



**COPPE/UFRJ**

**OXIDAÇÃO PARCIAL DO ETANOL EM MONOLITO COM CATALISADORES  
DE COBRE E COBALTO**

Clarissa Perdomo Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira  
da Silva

Rio de Janeiro

Março de 2009

OXIDAÇÃO PARCIAL DO ETANOL EM MONOLITO COM CATALISADORES  
DE COBRE E COBALTO

Clarissa Perdomo Rodrigues

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

---

Prof. José Maria Correia Bueno, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Rosenir Rita de Cássia Moreira da Silva , D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc.

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2009

Rodrigues, Clarissa Perdomo

Oxidação Parcial do Etanol em Monolito com Catalisadores de Cobre e Cobalto/ Clarissa Perdomo Rodrigues. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 140-146.

1. Oxidação Parcial do Etanol. 2. Catalisadores metais transição. 3. Reator Monolítico. I. Schmal, Martin *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais Walmir e Olga  
e minhas irmãs Fabiana e Marcela,  
pois mesmo à distância estiveram muito  
presente, dando todo o apoio e incentivo  
para a realização deste trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos vão àqueles que me deram os suportes necessários para que esta tese fosse realizada.

Aos meus pais, Walmir e Olga, e as minhas irmãs, Fabiana e Marcela, por todo o apoio e incentivo nas minhas escolhas.

Aos meus orientadores Martin Schmal e Victor Teixeira da Silva, agradeço pela oportunidade de integrar a equipe do Nucat, e as suas valiosas sugestões e discussões que contribuíram para o desenrolar desta tese.

Ao Luiz Fernando pelo carinho, apoio e incentivo, mas principalmente por estar presente em todos os momentos com muita paciência.

À equipe técnica do NUCAT: Ayr, Macarrão, Dora, Marta, Antônio Roberto, Carlos André, Sônia, Ricardo, Débora.

Aos Professores Marla Lansarin (DEQUI/UFRGS) e Argimiro Secchi (PEQ/COPPE/UFRJ) pelo apoio e incentivo para concluir mais esta etapa.

Ao Prof. Paulo Ernani Bauer pela confiança depositada desde a graduação, e também pelo apoio e incentivo na obtenção do título de Mestre, e para concluir mais esta etapa.

Aos meus colegas e amigos, pelo companheirismo, pelas críticas, ajuda, sugestões e incentivo.

A todos os professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE.

Por fim, ao CNPq pelo apoio financeiro.

Clarissa Perdomo Rodrigues

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

## OXIDAÇÃO PARCIAL DO ETANOL EM MONOLITO COM CATALISADORES DE COBRE E COBALTO

Clarissa Perdomo Rodrigues

Março/2009

Orientadores: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

A oxidação parcial do etanol foi estudada utilizando uma estrutura cerâmica tipo colmeia, sobre a qual foram ancorados os sistemas  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este sistema, constituído de canais paralelos, favorece as reações que ocorrem em fase gasosa, de modo que certas condições de temperatura e vazão podem apresentar efeitos de transferência de massa em filme gasoso. A adição de  $\gamma$ -alumina sobre a corderita através do método de impregnação por banho de imersão em suspensão ácida permitiu um recobrimento com boa aderência e dispersão das fases óxidas. A atividade catalítica e a seletividade dos produtos foram avaliadas em diferentes temperaturas (260 a 770° C) e razões  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  (0,3; 0,5 e 0,8). Também foram avaliados os efeitos da velocidade espacial ( $\text{h}^{-1}$ ) e da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  na alimentação. De modo geral, os resultados mostraