CO₂ foram maiores comparado ao TPD de etanol (Figura 4.12), ou seja, a decomposição do etanol provavelmente seja fator limitante na oxidação. A presença do metal níquel contribuiu para pouca dessorção de etanol a baixa temperatura. Além disso, a presença do metal elevou a temperatura inicial de formação de quase todos os produtos. É interessante notar que a presença do metal não contribuiu para uma supressão na formação de eteno, uma vez que a acidez da alumina tende a maior formação deste fragmento. O níquel promove a ruptura da ligação C-C, contribuindo ainda mais com a deposição de carbono, fato observado por MARIÑO *et al.* (1998) e também observado neste trabalho, comprovando a maior formação de hidrocarbonetos no catalisador.

A presença da platina diminuiu a temperatura de formação dos subprodutos. Um fato interessante é que, enquanto a oxidação do etanol no suporte contribuiu para a formação de CO, a presença da platina inibiu a formação tanto de CO quanto do etano e eteno. Possivelmente parte do etanol adsorvido na alumina sofre difusão para os sítios de platina, sugerindo a decomposição do etanol favorecendo a formação de CH₄, o que foi observado por CORDI e FALCONER (1996) no catalisador de Pd/Al₂O₃.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no suporte zircônia pode ser vista na Figura 4.21. Ocorre dessorção de etanol em apenas um pico a 170 °C. Os produtos mais significativos foram CO e eteno a 390 °C. A formação de etano e aldeído acético foram desprezíveis. Observa-se neste suporte que a temperatura de formação de CO e CO₂ foram maiores comparado ao TPD de etanol (Figura 4.13), ou seja, a decomposição do etanol possivelmente seja limitante na oxidação. A presença do metal níquel praticamente não alterou a temperatura de dessorção do etanol. Um fato que chama a atenção é que a presença do metal contribuiu para a formação de oxigenados, possivelmente o etanol dissocia-se a etóxidos, com posterior formação dos oxigenados. Não se observou a formação de eteno, possivelmente a zircônia por conter sítios ácidos e básicos em sua estrutura, inibe a formação de eteno. Quanto à presença de platina, nota-se que a dessorção de etanol ocorreu em menor temperatura. Enquanto a presença da platina promoveu significativa formação de metano, o suporte favoreceu a formação de CO. De acordo com CONG *et al.* (1998) ao estudarem catalisadores de platina, observaram que o etanol

primeiramente dissocia-se a etóxi, que sofre desidrogenação dando um intermediário oxametacíclico, onde parte se decompõe em CO e outra em CH₄, o que explicaria este fato. Um fato importante é que a platina inibiu a formação de hidrogênio, embora a formação no suporte também não ocorresse com expressão. Dessa forma, o catalisador não é bom promotor de hidrogênio para a oxidação parcial do etanol.

A análise de TPSR para o etanol adsorvido no suporte nióbia pode ser visto na Figura 4.23. Ocorre dessorção de etanol em apenas um pico (320 °C). O CO₂ e o aldeído acético foram os subprodutos mais significativos. Observa-se que no suporte a temperatura de formação de CO e CO₂ foram menores comparado ao TPD de etanol (Figura 4.15), ou seja, a decomposição do etanol não é fator limitante para a oxidação. O pico de formação de CO₂ foi abaixo da temperatura necessária para a dessorção e/ou decomposição do etanol, sugerindo que sua formação foi devida à oxidação de espécies superficiais mais estáveis formadas a temperaturas mais baixas. Um fato a ser chamado atenção é que o cobre praticamente não promoveu uma elevação na temperatura dos produtos, e ainda inibiu a formação de hidrocarbonetos. Assim como, promoveu uma supressão na formação do etano e inibiu a formação de ácido acético. Em compensação, a formação de CO e CO₂ praticamente não alteraram com a presença do metal. Outro fato a ser chamado a atenção, é que a presença do metal promoveu a formação de hidrogênio.

4.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia eletrônica de varredura, Figura 4.24, referente ao catalisador PtAl, mostrou a formação de um pó com alto nível de aglomeração formando micropartículas de formato irregular. Este material foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva, EDS considerando o mapeamento da linha K α dos elementos Al, Pt, Cl, O e C. Três regiões ((b), (c) e (d)), foram analisadas quanto a presença destes elementos. Observou-se a incidência de altas concentrações de Al e baixa concentração Cl em (b), em (c) vê-se a existência de alta concentração de Al, e em (d) vê-se alta concentração de Al e baixas concentrações de Pt.

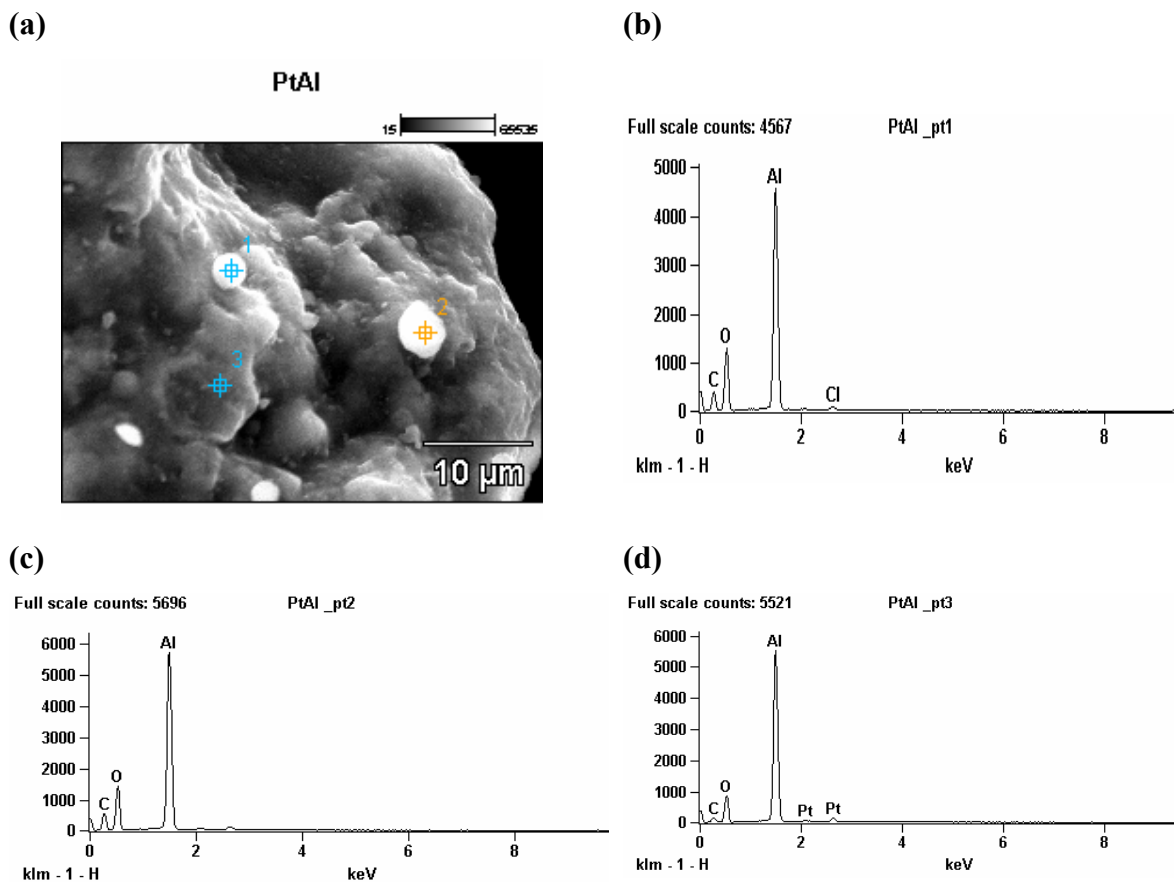
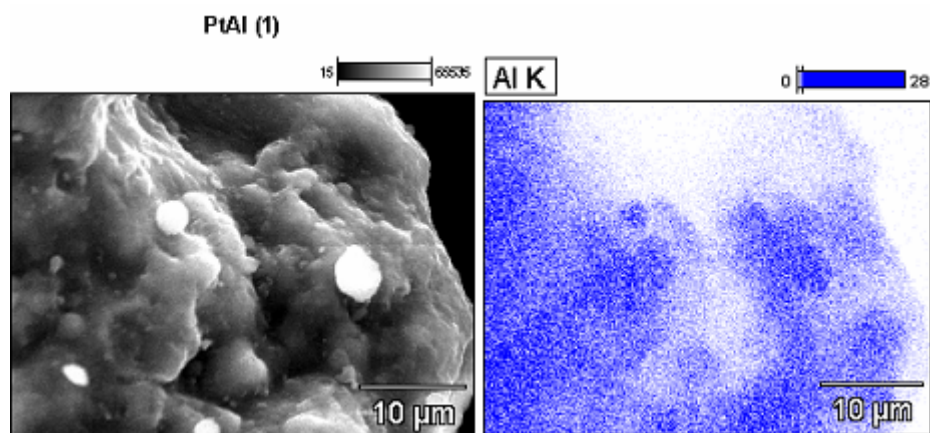


Figura 4.24 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador PtAl; Espectro do mapeamento na linha $K\alpha$ do Al, Pt, Cl, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2 e d) região 3.

A Figura 4.25 mostra o mapeamento dos elementos analisados no catalisador PtAl. O mapeamento do Al, Figura 4.25 (a), mostrou partículas muito pequenas e aglomeradas no sólido, mas com alta concentração de Al. O mapeamento da Pt, Figura 4.25 (b), mostrou partículas muito pequenas e bem dispersas, mas com baixa concentração de Pt.

(a)



(b)

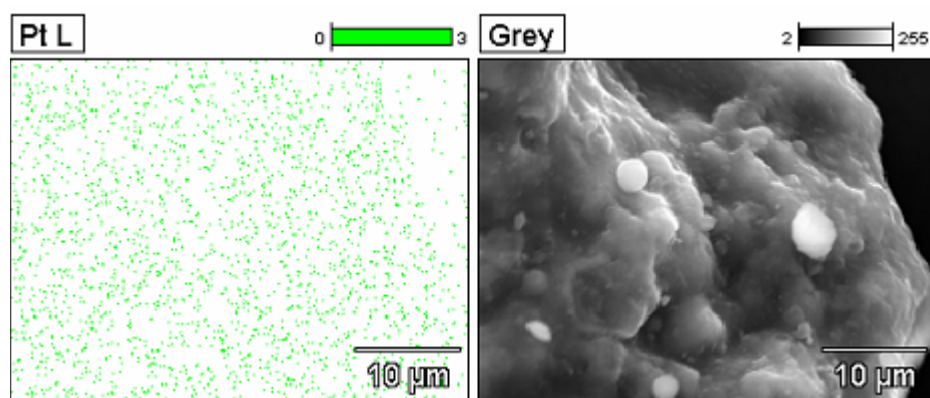


Figura 4.25 – (a) Micrografia e mapeamento da alumina por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da platina por EDS.

A micrografia eletrônica de varredura, Figura 4.26, referente ao catalisador PtZr, mostrou a formação de um pó compacto constituído de micropartículas de formato irregulares. Este material foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ dos elementos Zr, Pt, O e C. As três regiões ((b), (c) e (d)) foram analisadas quanto a presença destes elementos. Basicamente os três resultados foram semelhantes, com altas incidências de Zr e baixa concentração Pt.

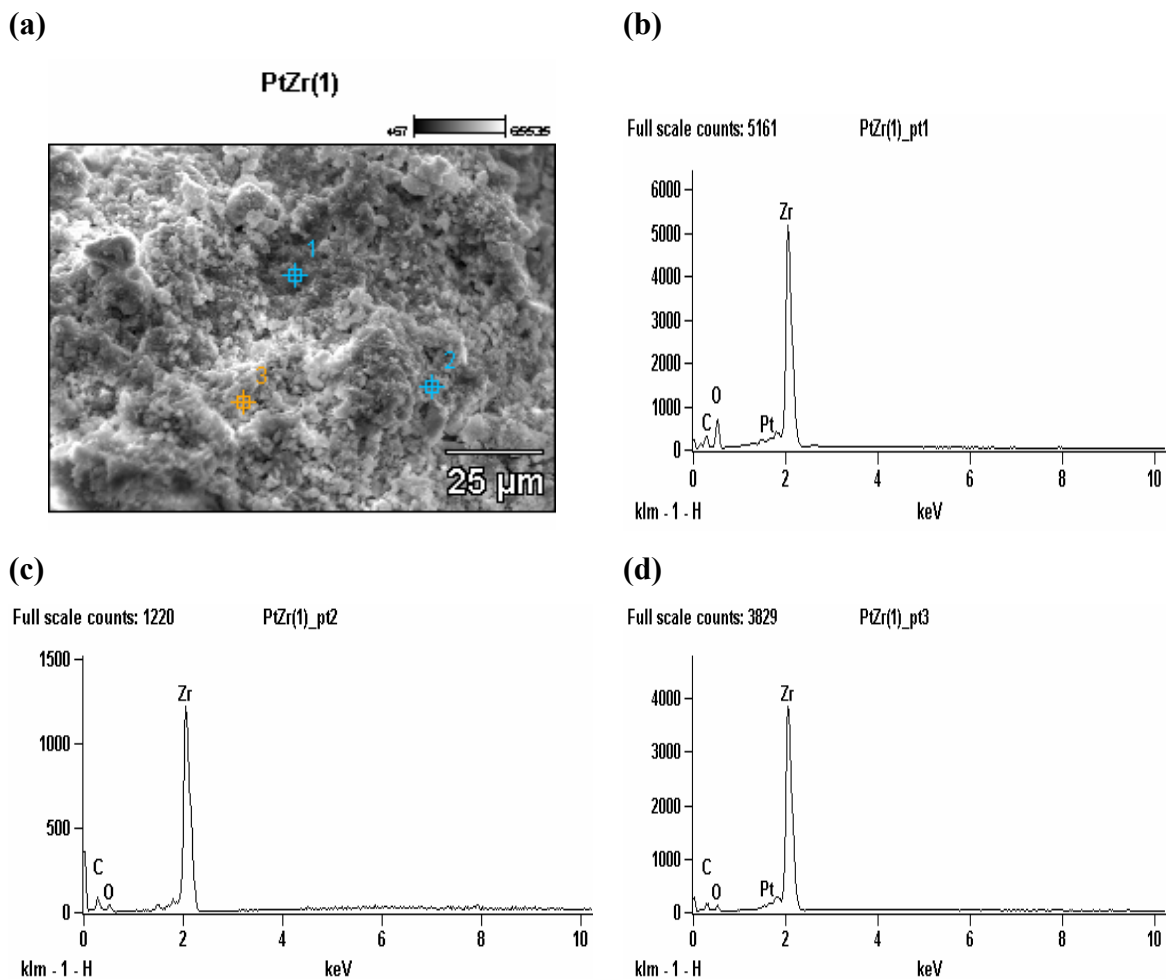
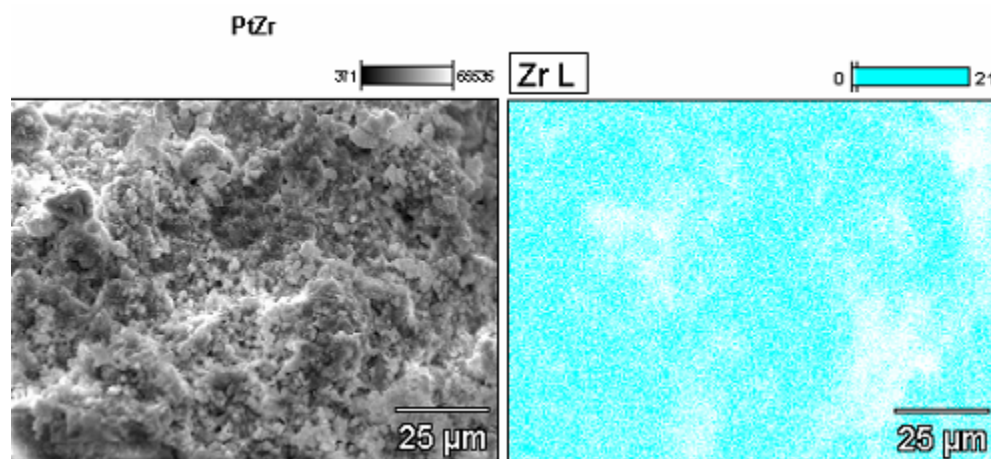


Figura 4.26 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador PtZr; Espectro do mapeamento na linha $K\alpha$ do Al, Pt, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2 e d) região 3.

A Figura 4.27 mostra o mapeamento dos elementos analisados no catalisador PtZr. O mapeamento da Zr, Figura 4.27 (a), mostrou partículas de tamanho médio e aglomerado no sólido, mas com alta concentração de íons Zr. O mapeamento da Pt, Figura 4.27 (b), mostrou partículas muito pequenas e bem dispersas, mas com baixa concentração de íons Pt.

(a)



(b)

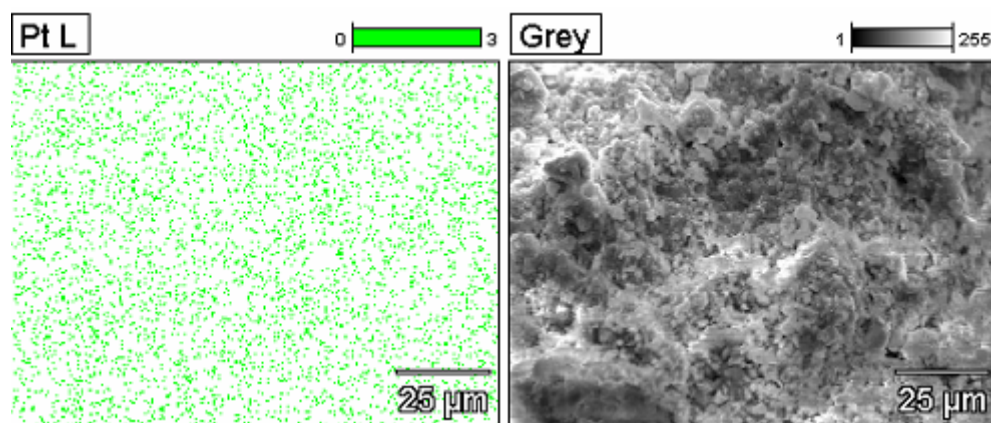
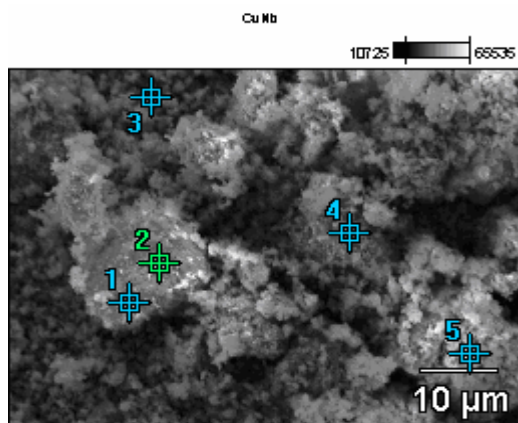


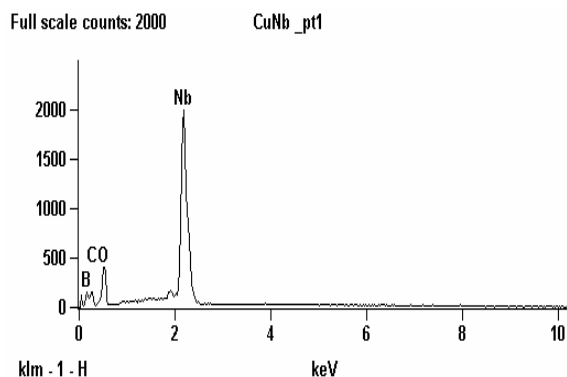
Figura 4.27 – (a) Micrografia e mapeamento da zircônia por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da platina por EDS.

A micrografia eletrônica de varredura, Figura 4.28, referente ao catalisador CuNb, mostrou a formação de um pó com alto nível de aglomeração formando micropartículas de formato regular e tamanho polidisperso. Este material foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), considerando o mapeamento da linha $K\alpha$ dos elementos Nb, Cu, O e C. Cinco regiões ((b), (c), (d), (e) e (f)), foram analisadas quanto à presença destes elementos. Observou-se a incidência de altas concentrações de Nb em (b) e (c), em (d), (e) e (f) vê-se a existência de alta concentração de Nb e baixas concentrações de Cu.

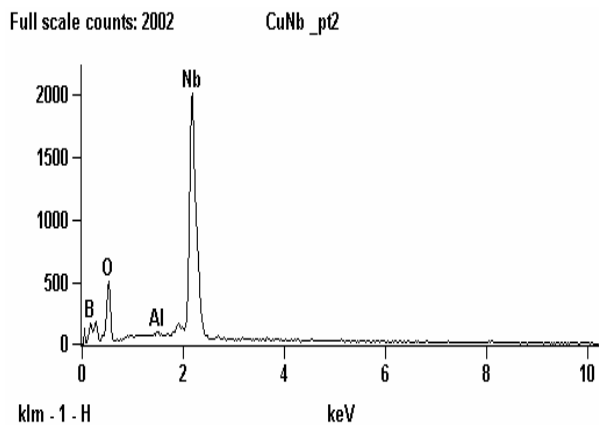
(a)



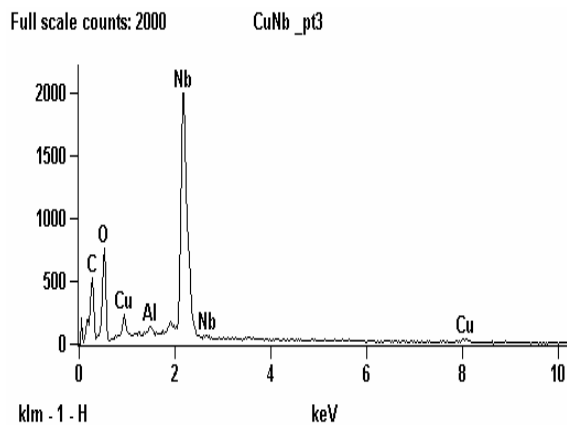
(b)



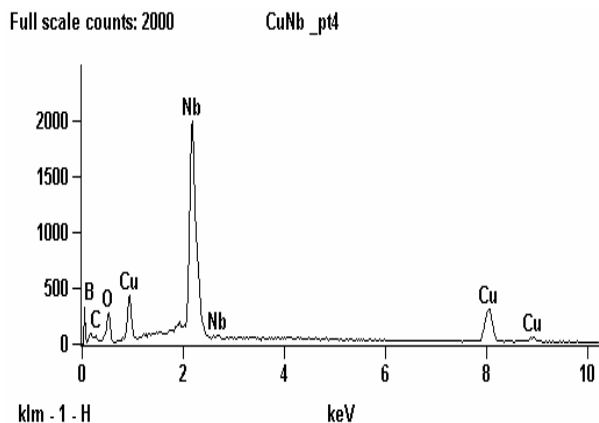
(c)



(d)



(e)



(f)

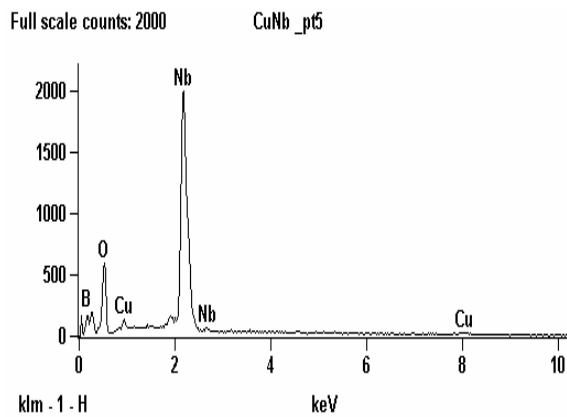
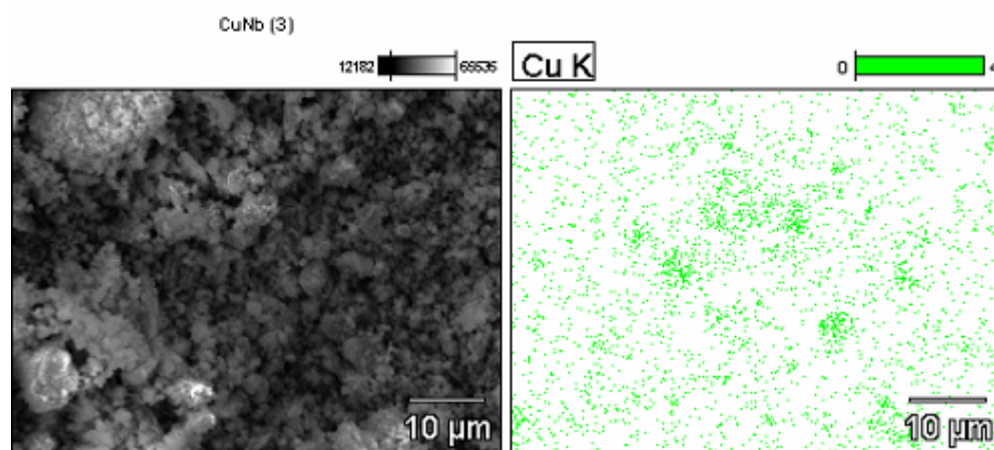


Figura 4.28 – a) Micrografia eletrônica de varredura do catalisador CuNb; Espectro do mapeamento na linha $K\alpha$ do Nb, Cu, O e C existentes na: b) região 1, c) região 2, d) região 3, e) região 4, f) região 5.

A Figura 4.29 mostra o mapeamento dos elementos analisados no catalisador CuNb. O mapeamento do Cu, Figura 4.29 (a), mostrou regiões (partículas) de tamanho muito pequeno e com alguns aglomerados no sólido, com baixa concentração de Cu. O mapeamento da nióbia, Figura 4.29 (b), mostrou partículas muito pequenas e bem dispersas, mas com alta concentração de Nb.

(a)



(b)

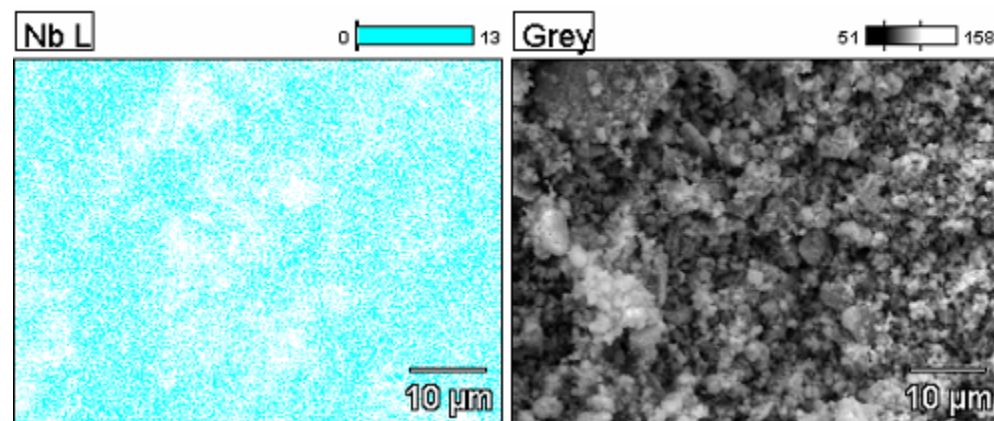


Figura 4.29 – (a) Micrografia e mapeamento do cobre por EDS; (b) Micrografia e Mapeamento da nióbia por EDS.

CAPÍTULO – 5

Testes Catalíticos

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na reforma e oxidação parcial do etanol para todos os catalisadores estudados.

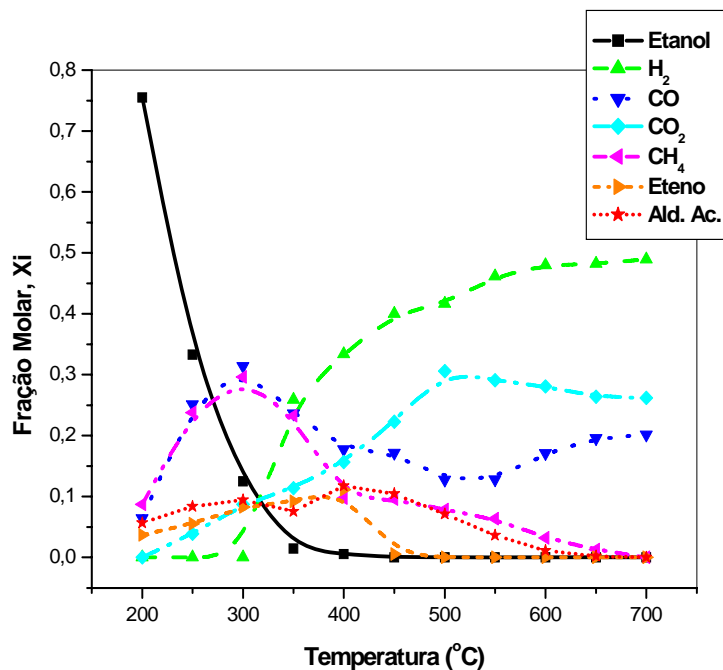
Primeiramente os catalisadores foram analisados separadamente tanto na reforma quanto na oxidação parcial do etanol quanto à atividade e fração molar em base seca. A seguir, analisou-se a desativação destes catalisadores na reforma a vapor do etanol na temperatura de conversão de cada um especificamente.

No final deste capítulo, os três melhores catalisadores, quanto ao desempenho no teste de reforma a vapor do etanol, foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Reflectância Difusa (DRIFTS), propondo-se um mecanismo para a adsorção e reação do etanol nestes sistemas.

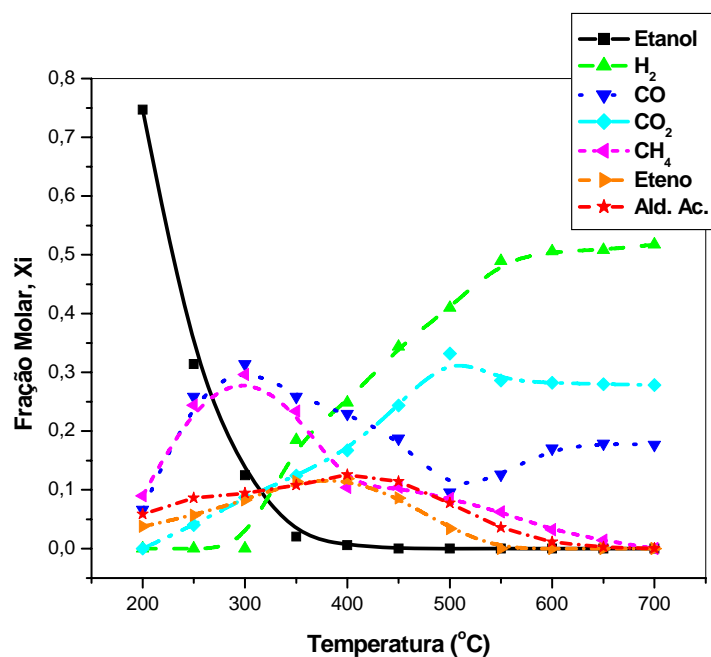
5.1 – Reforma a Vapor do Etanol

5.1.1 – Catalisador NiAl

A Figura 5.1 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador NiAl, com razões água/etanol igual a 1,5 e 3. Pela Figura 5.1, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 450 °C para ambas as razões.



(a)



(b)

Figura 5.1 – Catalisador NiAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.

Apesar do aumento da razão água/etanol, basicamente os produtos da reação apresentaram o mesmo comportamento. O principal produto a 200 °C é o metano,

explicado pela reação 4, sendo que a menor fração molar é para o hidrogênio e CO₂. Com o aumento da temperatura, a fração molar do H₂ e CO₂ (reação 5) aumentam, enquanto que a do CO e CH₄ (reação 4) aumentam até 300 °C. A seguir, o metano diminui ao longo da reação, enquanto que o CO diminui gradualmente até 500 °C, em ambas as razões. O eteno (reação 1) e o aldeído acético (reação 9) aumentam até 400 °C, posteriormente decaem até o final da reação. Nota-se um pequeno decaimento do aldeído acético em 350 °C (razão 1,5), e um aumento abrupto do H₂, ou seja, provavelmente houve a reforma a vapor do aldeído acético (reação 11) favorecendo a produção de H₂. A partir de 450 °C não se observa, para razão 1,5, o produto eteno, enquanto que para a razão 3 a partir de 550 °C.

Entre 350 °C e 500 °C nota-se o favorecimento da reação de shift (reação 6), uma vez que há aumento na formação de H₂ e CO₂, e diminuição de CO. A partir de 500 °C há uma gradual diminuição do CO₂ e um aumento tanto para o H₂ quanto para o CO, sendo favorecida, neste caso, a reforma a vapor do etanol (8). O máximo de hidrogênio obtido nesta reação foi de 49% (razão 1,5) e 52% (razão 3).

A Tabela 5.1 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador NiAl.

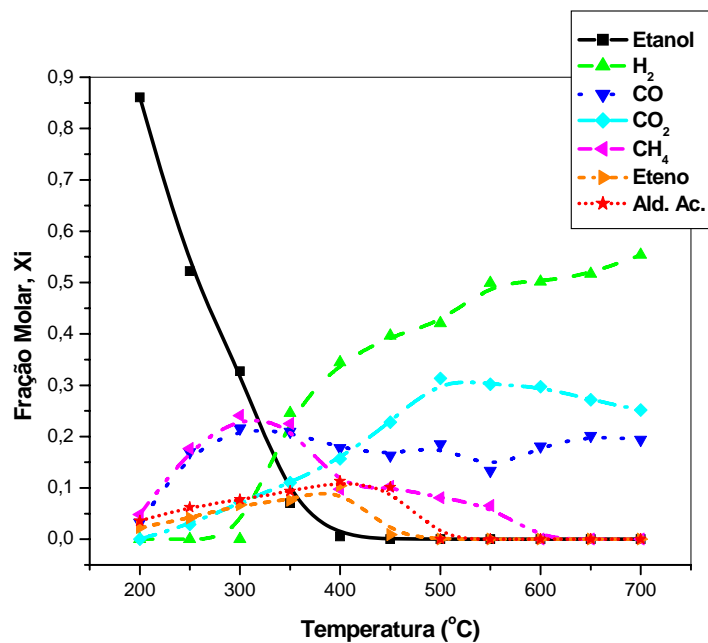
Tabela 5.1 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador NiAl.

Componente	Razão 1,5			Razão 3		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	450	700	200	450	700
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H₂	-	33	49	-	25	52
CO	6	18	23	6	23	17
CO₂	-	15	27	-	16	28
CH₄	8	10	-	9	10	-
Ald. Acét.	6	12	-	6	13	-
Eteno	3	11	-	4	12	-
Etano	-	-	-	-	-	-

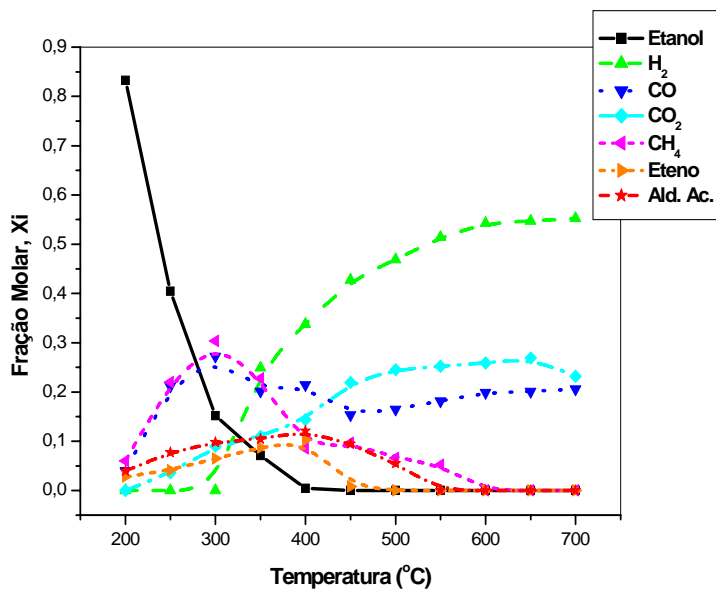
5.1.2 – Catalisador NiZr

A Figura 5.2 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador NiZr, com razões água/etanol igual a 1,5 e 3. Pela Figura 5.2, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 400 °C para ambas as razões.

Os principais produtos a 200 °C são metano e CO (reação 4), aldeído acético (reação 9), eteno (reação 1). A menor fração molar é para hidrogênio e CO₂. Com o aumento da temperatura, observa-se um aumento na formação do aldeído acético e do eteno até 400 °C. Ambos decaem após esta temperatura, enquanto o decaimento do aldeído acético ocorre gradualmente durante a temperatura de reação, praticamente não se observa o eteno após 400 °C. Nota-se que o aumento na formação de metano é rápido até 300 °C, favorecido pela decomposição do etanol, após decai ao longo da reação. Inicialmente o CO é favorecido pela decomposição do etanol, entre 300 °C e 450 °C decai em função do favorecimento da reação de shift (reação 6) para formação de CO₂ e H₂. A seguir é formado novamente, mas favorecido pela reforma do etanol. Nota-se, ainda, um pequeno decaimento deste produto entre 500 e 550 °C para a razão 3, ou seja, neste intervalo volta a ser favorecida a reação de shift. O CO₂ inicialmente é formado pela reforma do etanol (reação 5), após 300 °C é favorecido tanto pela reação de reforma quanto a de shift, embora estas reações pareçam favorecer muito mais a formação do H₂, uma vez que este tem um aumento significativo até 550 °C. A partir de 500 °C o CO₂ diminui para razão 1,5, enquanto que para a razão 3 ocorre após 650 °C. O hidrogênio tem um máximo em 52% na razão 1,5 e 55% para razão 3. Foi observado a formação de etano para este catalisador na razão 3, mas não chegou a 1% durante toda reação, foi desprezado.



(a)



(b)

Figura 5.2 – Catalisador NiZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador NiZr.

Tabela 5.2 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador NiZr.

Componente	Razão 1,5			Razão 3		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	450	700	200	450	700
	Fração Molar (%)			Fração Molar (%)		
H₂	-	39	52	-	42	55
CO	3	16	19	4	15	20
CO₂	-	22	25	-	14	23
CH₄	5	10	-	6	9	-
Ald. Acét.	4	10	-	4	10	-
Eteno	2	1	-	3	1	-
Etano	-	-	-	-	-	-

NiAl x NiZr

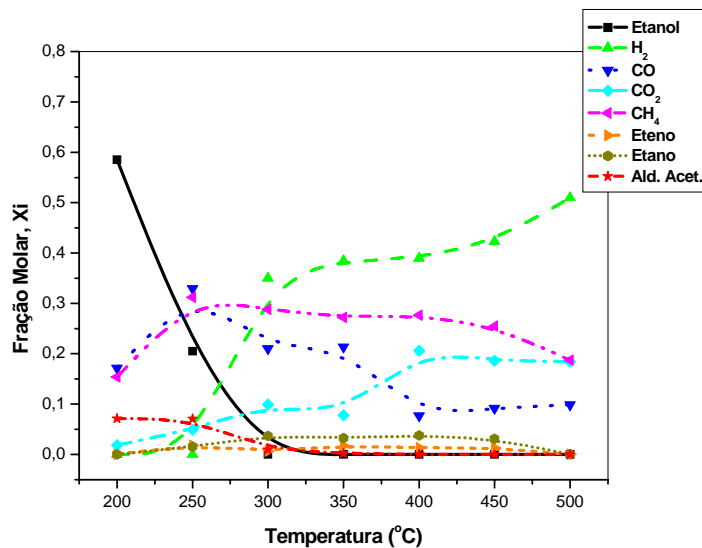
Os resultados obtidos mostraram que a conversão total do etanol foi atingida em menor temperatura sobre o catalisador NiAl. Este resultado indica que o catalisador NiAl é mais ativo que o catalisador NiZr.

Para ambos os catalisadores, foi observada uma formação significativa de H₂ apenas em temperaturas acima de 300 °C. Além disso, o aumento da temperatura de reação provocou um aumento na produção de H₂, com máximos de 52% (no catalisador NiAl) e 55% (no catalisador NiZr) a 700 °C. A geração de CO em ambos os catalisadores teve um máximo em 300 °C, 31% para o catalisador NiAl e 27% para o catalisador NiZr. Nota-se ainda que o catalisador NiZr favoreceu a reação de shift, embora as principais reações de formação do CO foram a de decomposição e reforma a vapor do etanol. A fração molar para o CO₂ aumenta até 500 °C em ambos os catalisadores. Em temperaturas acima de 500 °C, apenas o catalisador NiZr tem seu aumento até 650 °C (razão 3), enquanto que o catalisador NiAl (ambas as razões) e razão 1,5 do catalisador NiZr diminuem até 700 °C. Com relação aos outros hidrocarbonetos e produtos oxigenados, o metano foi o maior

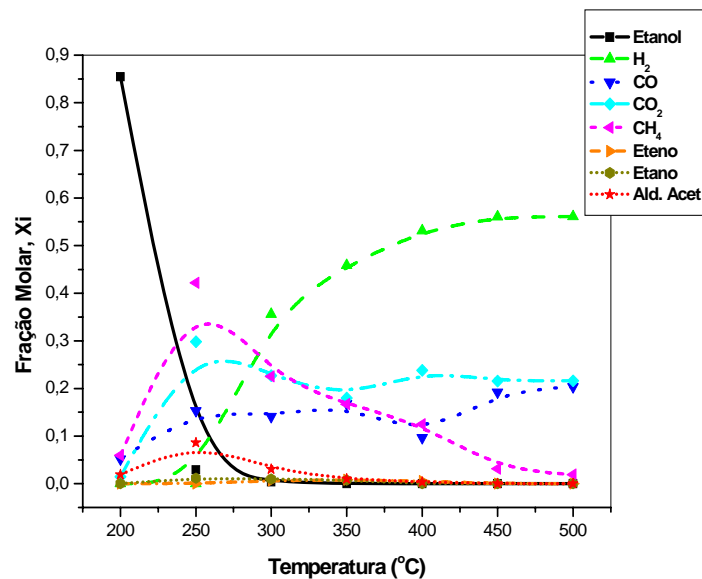
subproduto formado (30%), com máximo a 300 °C. Apenas o catalisador NiZr na razão 1,5 apresentou máximo de 24%, embora a mesma temperatura que os outros. Além disso, o aumento da temperatura de reação levou à redução na fração molar do metano. Com relação a formação do eteno, o catalisador NiAl favoreceu sua formação em função da acidez do suporte, com máximo a 12% a 400 °C, e o aumento da temperatura de reação levou a redução da fração molar. Já o catalisador NiZr apresentou um máximo de 10% de formação do eteno a 300 °C, uma vez que o suporte zircônia possui sítios ácidos e básicos, inibindo-o. Não foi verificada a formação de etano em ambos os catalisadores durante a reação. A formação do aldeído acético é praticamente a mesma em ambos os catalisadores, com máximo de 12% no catalisador NiAl e 11% no NiZr, ambos a 400 °C. FRENÍ *et al* (2002) ao estudarem a reforma a vapor do etanol no catalisador NiAl, observaram a conversão total do etanol em 400 °C e 70% de seletividade para o H₂. A 500 °C a seletividade chegou a 91% de H₂. O catalisador apresentou rápida desativação em função da alta quantidade de eteno gerado, uma vez que utilizaram uma razão água/etanol de 6:1. FATSIKOSTAS *et al* (2002) notaram que a seletividade dos produtos do catalisador NiAl diminuíam com o tempo, em função da formação de coque, provocada pelo eteno formado. E observaram a formação de CO₂, CO, CH₄ e aldeído. COMAS *et al* (2004) ao estudarem o catalisador de NiAl, observaram a conversão total do etanol a 300 °C, tendo como produtos metano, CO, CO₂, H₂ e etileno. Notaram ainda que acima de 500 °C, numa razão água/etanol = 6, a seletividade a hidrogênio chegou a 91% e, paralelamente, observaram a reforma do etanol e a deposição de carbono. Neste trabalho, o eteno foi gerado até 550 °C (catalisador NiAl) e no teste de estabilidade realizado nestes catalisadores, como será visto posteriormente, nenhum deles desativou a 450 °C em 32h de reação.

5.1.3 – Catalisador PtAl

A Figura 5.3 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador PtAl, com razões água/etanol igual a 1,5 e 3. Pela Figura 5.3, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 350 °C para ambas as razões.



(a)



(b)

Figura 5.3 – Catalisador PtAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.

Os principais produtos a 200 °C são metano e CO, sugerindo a decomposição do etanol, e pequena fração molar de aldeído acético. Com o aumento da temperatura, observa-se o aumento na formação do metano até 250 °C, com posterior decaimento em função da temperatura de reação. Com relação ao aldeído acético, para razão 1,5, nota-se que já a 200 °C ocorre sua maior formação, decaindo posteriormente. Para a razão 3, há um aumento até 250 °C e posterior decaimento até o final da reação. Observa-se uma diferença na formação de CO nas razões estudadas entre 250 e 400 °C. Inicialmente o CO é formado pela decomposição do etanol, a seguir, para a razão 1,5, reage com a água (reação de shift) produzindo CO₂ e H₂ até 400 °C. Já para a razão 3, entre 250 e 350 °C sua formação é favorecida pela reação de reforma a vapor do etanol, decaindo até 400 °C em função da reação de shift. Após este intervalo de temperatura, para ambas as razões nota-se a formação deste produto até 500 °C pela reação de reforma. Nota-se também uma diferença no comportamento do CO₂ entre 250 e 400 °C. Na razão 1,5, é formado tanto pela reforma do etanol quanto pela reforma do metano (reação 7) até 400 °C, após diminui. Na razão 3, seu decaimento é observado entre 250 e 350 °C, e entre 400 e 500 °C. No intervalo entre 350 e 400 °C o aumento é devido ao favorecimento na reação de shift. O aumento do H₂ ocorre após 250 °C pelas reações de reforma a vapor tanto do etanol quanto a do metano, como pela reação de shift. O máximo atingido na razão 1,5 foi de 50% e para razão 3, de 56%. O eteno possui praticamente o mesmo comportamento do etano (reação 13) na razão 1,5, embora sua formação tenha sido menor. Na razão 3, a formação de eteno e etano não chegou a 1%, sendo desprezados.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador PtAl.

Tabela 5.3 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador PtAl.

Componente	Razão 1,5			Razão 3		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fração Molar (%)			Fração Molar (%)		
H₂	-	38	51	-	45	56
CO	17	21	10	5	16	20
CO₂	2	8	18	1	18	21
CH₄	15	20	18	6	16	2
Ald. Acét.	7	1	-	1	1	-
Eteno	-	2	-	-	1	-
Etano	-	4	-	-	1	-

5.1.4 – Catalisador PtZr

A Figura 5.4 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador PtZr, com razões água/etanol igual a 1,5 e 3. Pela Figura 5.4, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 350 °C para ambas as razões.

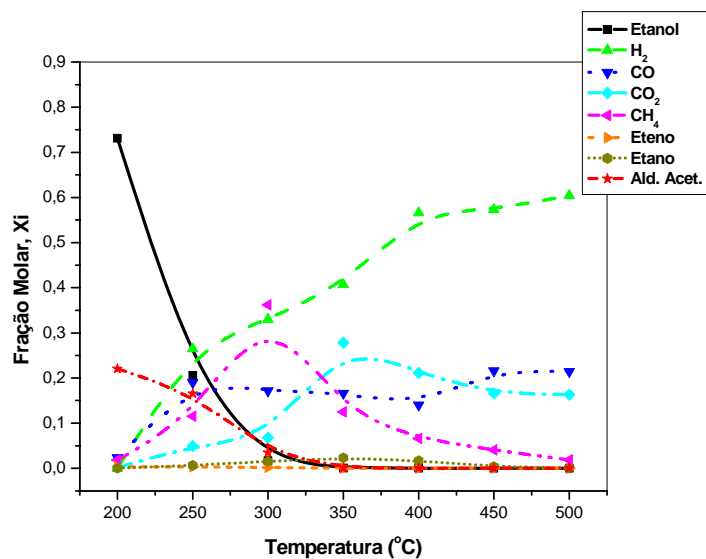
O principal produto a 200 °C é o aldeído acético (reação de desidrogenação do etanol). Com a elevação da temperatura, observa-se para razão 1,5 uma diminuição acentuada do aldeído acético que em 350 °C não é mais observado; já para razão 3, nota-se um aumento até 250 °C, seguido de decaimento até 350 °C quando também não é mais observado. A formação de eteno e etano é pequena, com um máximo de 2% em 350 °C para o etano na razão 1,5. O metano é formado rapidamente até 300 °C em ambas as razões, na razão 1,5 ocorre mutuamente a decomposição tanto do etanol (reação 4) quanto do aldeído acético (reação 19), enquanto que na razão 3 apenas a decomposição do etanol. Após 300 °C há um declínio com a temperatura de reação. Nota-se pelo TPD deste catalisador (Figura 4.9), embora qualitativamente, há pouca formação deste produto,

contrariamente ao visto neste teste catalítico, em 300 °C na razão 1,5 sua formação chega a 36%. O CO₂ é gerado inicialmente nas duas razões pela reforma a vapor até 300 °C, a seguir a formação acentua-se até 350 °C em função da reação de reforma e shift ocorrerem mutuamente. Posteriormente ocorre um declínio até 500 °C na razão 1,5, e para razão 3 após 450 °C novamente forma-se pela reforma a vapor. Ao contrário do metano, no TPD a formação de CO₂ é praticamente irrisória, embora neste teste catalítico a formação teve um máximo de 27% a 350 °C. O CO na razão 1,5 é formado rapidamente até 250 °C, pois ocorre simultaneamente a reação de reforma, decomposição tanto do etanol quanto do aldeído acético, para razão 3 ainda há aumento entre 250 e 300 °C, embora este aumento seja em função da reação de reforma e decomposição do etanol. Observa-se uma diminuição deste produto até 400 °C, ambas as razões, em função da reação de shift, com posterior aumento pela reação de reforma até 500 °C. O hidrogênio é formado inicialmente pelas reações de reforma e decomposição do etanol, após 250 °C as reações predominantes são a de reforma a vapor e shift, com máximo de 57% na razão 3.

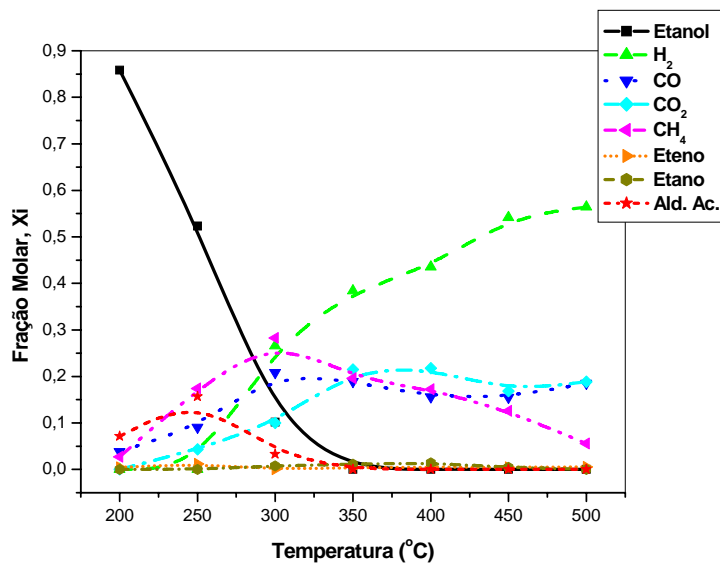
A Tabela 5.4 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador PtZr.

Tabela 5.4 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador PtZr.

Componente	Razão 1,5			Razão 3		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H₂	-	40	50	-	38	57
CO	2	16	21	4	18	18
CO₂	1	12	16	-	21	18
CH₄	1	12	1	3	19	5
Ald. Acét.	22	-	-	7	-	-
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	-	-	-	-	-	1



(a)



(b)

Figura 5.4 – Catalisador PtZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.

PtAl x PtZr

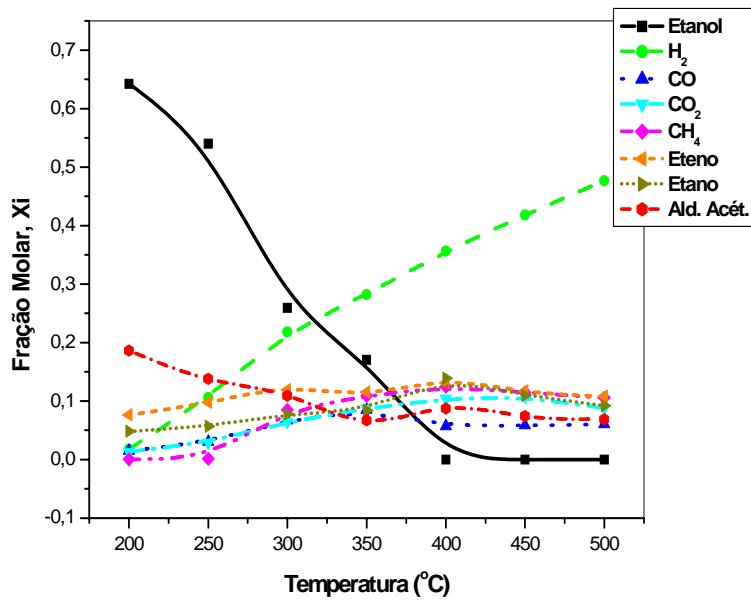
Os resultados obtidos mostraram que a conversão total do etanol foi atingida em menor temperatura sobre o catalisador PtAl. Este resultado indica que o catalisador PtAl é mais ativo que o catalisador PtZr.

Para ambos os catalisadores, foi observada uma formação significativa de H₂ apenas em temperaturas acima de 250 °C. Além disso, o aumento da temperatura de reação provocou um aumento na produção de H₂, com máximos de 56% (no catalisador PtAl) e 60% (no catalisador PtZr) a 500 °C. A geração de CO teve um máximo em 500 °C para o catalisador PtAl (30%), e 21% para o catalisador PtZr a 300 °C. As principais reações de formação do CO foram a de decomposição e reforma a vapor do etanol. A fração molar para o CO₂ tem máximo de 30% no catalisador PtAl. Com relação aos outros hidrocarbonetos e produtos oxigenados, o metano foi o maior subproduto formado (42%), com máximo a 250 °C para o catalisador PtAl. O catalisador PtZr a razão 1,5 apresentou máximo de 36% a 300 °C. Além disso, com o aumento da temperatura de reação levou a redução na fração molar do metano. Com relação a formação do eteno, o catalisador PtAl favoreceu sua formação em função da acidez do suporte, com máximo de 8% a 250 °C, e com o aumento da temperatura de reação levou a redução da fração molar. Já o catalisador PtZr apresentou um máximo de 1% a 250 °C, uma vez que o suporte zircônia possui sítios ácidos e básicos, inibindo-o. O catalisador PtAl, a razão 1,5:1, foi o que contribuiu para uma maior formação do etano, com máximo de 4%. A formação do aldeído acético foi maior no catalisador PtZr, com máximo de 22% a 200 °C a razão 1,5:1. BREEN *et al* (2002) ao compararem a atividade de vários metais (Rh, Pt, Pd e Ni) suportados por alumina na reforma do etanol, observaram a conversão total do etanol após 450 °C, com máximo de H₂ de 45% em 700 °C. Observaram ainda uma grande quantidade de eteno formado abaixo de 550 °C, além dos subprodutos CO, CO₂ e CH₄. Concluíram que o catalisador é mais ativo para a reforma do eteno que a do etanol. RASKÓ *et al* (2006), observaram a conversão do etanol em 500 °C. Os principais produtos encontrados foram eteno, acetaldeído, H₂, CO, CO₂ e metano. À alta temperatura de reação a seletividade do hidrogênio diminuiu em função da desativação do catalisador. Neste trabalho, a quantidade de eteno formado foi muito pequena, portanto não contribuiria para a desativação do catalisador.

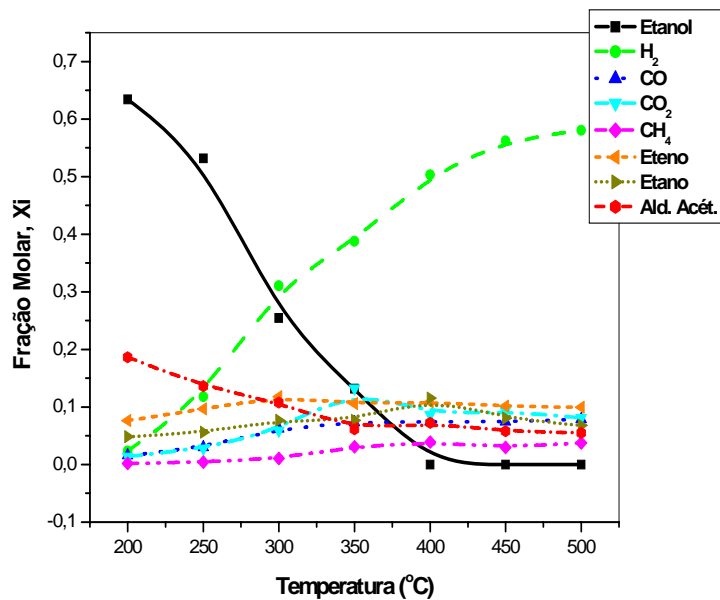
5.1.5 – Catalisador CuNb

A Figura 5.5 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador CuNb, com razões água/etanol igual a 1,5 e 3. Pela Figura 5.5, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 400 °C para ambas as razões.

O principal produto a 200 °C é o aldeído acético (reação de desidrogenação do etanol). Com o elevação da temperatura, em ambas as razões observa-se uma diminuição acentuada do aldeído acético até 350 °C, seguido de um aumento até 400 °C e posterior declínio até o final da reação. Observa-se pelo TPD deste catalisador (Figura 4.14) que o aldeído acético tem seu pico principal em 200 °C, seguido de declínio com a temperatura de reação. O eteno (reação 1) quanto o etano (reação 13) possuem similar comportamento em ambas as razões estudadas, com 12% em 300 °C e de 14% em 400 °C, respectivamente. O metano também possui similar comportamento, inicialmente é formado tanto pela decomposição do etanol quanto do aldeído acético, tendo seu máximo em 300 °C e posterior diminuição com a temperatura de reação. O CO₂ é gerado pela reforma a vapor na razão 1,5 até 350 °C, entre 350 e 400 °C é gerado tanto pela reação de shift quanto pela reforma, ocorrendo diminuição até 500 °C. Para razão 3, o CO₂ é formado pela reação de reforma até 350 °C, quando declina até o final da reação. O CO, inicialmente é gerado pela reforma e decomposição do etanol (até 300 °C em ambas as razões). Entre 350 e 400 °C, para razão 1,5, nota-se o favorecimento da reação de shift, e após 400 °C forma-se novamente através da reação de reforma, enquanto que para razão 3, seu aumento é contínuo até 500 °C tendo a reforma a vapor do etanol como principal reação. O hidrogênio é formado rapidamente em ambas razões, tendo as reações principais a decomposição e reforma do etanol, além da reação de shift na razão 1,5. O máximo de hidrogênio (58%) foi alcançado a 500 °C na razão 3.



(a)



(b)

Figura 5.5 – Catalisador CuNb, fração molar em função da temperatura: (a) razão água/etanol = 1,5, (b) razão água/etanol = 3.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador CuNb.

Tabela 5.5 – Frações Molares das razões estudadas na reforma a vapor para o catalisador CuNb.

Componente	Razão 1,5			Razão 3		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H₂	1	28	47	2	38	58
CO	1	8	6	1	7	8
CO₂	1	8	8	1	13	8
CH₄	-	10	10	-	3	3
Ald. Acét.	18	6	7	18	6	5
Eteno	7	11	10	7	10	10
Etano	5	8	9	5	7	7

Testes com razão água/etanol igual a 6 foram realizados também nestes catalisadores, mas o emprego da razão molar maior que a estequiométrica, resultou na redução da eficiência na formação de hidrogênio em relação aos subprodutos formados (CO, CO₂, eteno, etano e aldeído acético).

CuNb

Os resultados obtidos mostraram que a conversão completa do etanol foi atingida a 400 °C em ambas as razões. Ainda para ambas as razões, foi observada uma quantidade significativa de H₂ após 200 °C, e com o aumento da temperatura, principalmente para razão água/etanol = 3, atingiu um máximo de 58%. A geração de H₂ foi acompanhada pela produção de CO, chegando a 6% a 350 °C para razão 1,5. A formação do CO₂ teve máximo de 8% para razão 1,5 a 350 °C e de 13% para razão 3 a 350 °C. Com relação aos hidrocarbonetos e os produtos oxigenados, em ambas as razões a formação do metano teve um máximo em 400 °C (13% para razão 1,5 e 4% para razão 3). A formação do eteno ocorre principalmente acima dos 300 °C, e a do etano a 400 °C, em quantidades

semelhantes (13%). A formação de aldeído ocorre principalmente a 200 °C (18% para razão 1,5 e 19% para razão 3).

RIZZO *et al.* (2006) introduziram ao catalisador CuNb, K₂O, reduzindo a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida, encontrados quando o catalisador é somente CuNb. Encontraram ácido acético, acetato de etila e éter etílico, além de água e etanol não reagidos, na fase líquida., no entanto, registraram o aparecimento de metano e CO na fase gasosa. Introduziram ainda níquel ao catalisador CuNb, não aumentando a conversão do etanol quando comparado ao catalisador CuNb, aumentando a produção de CO e metano. RIZZO e MACHADO (2004) avaliaram diferentes concentrações de cobre (3, 5, 10 e 15%) e concluíram que os catalisadores com menor teor de cobre são os mais ativos e encontraram somente CO₂ e H₂ como produtos gasosos. Ainda pouco se estudou sobre o catalisador CuNb, mas pelos resultados deste trabalho, nota-se que é catalisador adequado para a reforma do etanol por gerar pouca quantidade de CO, embora gere uma quantidade significativa de eteno, que poderia ser resolvido pela adição de um alcalino.

5.2 – Oxidação Parcial do Etanol

5.2.1 – Catalisador NiAl

A Figura 5.6 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador NiAl, com razões O₂/etanol igual a 0,8 e 1,5. Pela Figura 5.6, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 450 °C para ambas as razões.

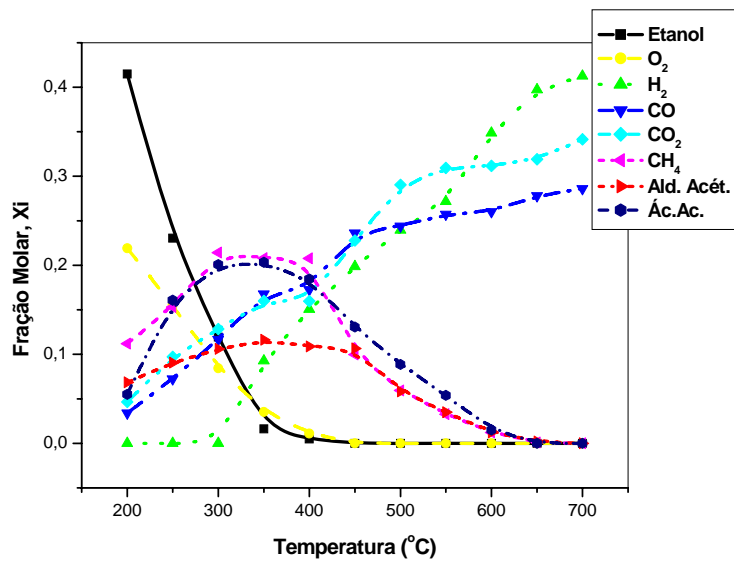
Nota-se que o etanol e o oxigênio são totalmente convertidos em 450 °C. Os principais produtos a 200 °C são o metano, o CO, o CO₂, o aldeído acético e o ácido acético. Com o aumento da temperatura, o metano é gerado rapidamente até 300 °C pela reação 4 em ambas as razões, após esta temperatura, para razão 0,8 há uma diminuição ao longo da reação, enquanto que para razão 1,5 a diminuição ocorre até 400 °C e após 500 °C. No intervalo entre 400 e 500 °C nota-se novamente a formação de metano pela reação 4. O ácido acético é gerado através da reação 26, enquanto para razão 0,8 este produto aumenta

até 350 °C, decaindo até 650 °C quando não é mais observado, para a razão 1,5 nota-se um aumento até 300 °C, permanecendo neste patamar até 450 °C, após decai rapidamente até 600 °C, não sendo mais observado. O aldeído acético formado pela razão 25, possui praticamente o mesmo comportamento para ambas as razões, com máximo em 350 °C, decaindo posteriormente até 650 °C, quando não é mais observado. O CO é formado ao longo da reação em ambas as razões, tendo como reação principal a oxidação do etanol (reação 22) e reações 4 e 27 como secundárias. A formação principal do CO₂ ocorre pela oxidação do etanol (reações 21 e 23), na razão 0,8 é formado ao longo da reação, enquanto que para a razão 1,5 forma-se até 600 °C, decaindo a seguir. O hidrogênio forma-se após 300 °C em ambas as razões, sendo a oxidação do etanol a principal reação, com máximos a 41% (razão 0,8) e 48% (razão 1,5).

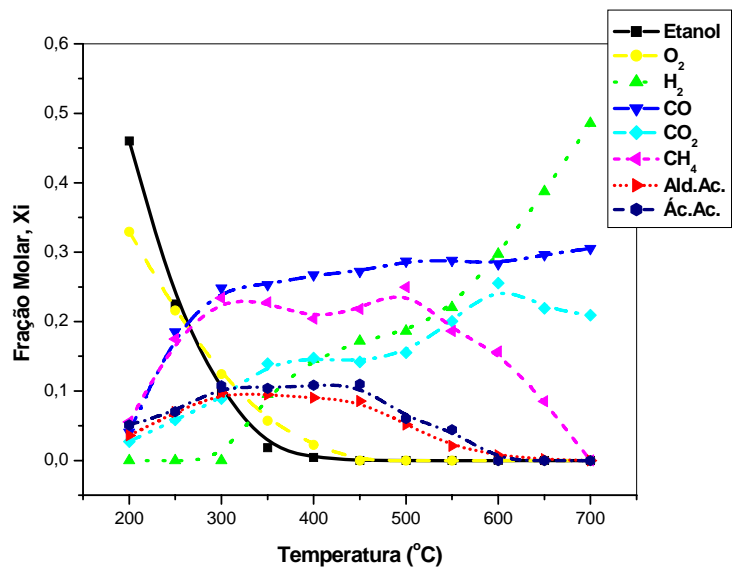
A Tabela 5.6 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador NiAl.

Tabela 5.6 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador NiAl.

Componente	Razão 0,8			Razão 1,5		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	450	700	200	450	700
	Fração Molar (%)			Fração Molar (%)		
H₂	-	20	41	-	17	48
CO	3	23	28	4	27	30
CO₂	4	44	34	3	14	21
CH₄	11	10	-	5	21	-
Ald. Acét.	7	10	-	3	8	-
Ac. Acét.	5	13	-	5	11	-
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	-	-	-	-	-	-



(a)



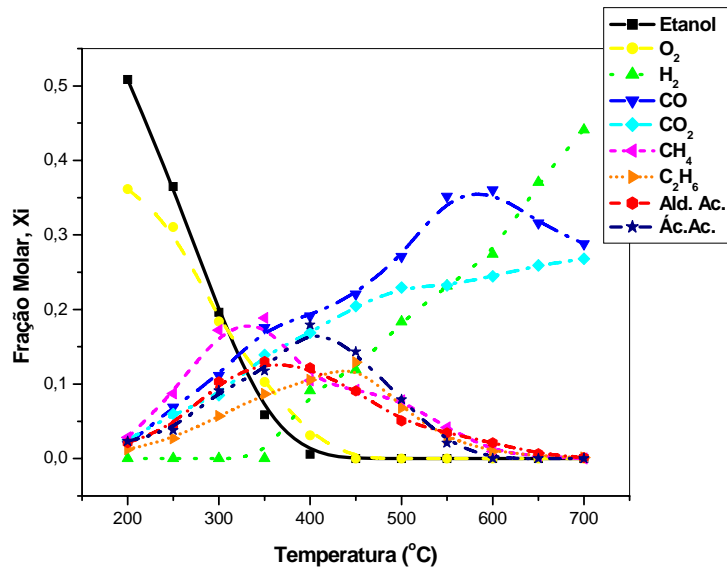
(b)

Figura 5.6 – Catalisador NiAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão $O_2/etanol = 0,8$, (b) razão $O_2/etanol = 3$.

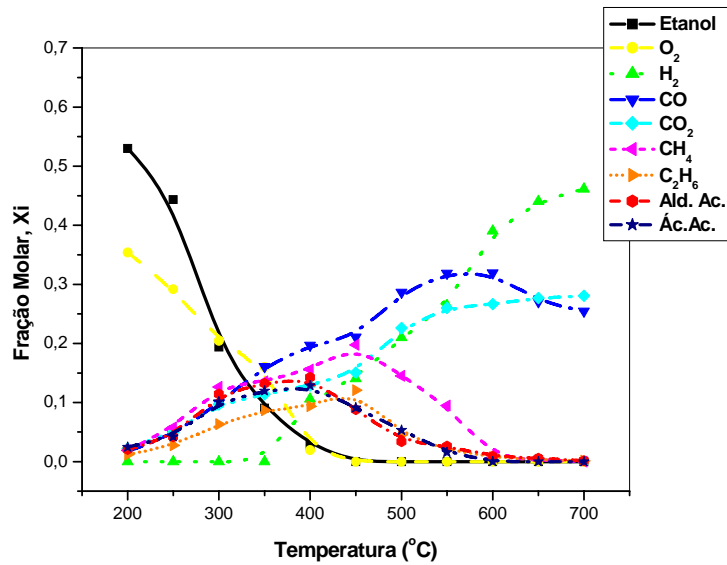
5.2.2 – Catalisador NiZr

A Figura 5.7 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador NiZr, com razões O_2 /etanol igual a 0,8 e 1,5. Pela Figura 5.7, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 450 °C para ambas as razões.

Nota-se que o etanol e o oxigênio são totalmente convertidos em 450 °C. O principal produto a 200 °C é o metano, o CO, o CO_2 , o etano, o aldeído acético e o ácido acético. Com o aumento da temperatura, nota-se similar comportamento na formação do aldeído acético em ambas as razões estudadas. Sua formação ocorre até 350 °C, decaindo posteriormente, não sendo observado após 650 °C. O ácido acético também teve comportamento similar, sendo gerado até 400 °C e decaindo com o aumento da temperatura de reação, não sendo observado a 600 °C. Observa-se ainda que este produto formou-se em maior quantidade na razão 0,8. A formação do metano (reação 4) tem seu máximo em 350 °C para razão 0,8, seguido de decaimento até 650 °C quando não é mais observado. Para a razão 1,5, o metano tem seu máximo em 450 °C, seguido de rápido decaimento, não sendo observado também em 650 °C. Nota-se a presença do etano, gerado pela reação de hidrogenação do etanol, tendo seu aumento até 400 °C em ambas razões, com posterior decaimento ao longo da reação e em 650 °C não é mais observado. A razão 0,8 favoreceu mais sua formação. A formação do CO_2 ocorre com o aumento da temperatura da reação para ambas as razões, tendo como reação principal de formação a oxidação do etanol, embora após 550 °C nota-se paralelamente a reação de shift. O CO tem formação acentuada principalmente na razão 0,8, tendo como principal reação a da decomposição e oxidação do etanol. Após 550 °C decai em função da reação de shift. A formação de H_2 ocorre somente após 350 °C em ambas razões, aumentando com a temperatura de reação, a reação principal foi a da oxidação do etanol. O máximo obtido para a razão 0,8 foi de 41% e para a razão 1,5, 47%.



(a)



(b)

Figura 5.7 – Catalisador NiZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão O_2 /etanol = 0,8, (b) razão O_2 /etanol = 3.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador NiZr.

Tabela 5.7 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador NiZr.

Componente	Razão 0,8			Razão 1,5		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	450	700	200	450	700
	Fração Molar (%)			Fração Molar (%)		
H₂	-	12	41	-	14	47
CO	2	22	28	1	21	25
CO₂	2	20	26	2	15	28
CH₄	3	9	-	1	19	-
Ald. Acét.	2	9	1	2	8	1
Ac. Acét.	2	14	-	2	9	-
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	1	13	1	1	12	-

NiAl x NiZr

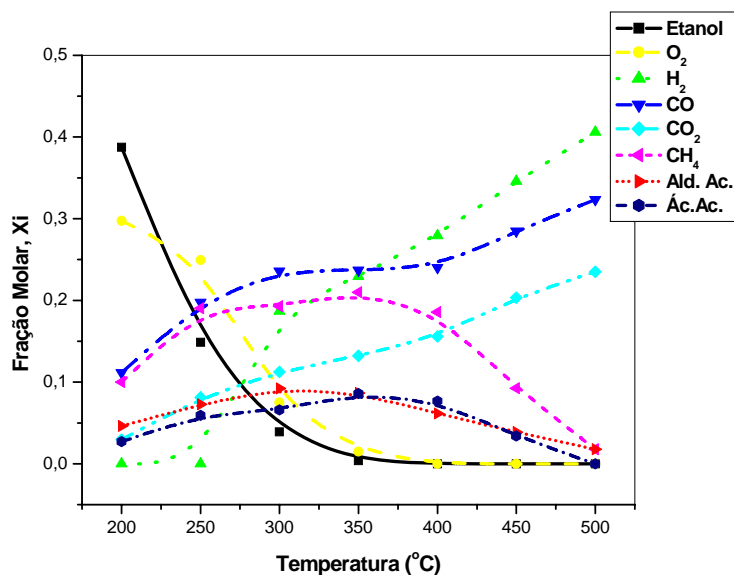
Os resultados obtidos mostraram que a conversão do etanol foi atingida em ambos a 450 °C. O catalisador NiZr apresentou a maior fração molar para o hidrogênio e menor fração para CO e CO₂. Estes resultados indicam que o catalisador NiZr é mais ativo que o catalisador NiAl.

Para ambos os catalisadores, foi observada uma formação significativa de H₂ apenas em temperaturas acima de 350 °C. Além disso, o aumento da temperatura de reação provocou um aumento na produção de H₂, que atingiu um máximo a 700 °C para ambos os catalisadores com máximos de 41% (no catalisador NiAl) e 48% (no catalisador NiZr). A geração de CO teve um máximo de 30% em 700 °C para o catalisador NiAl, e máximo de 25% em 600 °C para o NiZr. As principais reações de formação do CO foram a de

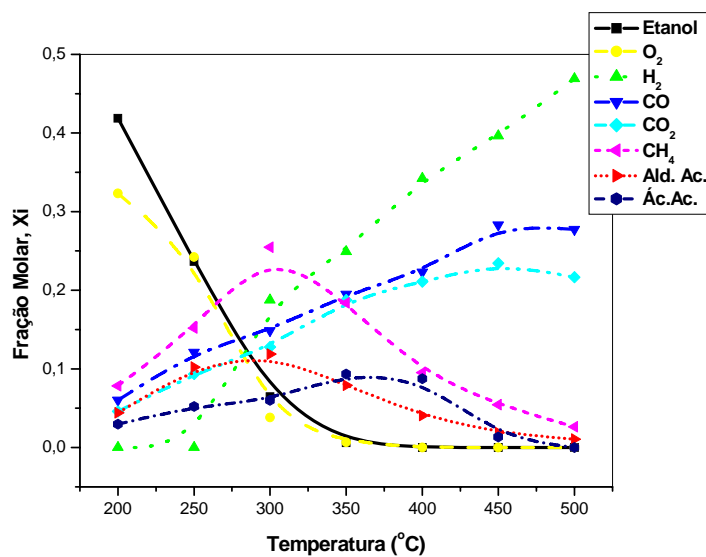
decomposição e oxidação do etanol. A fração molar para o CO₂ aumenta até 600 °C em ambos os catalisadores. Em temperaturas acima de 600 °C, apenas para o catalisador NiAl para razão 0,8 aumenta até 700 °C, pois o catalisador NiZr (em ambas as razões) e o catalisador NiAl (razão 1,5) diminuem até 700 °C. Com relação aos outros hidrocarbonetos e os produtos oxigenados, o metano foi o maior subproduto formado (25%), com máximo a 500 °C no catalisador NiAl (razão 1,5). O catalisador NiZr, para ambas razões, o máximo foi de 19% a 450 °C. Não foi verificada a formação de eteno e etano para o catalisador NiAl, mas observou-se a formação de etano no catalisador NiZr, com máximo de 13% a razão 0,8 em 450 °C. A formação do aldeído acético é praticamente a mesma em ambos os catalisadores a 350 °C, com máximos de 12% no catalisador NiAl e 13% no NiZr. Pouco ainda se estudou sobre a oxidação do etanol. Esse processo é muito interessante para sistemas com rápidas variações de carga, já que apresenta um tempo de resposta muito pequeno. Além disso, o reator para a oxidação parcial é mais compacto do que aquele utilizado na reforma com vapor, pois não há necessidade da adição de calor, através do uso de trocadores de calor. NORONHA *et al.* (2003) estudaram a oxidação do etanol sobre diferentes metais suportados em alumina, dos testes realizados observaram que o catalisador NiAl foi o que mostrou menor atividade. Os subprodutos encontrados foram ácido acético, aldeído acético, CO, CO₂ e acetato de etila.

5.2.3 – Catalisador PtAl

A Figura 5.8 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador PtAl, com razões O₂/etanol igual a 0,8 e 1,5. Pela Figura 5.8, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 400 °C para ambas as razões.



(a)



(b)

Figura 5.8 – Catalisador PtAl, fração molar em função da temperatura: (a) razão O_2 /etanol = 0,8, (b) razão O_2 /etanol = 3.

O etanol e o oxigênio são totalmente convertidos em 400 °C. Os principais produtos a 200 °C são o metano, o CO, o CO_2 , o aldeído acético e o ácido acético. Com o aumento da temperatura, a formação do metano pela decomposição do etanol ocorre de forma gradual até 350 °C para razão 0,8 e 300 °C para razão 1,5, diminuindo posteriormente ao

longo da reação. O aldeído acético, formado pela reação 25, é gerado até 300 °C em ambas as razões, decaindo lentamente ao longo da reação. O ácido acético, formado pela reação 26, tem comportamento similar, sendo gerado até 350 °C, quando diminui até 500 °C. O CO₂ é formado com a temperatura de reação na razão 0,8, enquanto que para razão 1,5 ocorre até 450 °C e a seguir decai. A reação principal é a oxidação do etanol. O CO em ambas as razões aumenta com a temperatura de reação, tendo a decomposição e oxidação do etanol como principais reações. O H₂ é formado após 250 °C e aumenta com a temperatura de reação, tendo como principais reações a da decomposição e oxidação do etanol. O máximo alcançado na razão 0,8 foi de 41% e para razão 1,5, 47%. Nota-se que apesar da acidez da alumina favorecer a desidratação do etanol, a presença do oxigênio promove a formação de compostos oxigenados.

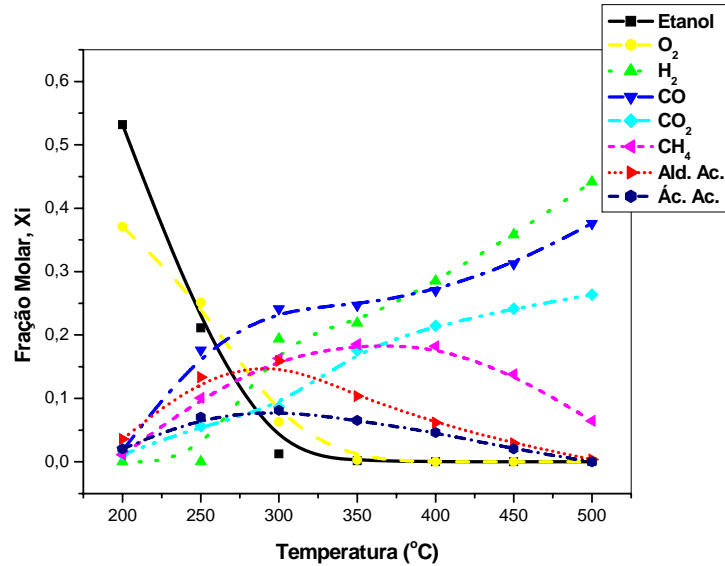
A Tabela 5.8 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador PtAl.

Tabela 5.8 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador PtAl.

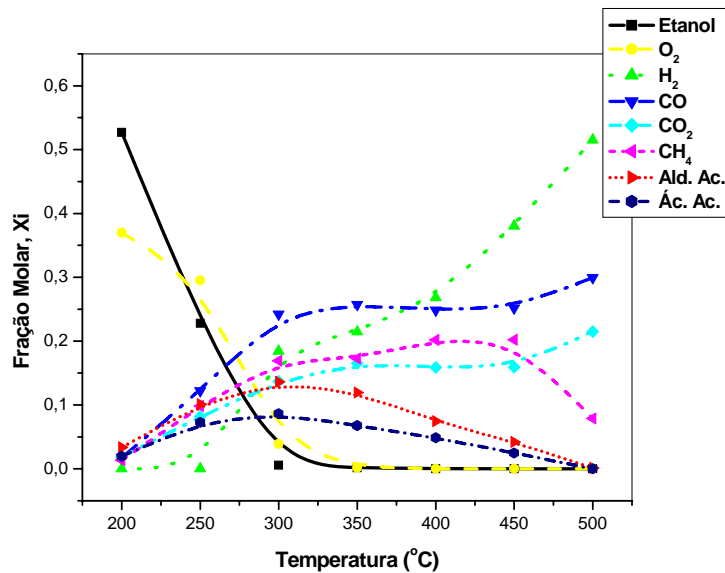
Componente	Razão 0,8			Razão 1,5		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H ₂	-	23	41	-	25	47
CO	11	23	32	6	20	27
CO ₂	3	13	23	5	18	22
CH ₄	10	21	1	8	18	26
Ald. Acét.	4	8	1	4	8	10
Ac. Acét.	2	9	-	3	10	-
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	-	-	-	-	-	-

5.2.4 – Catalisador PtZr

A Figura 5.9 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador PtZr, com razões O_2 /etanol igual a 0,8 e 1,5. Pela Figura 5.9, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 350 °C para ambas as razões.



(a)



(b)

Figura 5.9 – Catalisador PtZr, fração molar em função da temperatura: (a) razão O_2 /etanol = 0,8, (b) razão O_2 /etanol = 3.

O etanol e o oxigênio são totalmente convertidos em 350 °C. Os principais produtos a 200 °C são o metano, o CO, o CO₂, o aldeído acético e o ácido acético. Com o elevação O da temperatura, observa-se um aumento similar na formação do aldeído acético em ambas razões até 300 °C, decaindo até o final da reação. O mesmo comportamento é notado na formação do ácido acético até 300 oC, quando decai gradualmente ao longo da reação. O metano, gerado na decomposição do etanol, é formado até 350 oC na razão 0,8 e 450 oC na razão 1,5, posteriormente declina rapidamente até 500 oC. O CO₂, em ambas razões, é gerado com a temperatura de reação, tendo como principal reação a oxidação do etanol. Nota-se na razão 1,5 que entre 350 e 450 oC a formação do CO₂ também ocorre pela reação de shift. O CO é gerado com o aumento da temperatura de reação na razão 0,8, enquanto que na razão 1,5 ocorre até 350 oC e após 450 oC. Entre 350 e 450 oC observa-se um decaimento em função da reação de shift. Inicialmente o CO é gerado pela decomposição do etanol e posteriormente pela oxidação do etanol. O hidrogênio é formado após 250 oC, tendo seu aumento com a temperatura de reação. As principais reações de formação do hidrogênio são a de decomposição e oxidação do etanol, com máximo de 44% na razão 0,8 e 52% para razão 1,5.

A Tabela 5.9 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador PtZr.

Tabela 5.9 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador PtZr.

Componente	Razão 0,8			Razão 1,5		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H₂	-	24	44	-	21	52
CO	1	24	30	1	25	27
CO₂	1	17	20	1	16	17
CH₄	1	18	6	1	17	4
Ald. Acét.	2	10	-	3	11	-
Ac. Acét.	2	6	-	2	6	-
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	-	-	-	-	-	-

PtAl x PtZr

Os resultados obtidos mostraram que a conversão total do etanol foi atingida em 350 °C no catalisador PtZr e 400 °C no catalisador PtAl. Estes resultados indicam que o catalisador PtZr é o mais ativo.

Para ambos os catalisadores, foi observada uma formação significativa de H₂ apenas em temperaturas acima de 300 °C. Além disso, o aumento da temperatura de reação provocou um aumento na produção de H₂, com máximos de 46% (no catalisador PtAl) e 51% (no catalisador PtZr). A geração de CO teve um máximo em 500 °C para ambos os catalisadores, PtAl (28%) e PtZr (30%). As principais reações de formação do CO foram a de decomposição e oxidação do etanol. A fração molar para o CO₂ aumenta com a temperatura de reação, com máximo a 500 °C em ambos os catalisadores (23% PtAl e 26% PtZr). A principal reação para formação do CO₂ foi a da oxidação do etanol. Com relação aos outros hidrocarbonetos e produtos oxigenados, o metano foi o maior subproduto formado, com máximo de 20% em 450 °C para o catalisador PtZr e 25% em 300 °C para o

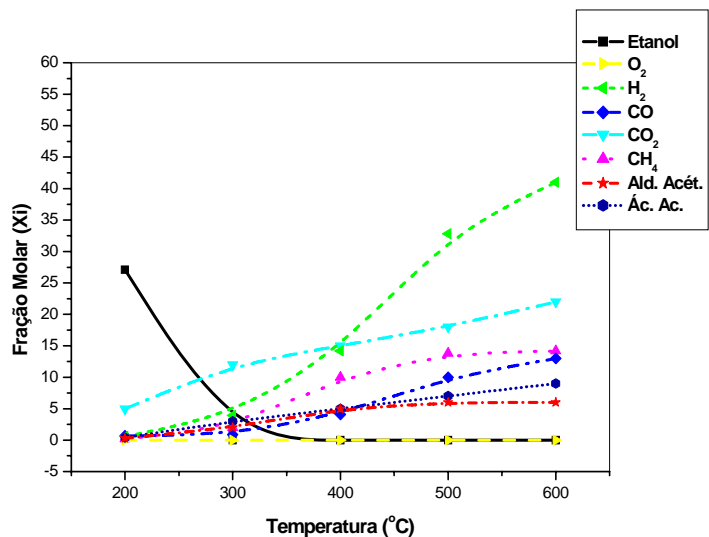
catalisador PtAl. Com relação a formação do aldeído acético, ambos geraram a 300 °C, com máximos de 11% no catalisador PtAl e 15% no PtZr. O ácido acético foi gerado a 350 °C no catalisador PtAl (máximo de 10%), e a 300 °C no catalisador PtZr (máximo de 8%). Neste teste não foram observados a formação dos subprodutos etano e eteno nos dois catalisadores. MATTOS e NORONHA (2005) estudaram a oxidação parcial do etanol em catalisadores de platina. Realizaram os testes a 300 °C e para o catalisador PtAl não observaram H₂ e CO. Já para o catalisador PtZr encontraram os valores de H₂ (0,7-0,8 mol H₂/ mol de etanol consumido) e CO (0,5-0,7 mol de CO/mol de etanol consumido). Observaram ainda para o catalisador PtAl uma grande quantidade de ácido acético e, em menor quantidade, metano e aldeído acético. Em relação ao catalisador PtZr, os subprodutos principais foram metano e principalmente aldeído acético, não observando a formação de ácido acético. Os autores não observaram a formação de eteno à baixa temperatura, em acordo com esse trabalho.

5.2.5 – Catalisador CuNb

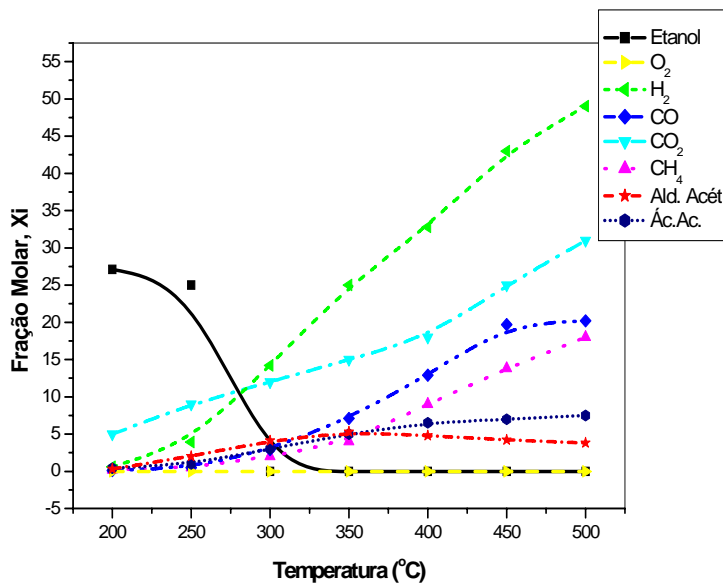
A Figura 5.10 apresenta a conversão do etanol e a fração molar em função da temperatura para o catalisador CuNb, com razões O₂/etanol igual a 0,8 e 1,5. Pela Figura 5.10, a conversão do etanol atinge 100% em cerca de 300 °C para ambas as razões.

O etanol é convertido após 300 °C, já o oxigênio é convertido totalmente em 200 °C. O principal produto a 200 °C é CO₂. Com o elevação da temperatura, nota-se uma elevação gradual do ácido acético em ambas as razões. O aldeído acético para razão 0,8 tem uma formação gradual com a temperatura de reação, enquanto que na razão 1,5 é gerado até 350 °C decaindo posteriormente. O metano, gerado da decomposição do etanol, é formado com o aumento da temperatura de reação em ambas as razões. Da mesma forma, o CO₂ também é gerado com o aumento da temperatura de reação em ambas as razões, tendo como principal reação a oxidação do etanol. O CO tem como reações principais a decomposição e oxidação do etanol, sendo formado com o aumento da temperatura de reação. O hidrogênio já formado a 200 °C em ambas as razões, ocorre pela decomposição do etanol, tendo seu aumento com a temperatura de reação, simultaneamente as reações principais são a de

decomposição e oxidação do etanol. O máximo de hidrogênio formado na razão 0,8 foi de 41%, enquanto que na razão 1,5, 50%.



(a)



(b)

Figura 5.10 – Catalisador CuNb, fração molar em função da temperatura: (a) razão $O_2/etanol = 0,8$, (b) razão $O_2/etanol = 3$.

A Tabela 5.10 apresenta os valores de fração molar para as razões estudadas para o catalisador CuNb.

Tabela 5.10 – Frações Molares das razões estudadas na oxidação parcial para o catalisador CuNb.

Componente	Razão 0,8			Razão 1,5		
	Temperatura (°C)			Temperatura (°C)		
	200	350	500	200	350	500
	Fracão Molar (%)			Fracão Molar (%)		
H₂	5	14	41	5	25	50
CO	6	4	13	-	7	15
CO₂	5	15	21	5	15	17
CH₄	2	10	13	-	4	13
Ald. Acét.	-	4	6	-	5	4
Ac. Acét.	-	5	6	-	5	4
Eteno	-	-	-	-	-	-
Etano	-	-	-	-	-	-

CuNb

Os resultados obtidos mostraram que a conversão completa do etanol foi atingida a 300 °C para ambas as razões. Foi observada uma quantidade significativa de H₂ após 200 °C, e com o aumento da temperatura, principalmente para razão O₂/etanol = 1,5, atingiu um máximo de 49%. A geração de H₂ foi acompanhada pela produção de CO, chegando a 20% a 500 °C para razão 1,5. A formação de CO₂ também acompanhou a formação de H₂, com máximo a 500 °C (22% para razão 0,8 e 31% para razão 1,5). Com relação aos hidrocarbonetos e produtos oxigenados, em ambas as razões a formação do metano teve um máximo em 500 °C (14% para razão 0,8 e 18% para razão 1,5). A formação de aldeído acético aumentou com a temperatura de reação, com máximo de 5% a 500 °C para razão 0,8. Já para a razão 1,5, o máximo é de 6% a 350 °C, nota-se após esta temperatura que a formação diminui, uma vez que o cobre tem a característica de decompor o aldeído em metano e CO, comprovado pelo aumento mais acentuado desses produtos após 350 °C. Observou-se ainda a formação de ácido acético em ambas as razões, com máximo de 8% a

500 °C. Neste teste não foi detectado a geração de eteno e etano. Como dito anteriormente, há pouco na literatura referência a oxidação parcial. SILVA *et al.* (2006) estudaram a oxidação parcial do etanol em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e obtiveram uma conversão de 93,9% de etanol a 300 °C, para uma razão O₂/etanol = 0,3. Observaram a formação de H₂ (63,9%), CO (1,3%) e aldeído acético (34,8%), e não detectaram CO₂, metano e eteno.

5.3 – Teste de desativação

Sabe-se que a desativação do catalisador durante a reforma do etanol é devido à deposição de carbono, o qual envenena a superfície ativa, bloqueia os poros e ainda pode causar principalmente desintegração física. Para os catalisadores de níquel o teste de desativação foi a 450 °C, para os de platina e cobre a 350 °C, durante 32h de teste. Estas temperaturas foram escolhidas, pois foram a menor temperatura de conversão total do etanol. Analisando a Figura 5.11, o catalisador de NiAl com 6h alcança a conversão total do etanol. Decorridos 32h de reação, a conversão decai para 93%. Embora a acidez do suporte alumina favoreça a desidratação do etanol com formação do eteno que é precursor do coque, não se pode afirmar que o catalisador tenha desativado significativamente em função do pouco decaimento na conversão. O catalisador NiZr com 5h de reação alcançou a conversão 100% de etanol, mantendo-se estável durante as 30h de reação.

Com relação aos catalisadores de platina, o catalisador PtAl é ativado após 3h e com 5h alcança a conversão 100 % de etanol. Após 12h de reação, há um decaimento na conversão atingindo 95% em 32h de reação. O catalisador PtZr com 2h de reação alcançou a conversão 100% de etanol, mantendo-se estável durante as 32h do teste. O catalisador CuNb com 9h de reação alcançou a conversão 100% de etanol, mantendo-se praticamente estável durante as 32h do teste.

A Figura 5.11 apresenta o resultados dos catalisadores no teste de desativação.

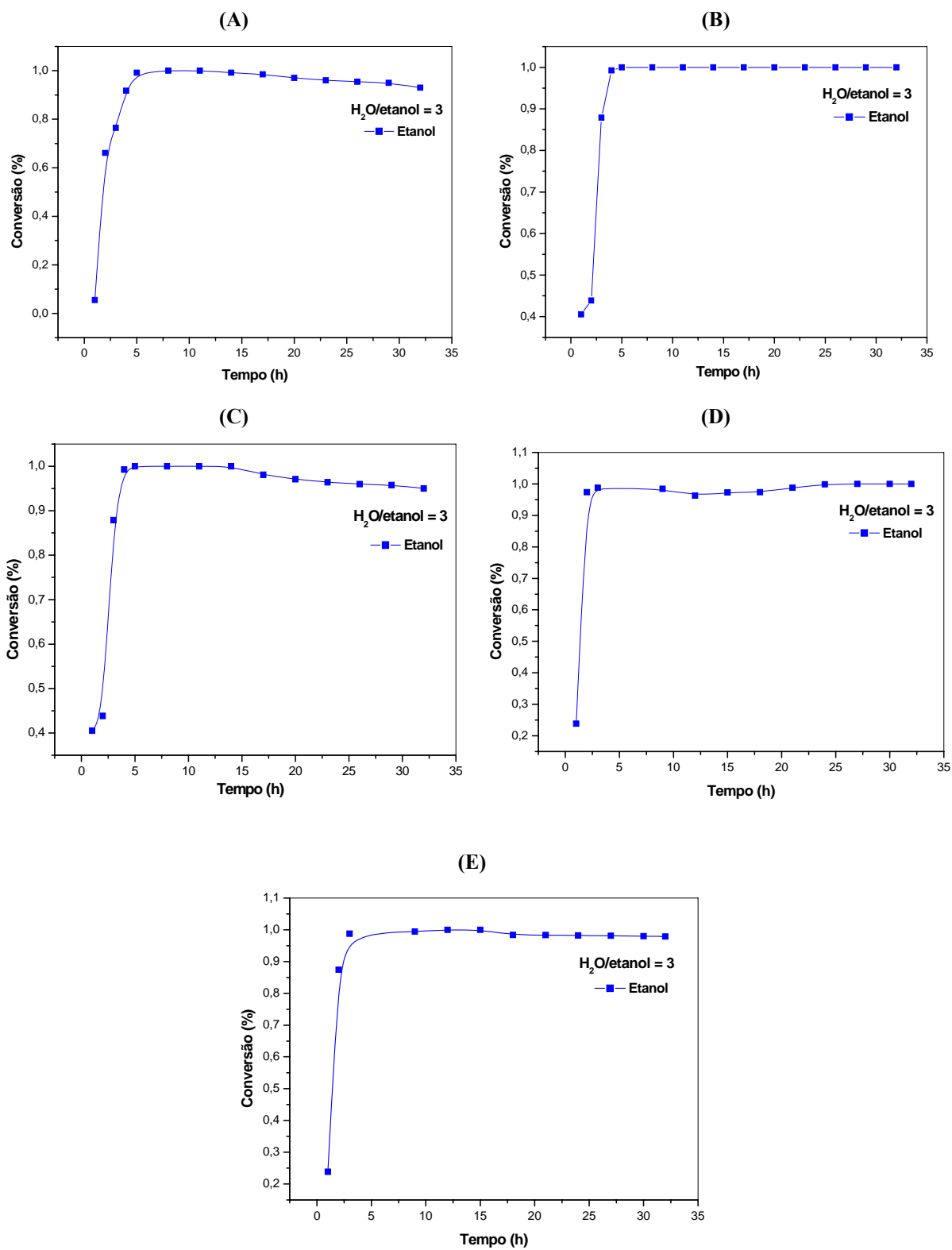


Figura 5.11 – Conversão do etanol em função do tempo para os catalisadores: (A) NiAl; (B) NiZr; (C) PtAl; (D) PtZr e (E) CuNb. Fluxo total de 50 mL/min, P = 1 atm.

5.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)

5.4.1 – Catalisador PtAl

A Figura 5.12 apresenta os espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas para o catalisador PtAl. A adsorção de etanol à temperatura ambiente produziu bandas em 2968, 2930, 2901, 2875, 2045, 1920, 1640, 1458, 1445, 1392, 1271 cm^{-1} . O etanol adsorve molecularmente em duas formas sobre o catalisador PtAl: através do grupo OH do suporte com a formação da ligação ponte de hidrogênio, onde o OH da alumina aparece de forma negativa (banda 3740 cm^{-1}), sendo consumido nesta ligação, e através do par de elétrons livres do oxigênio nos sítios ácidos do suporte. As bandas mais intensas do etanol são atribuídas em 2968 cm^{-1} (estiramento assimétrico do CH_3 ($\nu_a \text{CH}_3$)), 2930 cm^{-1} (estiramento assimétrico do CH_2 : ($\nu_a \text{CH}_2$)), 2901 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_2 : ($\nu_s \text{CH}_2$)) e 2875 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_3 : ($\nu_s \text{CH}_3$)). Estas bandas perdem intensidade com aumento da temperatura e após 200 °C diminuem drasticamente, quase não se observando em 350 °C. De acordo com a literatura, a adsorção de álcoois como metanol (BINET *et al.*, 1999; FINOCCHIO *et al.*, 1999) e etanol (IDRISS *et al.*, 1995; YEE *et al.*, 1999 e 2000; MATTOS e NORONHA, 2005) sobre a superfície de metais óxidos ocorre através de uma espécie alcóxi formada da cisão da ligação O-H.

Nota-se que o etanol já se decompõe a temperatura ambiente, indicando quebra na ligação C-C.

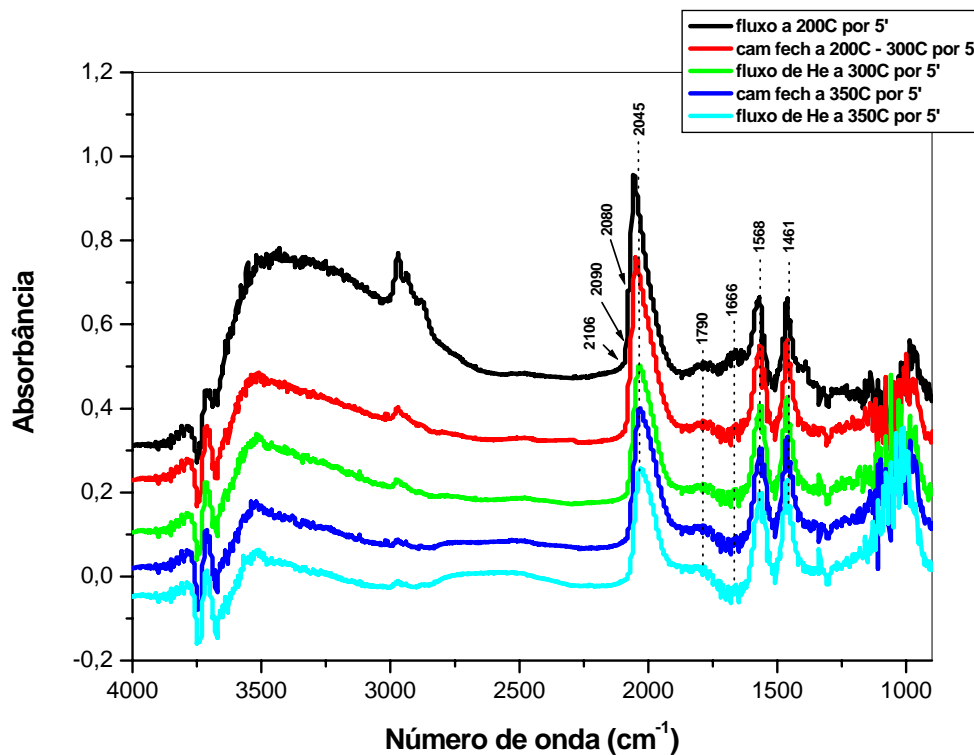
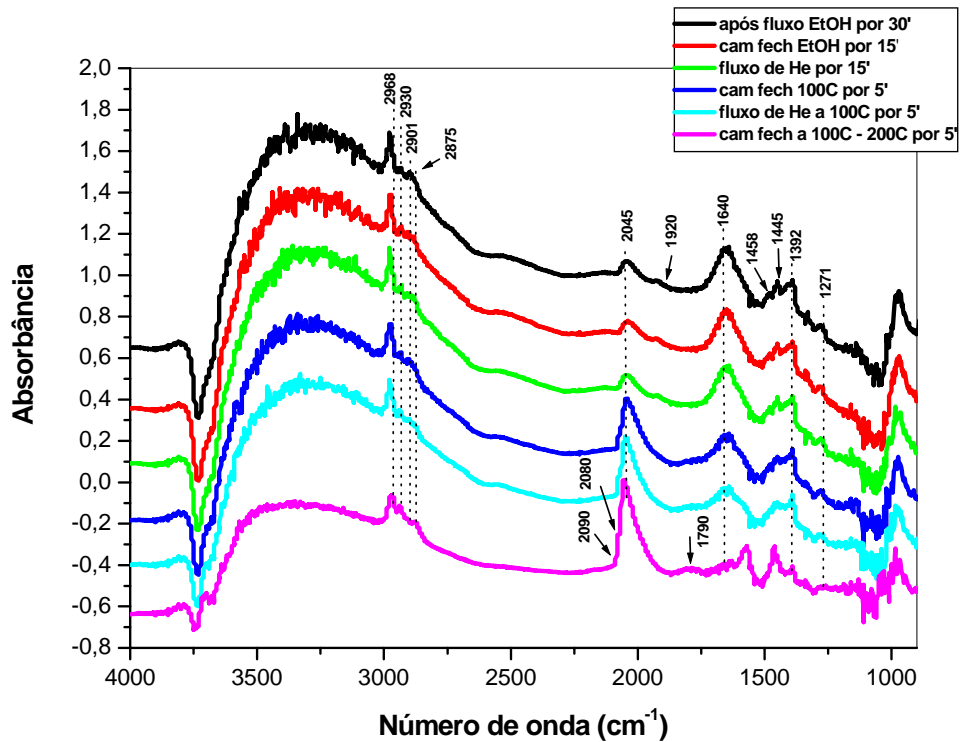


Figura 5.12 – Espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em PtAl reduzido.

A banda 1271 cm^{-1} sugere a deformação angular da ligação OH do etanol: (δ OH),

adsorvido em sítios ácidos da alumina $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{O}}}\text{—Al}$. À medida que a temperatura aumenta, há diminuição na intensidade desta banda até $200\text{ }^\circ\text{C}$, quando não é mais visível. Uma pequena banda em 1392 cm^{-1} é atribuída à deformação angular do CH_3 : (δ CH_3), que diminui à medida que a temperatura aumenta.

As bandas observadas entre 2090 e 1790 cm^{-1} são atribuídos a adsorção de CO sobre as partículas da platina. Podem-se dividir estas bandas em duas regiões distintas. A primeira região corresponde às bandas de adsorção entre 2090 e 1920 cm^{-1} , atribuído à adsorção de CO na forma linear. Nesta região, as bandas acima de 2045 cm^{-1} podem ser atribuídas ao CO adsorvido sobre partículas grandes de platina (MATTOS e NORONHA, 2005). A outra região corresponde às bandas entre 1920 e 1790 cm^{-1} , as quais são devidas à adsorção de CO na platina metálica na forma ponte ou multicoordenada (MENACHERRY e HALLER, 1998; BISCHOFF *et al.*, 1993). Segundo MATTOS e NORONHA (2005) a banda em 2090 cm^{-1} é controversa em função a atribuição do número de onda encontrado por diferentes autores ao CO. BISCHOFF *et al.* (1993) atribui esta banda a adsorção de CO sobre a Pt^{+2} . MATTOS e NORONHA observaram a banda em 2118 cm^{-1} no catalisador Pt/CeO₂. Neste trabalho, com o aumento da temperatura de 200 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, praticamente não é observado a banda 2090 cm^{-1} , enquanto que a banda 2045 cm^{-1} aumenta significativamente até $300\text{ }^\circ\text{C}$, após esta temperatura há uma diminuição significativa até $350\text{ }^\circ\text{C}$.

A banda em 1640 cm^{-1} é atribuída à formação de água, à medida que a temperatura aumenta, diminui a intensidade desta banda, não sendo observada a $200\text{ }^\circ\text{C}$. As bandas em 1458 e 1445 cm^{-1} são atribuídas a espécie acetato, que com aumento da temperatura diminui de intensidade, não sendo observado em $200\text{ }^\circ\text{C}$.

A frequência de vibração a 1666 cm^{-1} é atribuída espécies acetil ($\nu(\text{CO})$) observada a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Com aumento da temperatura a frequência de vibração diminui de intensidade até $350\text{ }^\circ\text{C}$.

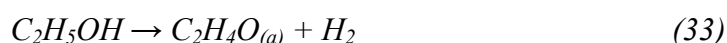
As bandas estáveis em 1568 e 1461 cm^{-1} aparecem acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo CCO de espécie acetato, respectivamente (COLTHUP *et al.*, 1975).

Discussão

Foi observado que o etanol adsorvido sobre a superfície de óxidos metálicos ocorre pela dissociação da ligação OH, com o próton ligado ao oxigênio da superfície e espécies etóxi ligadas à superfície do cátion. Espécies etóxi adsorvidas foram estudadas na adsorção do etanol sobre várias superfícies óxidas incluindo TiO₂ (RASKÓ *et al.*, 2004), CeO₂ (Yee *et al.*, 1999 e 2000; SILVA *et al.*, 2006) e Al₂O₃ (GOLAY *et al.*, 1998; RASKÓ *et al.*, 2006).

RASKÓ *et al.* (2006) ao estudarem a adsorção de etanol no catalisador 1% Pt/Al₂O₃, encontraram bandas negativas em 3712 e 3680 cm⁻¹ atribuídas ao etanol. Estes autores observaram que a intensidade das bandas (2973, 2928, 2901 e 2884 cm⁻¹), referente ao estiramento C-H, diminuíram com o aumento da temperatura, ocorrendo uma diminuição drástica em 250 °C e não as observaram acima de 400 °C. Com relação a deformação angular da ligação OH do etanol observaram a banda em 1276 cm⁻¹ até 200 °C.

De acordo com a literatura, a frequência de deformação axial da ligação ($\nu(\text{CO})$) da espécie acetil tem sido observada em 1647 cm⁻¹ em Pt (111) (LEE *et al.*, 2004), apesar neste trabalho ter sido observada em 1666 cm⁻¹. A espécie acetil tem sido proposta como uma espécie intermediária no mecanismo da reação de decomposição de compostos oxigenados na superfície de metais de transição, provenientes da desidrogenação das espécies etóxi (SILVA *et al.*, 2006):



A análise de TPD de etanol mostrou um máximo em 110 °C no catalisador PtAl e dois picos de dessorção no suporte alumina, em acordo com os resultados obtidos no DRIFTS, indicando que o etanol se liga por ponte de hidrogênio e através do par de elétrons livres do oxigênio nos sítios ácidos do suporte. Esta diferença pode ser explicada pela formação e decomposição de espécies acetato sobre a superfície. RASKÓ *et al.* (2006) propôs a conversão destas espécies para formar acetato da seguinte forma:



onde $\text{O}_{(l)}$ designa o átomo de oxigênio da rede. Com o aumento da temperatura, há diminuição na intensidade da banda relativa à espécie acetil, paralelamente, nota-se o

aparecimento das bandas correspondentes às espécies acetato (1568 e 1461 cm^{-1}). De outra forma, o acetaldeído adsorvido pode reagir com o OH da superfície:



O aumento da temperatura conduz ao desaparecimento correspondente às espécies etóxi. A intensidade das bandas associadas à espécie acetato permaneceu praticamente inalterada. O desaparecimento das espécies etóxi não foi seguido pela espécie acetato. De fato, a análise de TPD revelou que a formação de metano inicia-se por volta de 125 °C, indicando que as espécies etóxi, provavelmente, iniciam sua decomposição nesta temperatura. Vários trabalhos mostraram o aparecimento de CO, CH₄ e H₂ em região de baixa temperatura durante análise de TPD de etanol adsorvido, o qual foi atribuído a decomposição de espécies etóxi (MATTOS e NORONHA, 2005; YEE *et al.*, 1999; CORDI e FALCONER, 1996). RASKÓ *et al.* (2006) observaram a formação de CO, CH₄ e H₂ durante análise de TPD de etanol em Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃ a baixa temperatura (120 °C aproximadamente). CORDI e FALCONER (1996) sugeriram que parte do etanol adsorvido sobre a alumina forma espécies etóxi que migram para os sítios de paládio, quando se decompõem.

Neste trabalho, as bandas relativas à espécie acetato à alta temperatura, sugerem que elas promovem a oxidação, produzindo espécies carbonato, que se decompõem em CO e CH₄, como observado no TPD de etanol para o suporte alumina acima de 220 °C. A decomposição de espécies carbonato é responsável pela formação de CO₂ acima de 310 °C. Entretanto, a quantidade de CO₂ formado é pequena, haja vista que no DRIFTS não houve indícios. NORONHA *et al.* (2001) demonstrou que o CO₂ pode suprir as vacâncias de oxigênio do suporte, resultando em CO. Isto explicaria a significativa quantidade de CO formado à alta temperatura. CORDI e FALCONER (1996) observaram a formação de CO, CO₂ e H₂ à alta temperatura no suporte alumina, o que seria devido à decomposição de espécies mais estáveis de carbono formadas durante a decomposição do etanol à baixa temperatura. Eles sugeriram ainda que acetaldeído poderia ser o precursor das espécies carbono mais estáveis.

Assim, de acordo com os resultados encontrados neste trabalho, a adsorção de etanol e a dessorção a seus produtos é proposto no mecanismo da Figura 5.14.

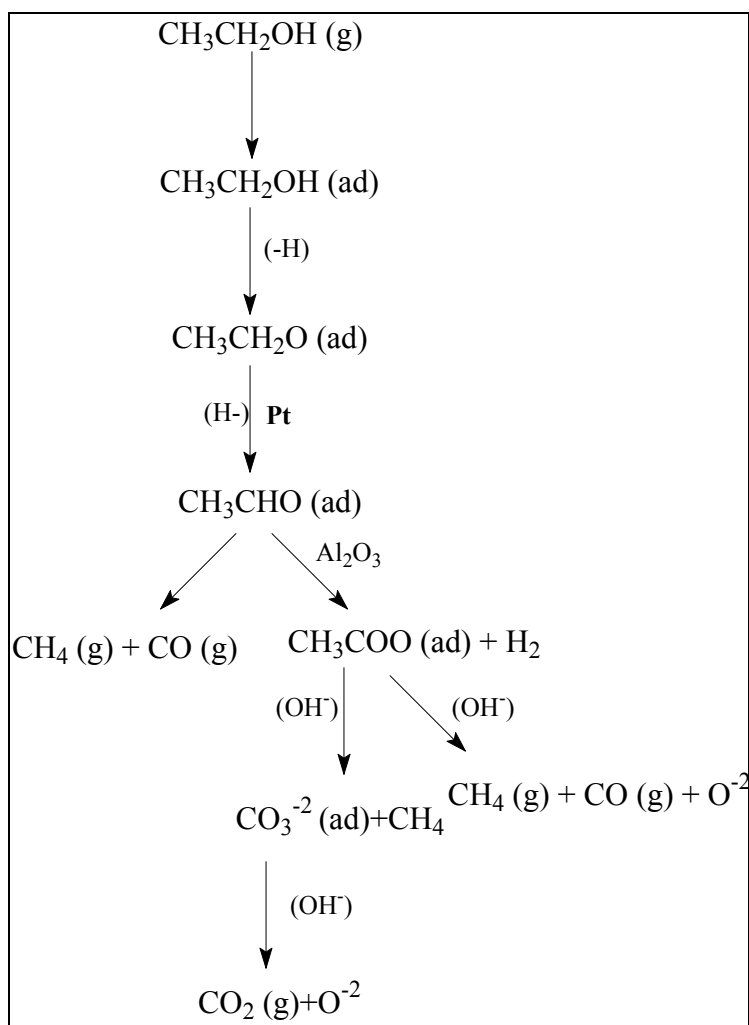


Figura 5.14 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador PtAl.

No catalisador PtAl o etanol se adsorve dissociativamente, produzindo espécies etóxi que são adicionalmente desidrogenadas, com a formação de aldeído acético. O aldeído acético recebe uma hidroxila da alumina, formando acetato e hidrogênio que se decompõe em metano e CO, ou o acetato recebe a hidroxila e se decompõe em metano e carbonato, produzindo CO₂. De outra forma, o aldeído acético decompõe em metano e CO.

5.4.2 – Catalisador PtZr

A Figura 5.15 apresenta os espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas para o catalisador PtZr. A adsorção de etanol a temperatura ambiente produziu bandas em 2974, 2932, 2900, 2879, 2052, 1910, 1640, 1550, 1450, 1400, 1375, 1266, 1141, 1085 e 1047 cm^{-1} .

Assim como o catalisador PtAl, o etanol adsorve molecularmente em duas formas sobre o catalisador PtZr: através do grupo OH do suporte com a formação da ligação ponte de hidrogênio, onde o OH da alumina aparece de forma negativa (banda 3648 cm^{-1}), e através do par de elétrons livres do oxigênio nos sítios do suporte. As bandas mais intensas do etanol são atribuídas em 2974 cm^{-1} (estiramento assimétrico do CH_3 ($\nu_a \text{CH}_3$)), 2932 cm^{-1} (estiramento assimétrico do CH_2 : ($\nu_a \text{CH}_2$)), 2900 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_2 : ($\nu_s \text{CH}_2$)) e 2879 cm^{-1} (estiramento simétrico do CH_3 : ($\nu_s \text{CH}_3$)). À medida que a temperatura aumenta, estas bandas perdem intensidade e após 200 °C diminuem drasticamente, não se observando em 350 °C.

A banda 1266 cm^{-1} sugere a deformação angular da ligação OH do etanol: (δOH), adsorvido nos sítios da zircônia $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—H} \cdots \text{Zr}$. À medida que a temperatura aumenta, há diminuição na intensidade desta banda até 100 °C, quando praticamente não é mais visível.

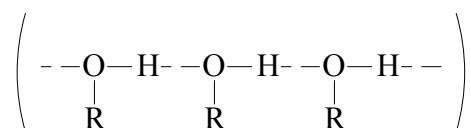
As bandas observadas entre 2052 e 1910 cm^{-1} são atribuídas à adsorção de CO sobre as partículas da platina. Como visto no catalisador PtAl, podem-se dividir estas bandas em duas regiões distintas. A primeira região corresponde às bandas de adsorção entre 2090 e 1910 cm^{-1} , atribuído à adsorção de CO na forma linear. Nesta região, as bandas acima de 2052 cm^{-1} podem ser atribuídas ao CO adsorvido sobre partículas grandes de platina (MATTOS e NORONHA, 2005). A outra região corresponde às bandas entre 1910 e 1760 cm^{-1} , as quais são devidas a forma ponte ou multicoordenada da adsorção de CO na platina metálica. Neste trabalho, com o aumento da temperatura a intensidade da banda 2090 cm^{-1} diminui, enquanto que a banda 2052 cm^{-1} aumenta significativamente até 200 °C e após uma diminuição significativa até 350 °C. Já a banda 1760 cm^{-1} é observada até 200 °C.

Uma pequena banda em 1620 cm^{-1} corresponde à formação de água. Com o aumento da temperatura há uma diminuição na intensidade da banda até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando não é mais observada. Paralelamente, ocorreu o aparecimento das bandas em 1660 e 1760 cm^{-1} a partir de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A frequência de vibração a 1660 cm^{-1} , atribuída a espécies acetil ($\nu(\text{CO})$), foi observada em 1647 cm^{-1} em Pt(111) por LEE e seus colaboradores (2004). Com aumento da temperatura há uma redução da frequência de vibração. Segundo SILVA *et al.* (2006) a banda em 1760 cm^{-1} a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde a vibração $\nu(\text{CO})$ da configuração $\eta^1(\text{O})$ do acetaldeído. À medida que se eleva a temperatura, a banda diminui de intensidade, não sendo observada após $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ainda a temperatura ambiente, nota-se as bandas 1400 , 1085 e 1047 cm^{-1} que são atribuídas a espécies etóxi ligadas a superfície na forma bidentada (COLTHUP *et al.*, 1975). Com o aquecimento, houve uma diminuição na intensidade destas bandas até desaparecer completamente em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As bandas em 1550 , 1450 , 1357 e 1141 cm^{-1} referem-se à espécies acetato (COC) formadas com o oxigênio da rede cristalina, sendo favorecidas com o aumento da temperatura. Houve um gradual desaparecimento das bandas correspondentes às espécies acetato com aumento da temperatura, e a formação de bandas em 2360 e 2328 cm^{-1} , devido à formação de CO_2 . A $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, nota-se a desaparecimento da banda 1141 cm^{-1} e uma diminuição na intensidade da banda em 1357 cm^{-1} .

Observa-se uma pequena banda em 3014 cm^{-1} após $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, que refere-se a espécie CH_4 . As bandas em 3228 e 3135 cm^{-1} que aparecem após $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerem espécies hidroxilas ligadas intermolecularmente por pontes de hidrogênio adsorvidas na superfície. A banda em 3228 cm^{-1} pode ser atribuída ao etanol ligado intermolecularmente (COLTHUP *et al.*, 1975):



A banda em 3135 cm^{-1} é indicativo de espécies acetaldeído que adsorvem via ponte de hidrogênio (RACHMADY e VANNICE, 2002).

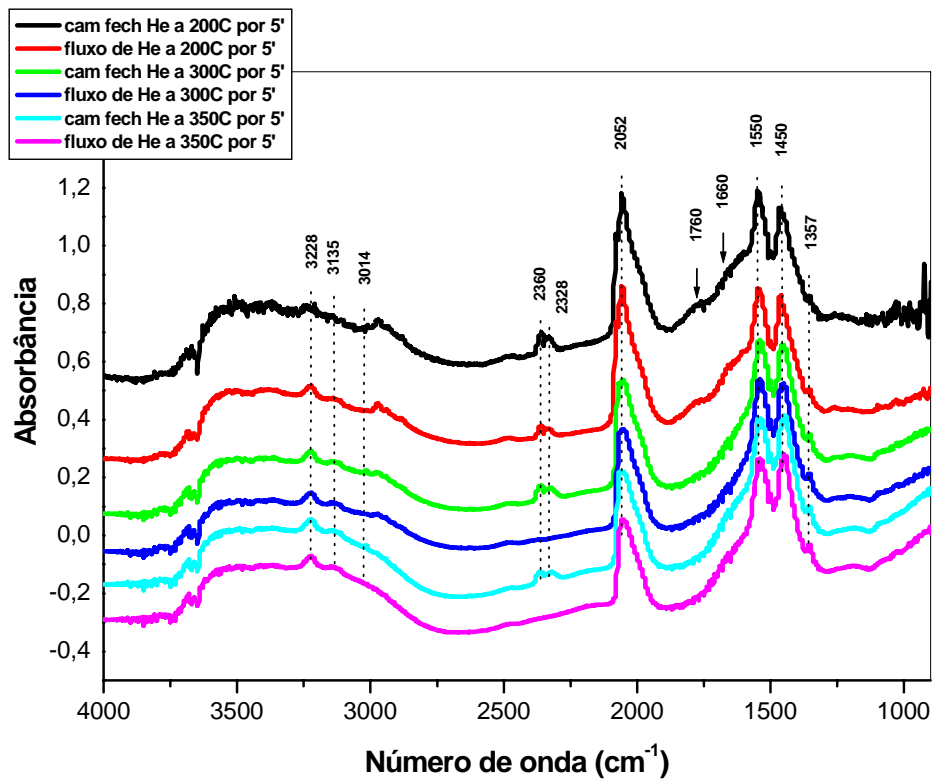
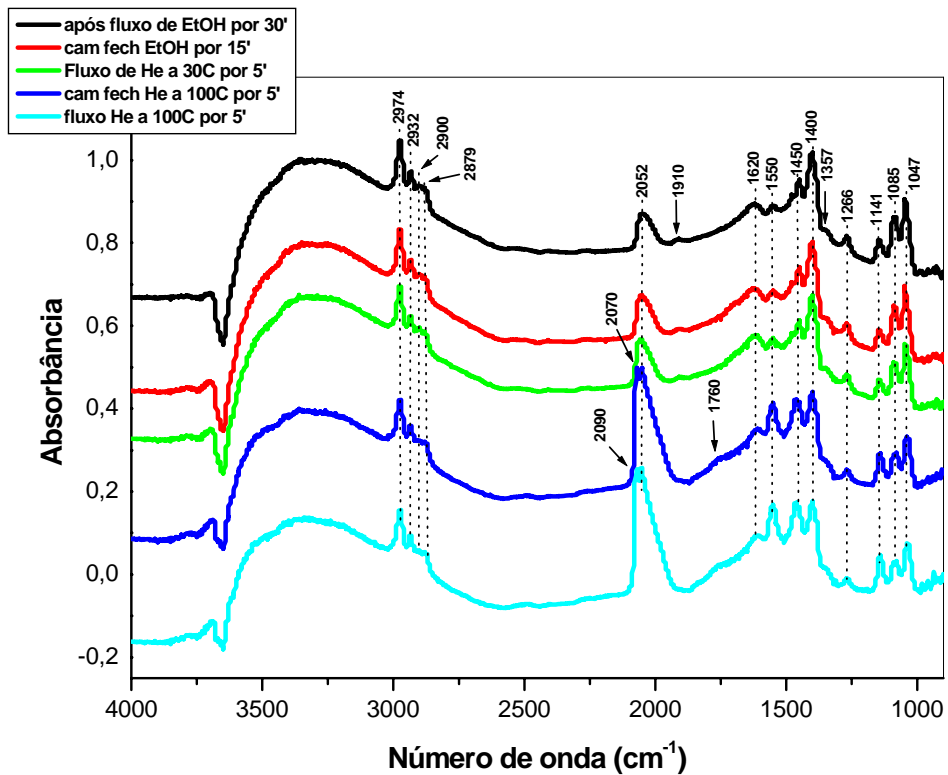


Figura 5.15 – Espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em PtZr reduzido.

Discussão

HUSSEIN e seus colaboradores (1991) propuseram que bandas abaixo de 1200 cm^{-1} seriam atribuídas a etóxidos ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{(\text{a})}^-$). As bandas por volta de 1120 cm^{-1} foram atribuídas a etóxidos coordenados aos cátions da superfície do suporte (etóxidos monodentados) e bandas por volta de 1070 cm^{-1} a etóxidos-ponte (bidentados) ligados a superfície adjacente de cátions de óxidos suportados (RASKÓ *et al.*, 2006). Baseado nessa proposição, os resultados desse trabalho sugerem que o etanol adsorve em duas formas moleculares sobre a superfície do catalisador PtZr: uma forma coordenada adsorvida sobre sítios ácidos de Lewis do suporte e uma forma ponte de hidrogênio ligado através do grupo OH do óxido suportado.

Os resultados deste trabalho mostram ainda que o etanol adsorve como espécies etóxi. Porém, uma parte desses etóxidos podem estar oxidando a espécies acetato, até mesmo à temperatura ambiente. MATTOS E NORONHA (2005) também observaram a formação de espécies etóxi, que foram oxidadas a acetato à temperatura ambiente em catalisador Pt/CeO₂. IDRIS *et al.* (1995) também observaram este efeito após a adsorção de acetaldeído a temperatura ambiente sobre a superfície de cério reduzido e paládio suportado em cério. A presença de espécies acetato no catalisador PtZr a temperatura ambiente, provavelmente, é devido a propriedade redox da zircônia.

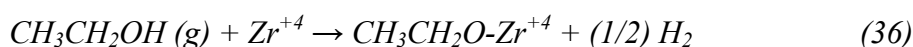
O aumento da temperatura leva ao completo desaparecimento das bandas correspondentes a espécies etóxi após $100\text{ }^\circ\text{C}$. A intensidade das bandas associadas a espécies acetato permanece inalterada. Estas bandas estavam presentes após $200\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, o consumo da espécie etóxi não foi seguido pela formação das espécies acetato. A análise de TPD para o catalisador PtZr mostrou que a formação de metano inicia-se em $100\text{ }^\circ\text{C}$, indicando que espécies etóxi provavelmente iniciariam sua decomposição nesta temperatura. Assim como no catalisador PtAl, a formação dos produtos CO, CH₄ e H₂ ocorreu a baixa temperatura, atribuído a decomposição de espécies etóxi.

Na literatura, a banda por volta de 1700 cm^{-1} é atribuída à formação de acetaldeído através da desidrogenação oxidativa de espécies etóxi após aquecimento das amostras (YEE *et al.*, 1999 e 2000). YEE e seus colaboradores propuseram que a espécie acetaldeído sofre decomposição a CH₄ e CO ou produz carbonatos, os quais são oxidados a CO₂. YEE

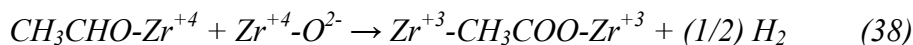
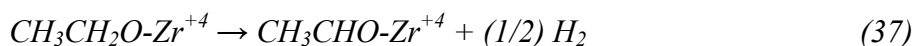
et al. (1999 e 2000) ainda propuseram que a formação de CH₄ e CO é proveniente do CH₃ transferido a superfície e formação de espécie CH₂O, o qual é decomposto em CO e H₂.

A decomposição de espécies carbonato pela adsorção do etanol, acetaldeído ou ácido acético, é complexa em distinguir uma espécie da outra pelo modelo vibracional na região de ligação C-O (BINET *et al.*, 1999). Entretanto, a banda em 3135 cm⁻¹ atribuída ao ácido acético é, provavelmente, responsável pela formação de CO₂ a 310 °C no catalisador PtZr e 330 °C para o suporte zircônia, como observado pela análise de TPD do etanol.

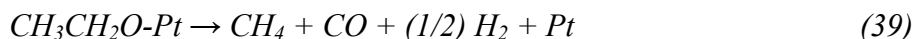
Baseado nestes resultados, propõe-se o seguinte mecanismo na reforma do etanol sobre o catalisador PtZr:



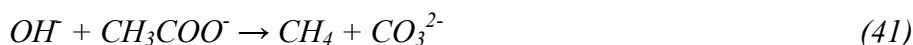
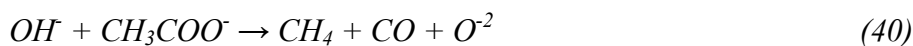
Uma fração de espécies etóxi desidrogena e reage imediatamente com oxigênio do suporte formando espécies acetato.



À temperatura ambiente, uma fração de espécies etóxi migra para as partículas da platina e se decompõem em CO, CH₄ e H₂.



À alta temperatura, espécies acetato, mais fortemente adsorvidas, podem se decompor em CH₄ e CO, e posterior oxidação.



Baseado nestes resultados propõe-se também o mecanismo da Figura 5.16:

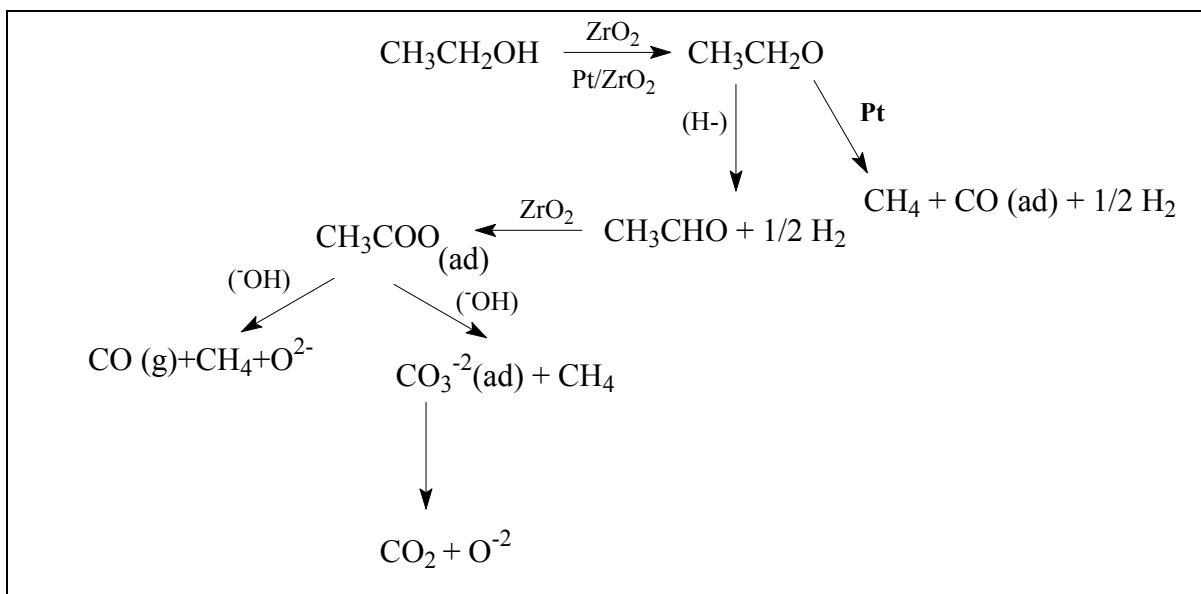


Figura 5.16 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador PtZr.

No catalisador PtZr o etanol se adsorve dissociativamente, produzindo espécies etóxi. Uma fração de espécies etóxi desidrogena e reage imediatamente com oxigênio do suporte formando espécies acetato. A temperatura ambiente, uma fração de espécies etóxi migra para as partículas da platina e se decompõem em CO, CH₄ e H₂. Uma outra fração de espécies etóxi pode se desidrogenar a acetaldeído, que a alta temperatura oxida-se a espécies acetato, mais fortemente adsorvidas, que ao receber uma hidroxila podem se decompor em CH₄ e CO, ou ainda se decompor em metano e carbonato, produzindo CO₂.

5.4.3 – Catalisador CuNb

A Figura 5.17 apresenta os espectros de DRIFTS obtidos a diferentes temperaturas para o catalisador CuNb.

A adsorção de etanol a temperatura ambiente produziu bandas em 2969, 2914, 2901, 2867, 1762, 1634, 1378, 1313, 1260, 1140, 1080, 1048 cm⁻¹.

Assim como o catalisador PtAl e PtZr, o etanol adsorve molecularmente em duas formas sobre o catalisador CuNb: através do grupo OH do suporte com a formação da ligação ponte de hidrogênio, onde o OH da nióbia aparece de forma negativa (banda 3610 cm^{-1}), e através do par de elétrons livres do oxigênio nos sítios do suporte. As bandas mais intensas do etanol são 2969 cm^{-1} , 2914 cm^{-1} , 2901 cm^{-1} e 2867 cm^{-1} . Após fluxo de hélio por 15 min., estas bandas perdem intensidade drasticamente e à medida que a temperatura é elevada, as bandas desaparecem em 100 °C.

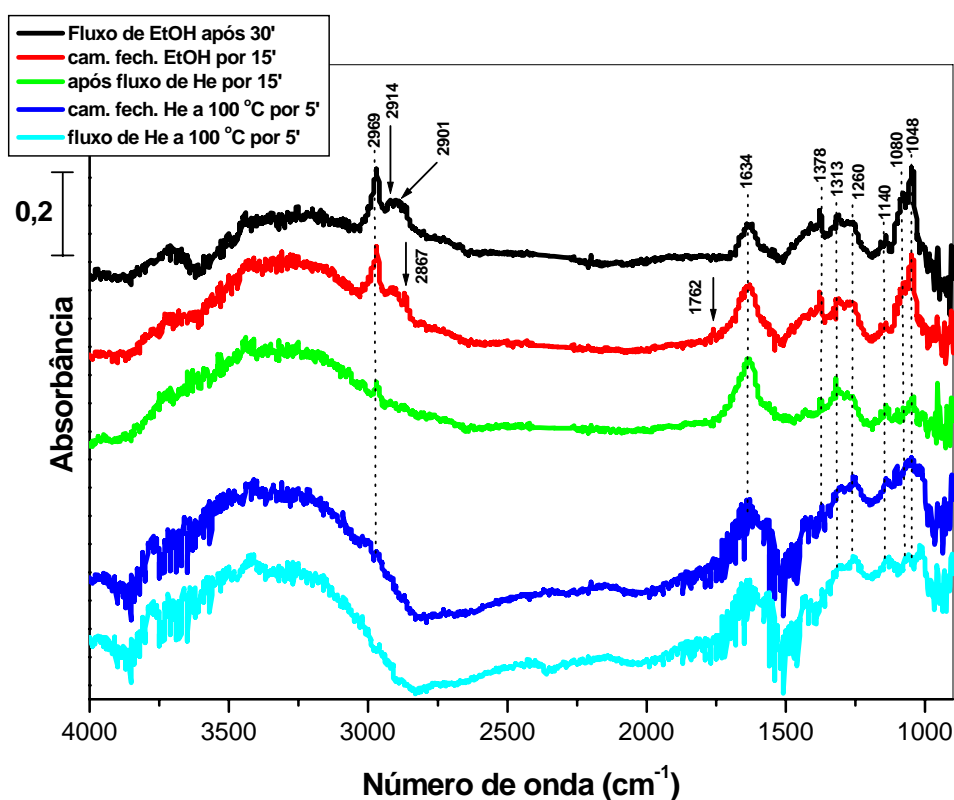
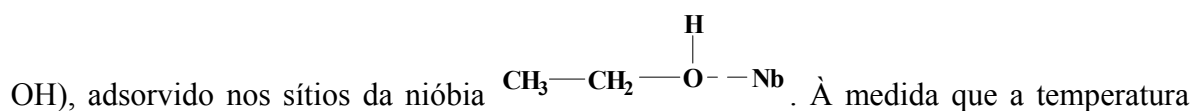


Figura 5.17 – Espectro de DRIFTS obtido a diferentes temperaturas após a adsorção de etanol em CuNb reduzido.

A banda em 1260 cm^{-1} sugere a deformação angular da ligação OH do etanol: (δ



aumenta, há diminuição na intensidade desta banda até 100 °C, quando praticamente não é mais visível.

Uma pequena banda em 1634 cm⁻¹ corresponde à presença de água. Com o aumento da temperatura, há aumento na intensidade desta banda até 100 °C. Uma pequena banda em 1378 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular do CH₃: (δ CH₃), que diminui à medida que a temperatura aumenta.

A pequena banda em 1762 cm⁻¹ sugere à deformação axial (δ C=O) do acetaldeído.

A banda em 1140 cm⁻¹ refere-se à espécie acetato (COC) formado com o oxigênio da rede cristalina, sendo favorecido com o aumento da temperatura.

Ainda a temperatura ambiente notam-se as bandas em 1313, 1080 e 1048 cm⁻¹ que são atribuídas a espécies etóxi ligadas a superfície na forma bidentada. Com o aquecimento, houve uma diminuição na intensidade destas bandas. De acordo com a literatura, a adsorção de etanol na superfície de óxidos metálicos é dissociativa, com a quebra da ligação O-H levando a formação de espécies etóxi superficiais (MAVRIKAKIS e BARTEAU, 1998).

Discussão

Os resultados deste trabalho mostram que o etanol adsorve como espécies etóxi. Uma parte desses etóxidos oxidou a espécie acetato à temperatura ambiente. A presença de espécies acetato no catalisador CuNb à temperatura ambiente, provavelmente, é devido a propriedade redox da nióbia.

O aumento da temperatura leva a diminuição na intensidade das bandas correspondentes a espécies etóxi, enquanto que a espécie acetato aumentam. As análises de TPD revelaram que a formação de metano inicia-se em 200 °C, indicando que as espécies etóxi adsorvidas provavelmente decompõem-se nesta temperatura. Vários autores observaram o aparecimento de CO, CH₄ e H₂ à baixa temperatura durante análise de TPD de etanol, os quais atribuíram à decomposição de espécies etóxi. Neste trabalho, observa-se na análise de TPD a decomposição do etanol a 170 °C e acima de 345 °C, tanto para o catalisador CuNb quanto para o suporte nióbia.

As bandas em aproximadamente de 1700 cm⁻¹ sugerem a formação de acetaldeído através da desidrogenação oxidativa de espécies etóxi. A evidência da formação de

acetaldeído foi observado por análise de TPD de etanol para o catalisador CuNb (a 200 °C) e no suporte nióbia em 135 e 350 °C. YEE *et al.* (1999 e 2000) propuseram que a espécie acetaldeído pode se decompor em CH₄ e CO ou produzir carbonatos, que podem se oxidar e formar CO₂.

Baseado nestes resultados propõe-se o mecanismo da Figura 5.18:

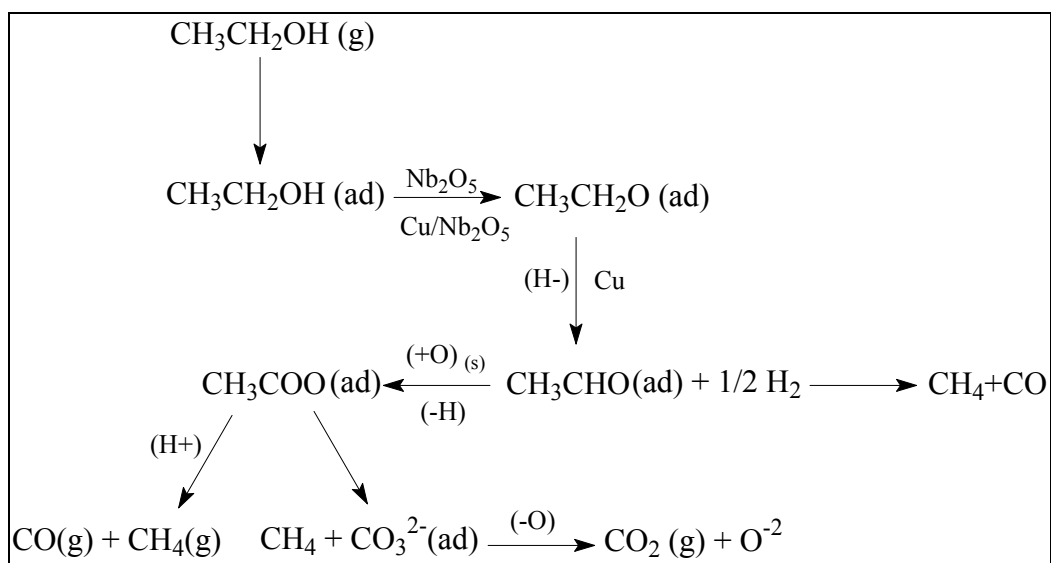


Figura 5.18 – Mecanismo proposto para a reação de reforma do etanol na superfície do catalisador CuNb.

No catalisador a base de cobre, o etanol se adsorve dissociativamente produzindo espécies etóxi, que migram para as partículas do cobre que as desidrogenam a acetaldeído. Parte deste acetaldeído que se decompõe em metano, CO e hidrogênio. Uma fração ao receber a hidroxila da superfície reage imediatamente formando espécies acetato, que podem ser decompostas, formando metano e CO, ou ainda se decompor em metano e carbonato, produzindo CO₂.

CAPÍTULO – 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Conclusões

A análise de DRX mostrou a boa cristalinidade dos suportes ZrO_2 e Nb_2O_5 . Em função da temperatura que esses suportes foram calcinados ($550\text{ }^\circ\text{C}$), era esperado que a ZrO_2 apresentasse a fase monoclinica e a nióbia, segundo a literatura estudada, a fase T ou TT.

A análise TPR para o catalisador de NiAl mostrou a formação preferencial do $NiAl_2O_4$ e pequena formação de NiO, provavelmente decorrente da elevada área superficial, segundo análise de BET. O valor encontrado de área metálica para o catalisador CuNb foi satisfatório ($14,96\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) e obtido em poucas horas de tratamento, em acordo com a literatura apresentada.

A análise de TPD revelou que os catalisadores com suporte alumina favoreceram a formação principalmente de eteno em função de sua acidez, diferentemente do suporte ZrO_2 por possuir sítios ácidos e básicos. Observa-se ainda que o suporte Nb_2O_5 apresentou considerável formação de eteno, provavelmente por a nióbia apresentar mais sítios ácidos que básicos, em função da temperatura de calcinação empregada neste trabalho. Com relação aos produtos oxigenados, os catalisadores suportados em ZrO_2 e Nb_2O_5 apresentaram menor formação, principalmente o suporte Nb_2O_5 com relação a formação de CO.

A análise de TPSR revelou que a dessorção de água foi elevada tanto nos catalisadores PtAl e PtZr quanto seus respectivos suportes, possivelmente esteja associado à liberação de hidroxilas por parte da alumina e a baixa formação de hidrocarbonetos no catalisador PtZr e suporte ZrO_2 . Com relação aos produtos oxigenados, o CO_2 foi

significativo em quase todos os catalisadores, sendo menos significativo na ZrO_2 . O aldeído acético teve sua formação mais acentuada no catalisador à base de cobre e no suporte Nb_2O_5 , embora esse mesmo sistema tenha sido pouco seletivo a formação de CO.

O desempenho dos catalisadores quanto a produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol seguiu a ordem $CuNb > PtZr > PtAl > NiZr > NiAl$. Os catalisadores suportados em alumina apresentaram considerável formação de eteno, em função da acidez da alumina. Estes comprovaram a característica do cobre em decompor o aldeído acético em metano e CO, notou-se ainda a pouca formação de CO pela nióbia.

Na oxidação parcial do etanol o desempenho dos catalisadores seguiu a mesma ordem $CuNb > PtZr > PtAl > NiZr > NiAl$, tendo a influência do suporte alumina na formação mais acentuada do eteno nos catalisadores de níquel e platina. Os produtos oxigenados foram muito mais acentuados em função do tipo de reação empregada, embora menos acentuado no catalisador $CuNb$ em função da característica do suporte Nb_2O_5 em formar CO.

As análises de DRIFTS mostraram que tanto sobre a platina quanto o cobre, o etanol se desidrogena a aldeído acético, decompondo-se posteriormente. Com a elevação da temperatura, o aldeído acético se oxida a acetato, que se decompõe em metano e CO e/ou metano e carbonato, produzindo CO_2 .

6.2 – Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Um estudo mais detalhado sobre o suporte nióbia, buscando entender a influência do efeito SMSI no sistema estudado.
- ✓ Um estudo mais detalhado sobre a termodinâmica da reação, em função das várias reações que ocorrem paralelamente, buscando faixas de temperatura mais prováveis em que aconteçam.
- ✓ Um estudo maior sobre a oxidação parcial, uma vez que ainda há poucos estudos, empregando diferentes metais e suportes, variando-se a razão oxigênio/etanol, tentando compreender a influência destes na reação, a melhor faixa de temperatura e razão em função do melhor rendimento a hidrogênio e minimização de CO, CO_2 , etano e eteno.

CAPÍTULO – 7

Referências Bibliográficas

- ACCHAR, W. 2000. “**Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**”. EDUFRN, p.103-109.
- ANDRADE, L. M. e ASSAF, E. M., 2006. “Efeito do teor metálico em catalisadores de Rh/CeO₂ na Reação de Reforma a Vapor de Etanol. **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise**.”
- ARANDA, D. A. G. 1995. “**Influência da Interação Pt-Sn e do Estado SMSI na Superfície Metálica de Catalisadores de Platina Suportados**”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ARANDA, Donato A. G. e SCHMAL, Martin, 1997. “Ligand and Geometric Effects on Pt/Nb₂O₅ and Pt–Sn/Nb₂O₅Catalysts”. **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 398-405.
- AUPRÊTRE, Fabien; DESCORME, Claude e DUPREZ, Daniel, 2002. “Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts”. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 263-267.
- BATISTA, M. S. et al, 2003. “Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de cobalto suportado em Al₂O₃, SiO₂ e MgO”. **12º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, v.1, p. 616-620.

- BELLIDO, J. D. A. & ASSAF, E. M., 2005. "Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel suportados em espécies de ZrO_2 ". **12º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, p. 1-6.
- BERGAMASCHI, V. S.; CARVALHO, F. M. S.; BUSTILLOS, J. O. W. V., 2006. "Síntese e Caracterização de Catalisadores de Cu/Ni suportados em ZrO_2 , ZrO_2/Al_2O_3 e ZrO_2/Y_2O_3 , para a reforma a vapor do etanol". **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise**.
- BEUTEL, T. *et al.*, 1996. "Redox Chemistry of Cu/ZSM-5". **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 845-851.
- BINET, C.; DATURI, M. e LAVALLEY, Jean-Claude, 1999. "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states". **Catalysis Today**, v. 50, p. 207-225.
- BISCHOFF, H.; JAEGER, N. I.; SCHULZ-EKLOFF, G. e KUBELKOVA, L., 1993. "Interaction of CO with platinum species in zeolites. Evidence for platinum carbonyls in partially reduced zeolite PtNaX". **Journal of Molecular Catalysis**, v. 80, p. 95-103.
- BITTER, J.H.; SESHAN, K. e LERCHER, J.A., 1997. "The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO_2/CH_4 Reforming". **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 279-286.
- BORER, A.L.; BRÖNNIMANN, C. e PRINS, R., 1994. " ZrO_2 -Promoted Rh/ SiO_2 Catalysts in CO Hydrogenation and Temperature-Programmed Reduction". **Journal of Catalysis**, v. 145, p. 516-525.
- BREEN, J. P.; BURCH, R. e COLEMAN, H. M., 2002. "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications". **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 65-74.

- CAI, Shuhui e SOHLBERG, Karl, 2003. "Adsorption of alcohols on γ -alumina (1 1 0 C)". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 193, p. 157-164.
- CARVALHO, M. C. N. A., 1996. "**Caracterização de Catalisadores de Cobre Suportados em Zeólita ZSM-5**". Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- CAVALLARO, S. e FRENI, S., 1996. "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 465-469.
- CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; FRENI, S.; MONDELLO, N. e FRUSTERI, F., 2003. "Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC". **Applied Catalysis A: General**, v. 249, p. 119-128.
- CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A. e FRENI, S., 2003. "Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst". **Journal of Power Sources**, v. 123, p. 10-16.
- CAVALLARO, S.; MONDELLO, N. e FRENI, S., 2001. "Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell". **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 198-204.
- CESAR, D. V., 1995. "**Estudo de Catalisadores Cu-Co/SiO₂ aplicados na Reação de Desidrogenação do Cicloexanol**". Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- CHEN, B. S. e FALCONER, J. L., 1993. "Alcohol Decomposition by Reverse Spillover". **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 214-226.

- COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E., 1975. "Introduction to infrared and Raman Spectroscopy". 2^o ed., Academic Press. Inc., p.1-523.
- COMAS, J.; MARIÑO F.; LABORDE, M. e AMADEO, N., 2004. "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst". **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 61-68.
- CORDI, E. M. & FALCONER, J. L., 1996. "Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts". **Journal of Catalysis**, v.162, p. 104-117.
- DALL'AGNOL, C.; GERVASINI, A.; MORAZZONI, F.; PINNA, F.; STRUKUL, G. e ZANDERIGHI, L., 1985. "Hydrogenation of Carbon Monoxide: Evidence of a Strong Metal-Support Interaction in Rh/ZrO₂ Catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 96, p. 106-114.
- DAMYANOVA. S. e BUENO, J. M. C., 2003. "Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts". **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 135-150.
- DANG, Z.; ANDERSON, B.G.; AMENOMIYA, Y. e MORROW, B.A., 1995. "Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption and X-ray Diffraction". **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, N^o 39, p. 14437-14443.
- DATKA, J.; TUREK, A. M.; JEHNG, J. M. e WACHS, I.E., 1992. "Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts- An Infrared-Spectroscopy Investigation". **Journal of Catalysis**, v. 135(1), pp. 186-199.
- DIAGNE, C.; IDRIS, H. e KIENNEMANN, A., 2002. "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts". **Catalysis Communications**, v. 3, p. 565-571.

- DÖMÖK, M. RASKÓ, J.; TÓTH, M., 2006. “Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts”. **Catalysis Today**, v116, p. 367-376.
- FATSIKOSTAS, A. N.; KONNDARIDES, D. I. e VERYKIOS, X. E., 2002. “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145-155.
- FINOCCHIO, E.; DATURI, M.; BINET, C.; LAVALLEY, J. C. e BLANCHARD, G., 1999. “Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solution samples: a FT-IR study”. **Catalysis Today**, v. 52, p. 53-63.
- FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R. e GEANA, D., 2000. “A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 31-45.
- FOGER, K. e ANDERSON, J.R., 1979. “Temperature Programmed Desorption of Carbon Monoxide Adsorbed on Supported Platinum Catalysts”. **Applications of Surface Science**, v. 2, p. 335-351.
- FONSECA, R. G., 2004. “Mercado Mundial de Álcool e Flex Fuel”. **3º Encontro de Graduandos – USP**, Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, julho de 2004.
- FRANCIO, E., 1999. “**Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X**”. Tese de Mestrado. Poli/USP, São Paulo, Brasil.
- FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L. e FRUSTERI, F., 2003. “Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts”. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 259-268.

- GARCÍA, E. Y. e LABORDE, M. A., 1991. “Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 16, p. 307-312.
- GATES, S. M.; RUSSELL JR., J. N. e YATES JR., J. T., 1986. “Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111)”. **Surface Science**, v. 171, p. 111-134.
- GOLAY, S.; DOEPPER, R. e RENKEN, A., 1998. “In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over γ -alumina under dynamic conditions”. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, p. 97-106.
- GOMES, L. B. & ASSAF, E. M., 2005. “Catalisadores de Rutênio suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para Reação de Reforma a Vapor de Etanol”. **13 ° Congresso Brasileiro de Catálise**.
- GOULA, M. A.; KONTOU, S. K. e TSIKARAS, P. E., 2004. “Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ - Al_2O_3 catalyst”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 135-144.
- GURSAHANI, K. I.; ALCALÁ, R.; CORTRIGHT, R. D. e DUMESIC, J. A., 2001. “Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt”. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 369-392.
- HAIR, M.L. “Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry”. Marcel Dekker Inc., New York, 1967.
- HALLER, G. L. & RESASCO, D. E. 1989. “Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reductible Oxides”. **Advances in Catalysis**, v. 36.

- HIERL, R.; KNÖZINGER, H. e URBACH, H-P., 1981. "Surface properties and reduction behavior of calcined CuO/Al₂O₃ and CuO-NiO/Al₂O₃ catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 69, p. 475-486.
- HERMAN, R. G. & KUNSFORD, J. H., 1975. "Redox Behavior of Transition Metal Inos in Zeolites. 1. Study of the Reversibility of the Hydrogen Reduction of Copper Y Zeolites". **Journal of Physical Chemistry**, v.19, p. 2388-2394.
- HOFFER, T., GUCZI, L. 1991. "Promoter effect of nióbia on Pt/Al₂O₃ catalysts. Part I. Methanol-deuterium exchange on samples containing 5%Nb₂O₅". **Journal of Molecular Catalysis**, n.70, p. 85-98.
- HORVÁTH, A.; BECK, A.; KOPPÁNY, Zs.; SÁRKÁNY, A. e GUCZI, L., 2002. "Sol-derived Pd/SiO₂ catalyst: characterization and activity in benzene hydrogenation". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 295-302.
- HU, Z.; WAKASUI, T.; MAEDA, A.; KUNIMORI, K. e UCHIJIMA, T., 1991. "A comparison of niobia- and vanadia-promoted Rh catalysts: The behaviors of RhMO₄ (M = Nb, V) on SiO₂ during calcination and reduction treatments". **Journal of Catalysis**, v. 127, p. 276-286.
- IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMANN, J. P.; KIENNEMANN, A. e BARTEAU, M. A., 1995. "Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-Supported Catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 155, p. 219-237.
- IOANNIDES, Theophilos, 2001. "Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications". **Journal of Power Sources**, 92, p.17-25.

- JACKSON, S.D.; GLANVILLE, B.M.; WILLIS, J.; MCLELLAN, G.D.; WEBB, G.; MOYES, R.B.; SIMPSON, S.; WELLS, P.B. e WHYMAN, R., 1993. "Supported Metal Catalysts: Preparation, Characterisation and Function. II. Carbon Monoxide and Dioxygen Adsorption on Platinum Catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 139, p. 207-220.
- JEHNG, J-M. e WACHS, I. E., 1990. "The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts". **Catalysis Today**, v. 8, pp. 37-55.
- JIANG, X., ZHOU, R., PAN, P. et al., 1997, "Effect of the addition of La_2O_3 on TPR and TPD of $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts", **Applied catalysis A: General**, v. 150, pp. 131-141.
- KO, E. I, WEISSMAN. 1990. "Structures of Niobium Pentoxide and their Implications on Chemical Behavior". **Catalysis Today**, n.8, p. 27-36.
- LABALME, V., BÉGUIN, B. GAILLARD, F. e PRIMET, M., 2000. "Characterization and Acid Properties of some Modified Combustion Catalysts: Pt/alumina with Barium and Pt/zirconia with Yttrium". **Applied Catalysis A:General**, v. 192, pp. 307-316.
- LEE, A. F. *et al.*, 2004. "A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over $\text{Pt}\{111\}$ ". **Surface Science**, v. 548, p. 200-208.
- LIESKE, H.; LIETZ, G.; SPINDLER, H. e VÖLTER, J., 1983. "Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts : I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum". **Journal of Catalysis**, v. 81, p. 8-16.
- LLORCA, Jordi et al., 2003. "In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol". **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p. 261-269.

- LLORCA, Jordi et al., 2004. "Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol". **Journal of Catalysis**, v. 222, p. 470-480.
- LOPES, I. S.; GARCIA, T. V. e PASSOS, F. B., 2003. "Efeito da adição de In sobre catalisadores Pt/Nb₂O₅". **12º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, v.1, p. 381-386.
- MAIA, T. A.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M., 2005. "Catalisadores de Cu/Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol". **13º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, p.1-6.
- MACHOKI, A., 1991. "Formation of Carbonaceous Deposit and its Effect on Carbon Monoxide Hydrogenation on Iron-based Catalysts". **Appl. Catal.**, v.70, p.237-252.
- MARIÑO, F. J.; CERRELLA, E. G.; DUHALDE, S.; JOBBAGY, M. e LABORDE, M. A., 1998. "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p. 1095-1101.
- MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G. e LABORDE, M., 2001. "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni". **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 665-668.
- McCABE, R W. & MITCHELL, P. J., 1984. "Reactions of Ethanol and Acetaldehyde over Noble Metals and Metal Oxide Catalysts". **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v.23, p. 196-202.
- MATTOS, L. V. & NORONHA, F. B. 2005. "Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effects of the reaction conditions and reaction mechanism". **Journal of Catalysis**, v.233, 453-463.

- MATTOS, L. V. & NORONHA, F. B. 2005. "Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts". **Journal of Catalysis**, v.145, 10-15.
- MAURER, S. M., KO, E. I. 1992. "Structural and Acidic Characterization Of Niobia Aerogels". **Journal of Catalysis**, n.135, p. 125 –134.
- MAVRIKAKIS, M. e BARTEAU, M. A., 1998. "Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 131, p. 135-147.
- MELLO, L. F.; NORONHA, F. B. e SCHMAL, M., 2003. "NO reduction with ethanol on Pd–Mo/Al₂O₃ catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 220, p. 358-371.
- MENACHERRY, P. V. e HALLER, G. L., 1998. "Electronic effects and effects of particle morphology in n-hexane conversion over zeolite-supported platinum catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 177, p. 175-188.
- MENDES, F. M. T., 2000. "**Hidrogenação do CO em catalisadores cobalto/nióbia/alumina**", Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MERCERA, P.D.L.; VAN OMMEN, J.G.; DOESBURG, E.B.M.; BURGGRAAF, A.J. e ROSS, J.R.H., 1990. "Zirconia as a Support for Catalysts - Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Air". **Applied Catalysis**, v. 57, p. 127-148.
- MONTOYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, P. e MONZÓN, A., 2000. "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂–CeO₂ catalysts prepared by sol–gel". **Catalysis Today**, v. 63, p. 71-85.

- MORALES, A. e RAMÍREZ DE AGUDELO, M. M., 1986. “Promoter role of octahedral Co (and Ni) in modified Co(Ni)Mo-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization reactions”. **Applied Catalysis**, v. 23, p. 23-34.
- NACCACHE, C. M.; TAARIT, Y. B., 1971. “Oxidizing and Acidic Properties of Copper-exchange Y Zeolite”. **Journal of Catalysis**, v.22, p. 171-181.
- NAKANO, Y.; IIZUKA, T.; HATTORI, H. e TANABE, K., 1979. “Surface Properties of Zirconium Oxide and Its Catalytic Activity for Isomerization of 1-Butene”. **Journal of Catalysis**, v. 57, p.1-10.
- NISHIGUCHI, T. *et al.*, 2005. “Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone”. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 273-277.
- NORONHA, F. B.; DURÃO, M. C.; BATISTA, M. S. e APPEL, L. G., 2003. “The role of Ni on the performance of automotive catalysts: evaluating the ethanol oxidation reaction”. **Catalysis Today**, v. 85, p. 13-21.
- NOWAK, I. e ZIOLEK, M. 1999. “Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis”. **Chemical Review**, n.99, p.3603-3624.
- NUNES, M. H. O., 2002. “**Síntese de metilaminas a partir de CH₃OH e NH₃ utilizando a zeólita HZSM-5 modificada com cobre**”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PAULIS, M. *et al.*, 1999. “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone”. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, p. 411-420.

- PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T. e BUNYAKIAT, K., 2002. “Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis”. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 221-233.
- PERI, J.B., 1968. “Infrared Spectroscopy in Catalytic Research” em “Catalysis Science and Technology”, **J. R. Anderson e M. Boudart**, v. 5, Cap. 3.
- PESSOA, R. C. 2005. “**Estabilização da Zircônia em Matriz de Sílica Amorfa**”. Dissertação de Mestrado, UFRGN, Natal, Brasil.
- RACHMADY, W. e VANNICE, M. A., 2002. “Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study”. **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 317-330.
- RASKÓ, J.; DÖMÖK, M.; BAÁN, K.; ERDŐHELYI, A., 2006. “ FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol-water with oxide-supported platinum catalysts”. **Applied Catalysis A: General**, v.299, p. 202-211.
- RECHE, T. V.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M. 2003. “Reforma a Vapor de Etanol utilizando Catalisadores de Níquel/Cobalto Suportados em γ -Alumina. **12º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, p. 627-631.
- REZTSOVA, T.; CHANG, C. H.; KORESH, J. e IDRIS, H., 1999. “Dark and Photoreactions of Ethanol and Acetaldehyde over TiO₂/Carbon Molecular Sieve Fibers”. **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 223-235.
- RIBEIRO, N. F. P., 2004. “**Síntese de Metilaminas a partir de Metanol e Amônia**”. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- RIZZO, R. C. P. *et al.*, 2005. “Estudo de Catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor do etanol. **13º Congresso Brasileiro de Catálise – Anais**, p. 1-6.

- RIZZO, R. C. P. & MACHADO, N. R. C. F., 2004. “Catalisadores Cu/Nb₂O₅ na reforma de etanol: influência do teor de cobre e do método de preparação dos catalisadores. **XV COBEQ**.”
- SALGUEIRO, C. C., 1999. “**Oxidação de Propano e Metanol sobre Zeólita HZSM-5 Modificada com Metais**”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SCHEITHAUER, M., CHEUNG, T.K., JENTOFT, R.E., GRASSELLI, R.K., GATES, B.C. e KNÖZINGER, H., 1998. “Characterization of WO_x/ZrO₂ by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysts”. **Journal of Catalysis**, v. 180, pp.1-13.
- SECRETARIA DE COMERCIO EXTERIOR – 2005, retirado do site: <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/secex>
- SHENG, P. Y.; BOWMAKER, G. A. e IDRIS, H., 2004. “The Reactions of Ethanol over Au/CeO₂”. **Applied Catalysis A: General**, v. 261, p. 171-181.
- SHENG, P. Y.; YEE, A.; BOWMAKER, G. A. e IDRIS, H., 2002. “H₂ Production from Ethanol over Rh–Pt/CeO₂ Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon–Carbon Bond”. **Journal of Catalysis**, v. 208, p. 393-403.
- SILVA, A. M. *et al.*, 2006. “Efeito da natureza do metal no mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol em presença de catalisadores de Pt e Rh suportados em CeO₂”. **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise**.
- SOARES, R. R., 1997 “**Estudo do efeito promotor do óxido de nióbio ao catalisador Pt/Al₂O₃ em reações com hidrocarbonetos**”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

- SOUZA, M. M. V. M., 2001 “**Reforma do Metano com CO₂ em Catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃**”. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SOUZA, M. M. V. M.; CLAVÉ, L.; DUBOIS, V.; PEREZ, C. A.C. e SCHMAL, M., 2004. “Activation of Supported Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane”. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 133-139.
- SUN, J. et al, 2004. “Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, p.1075-1081.
- TAKEZAWA, N.e IWASA, N., 1997, “Steam reforming and dehydrogenation of methanol: difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals”. **Catalysis Today**, v. 36, p. 45-56.
- TANABE, K. 1990. “Application of Niobium oxides as Catalysts”. **Catalysis Today**, n.8, p.1-11.
- TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., GARTEN, R. L. 1978. “Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂”. **Journal of the American Chemical Society**, n.100, p. 170 – 175.
- TSIAKARAS, P. e DEMIN, A., 2001. “Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol”. **Journal of Power Sources**, v. 102, p. 210-217.
- UCHIJIMA, T., 1996. “SMSI Effect in some educible oxides including Niobia”. **Catalysis Today**, n.28, p. 105-117.
- VAIDYA, P. D. e RODRIGUES, A. E., 2005, “Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells”. **Chemical Engineering Journal**, *In Press*.

- VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P. e DHINGRA, S. C. “Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, p. 13-18.
- WANG, S. e LU, G. Q., 1998. “Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor”. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, p. 271-280.
- WHEELER, C.; JHALANI, A.; KLEIN, E. J.; TUMMALA, S.; SCHMIDT, L. D., 2004. “The water–gas-shift reaction at short contact times”. **Journal of Catalysis**, v. 223, p. 191-199
- XIAOYUAN, J.; LIPING L.; YINGXU C. e XIAOMING Z., 2003. “Effects of CuO/CeO₂ and CuO/-Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, p. 193-205.
- YAMAGUCHI, T., 1994. “Application of ZrO₂ as a Catalyst and a Catalyst Support”, **Catalysis Today**, v. 20, p. 199-218.
- YAO, H.C.; SIEG, M. e PLUMMER JR., H.K., 1979. “Surface Interactions in the Pt/ γ -Al₂O₃ System”. **Journal of Catalysis**, v. 59, p. 365-374.
- YEE, A.; MORRISON, S. J. e IDRIS, H., 1999. “A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR”. **Journal of Catalysis**, v.186, p. 279-295.
- YEE, A.; MORRISON, S. J. e IDRIS, H., 2000. “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, p. 30-45.

YEE, A.; MORRISON, S. J. e IDRIS, H., 2000. "The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂". **Catalysis Today**, v. 63, p. 327-335.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y. e SHEN, W., 2006. "Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts". **Catalysis Communications**, v. 7, p. 367-372.

ZHANG, X. R.; SHI, P.; ZHAO, J.; ZHAO, M. e LIU, C., 2003. "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of methanol on Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts". **Fuel Processing Technology**, v. 83, p. 183-192.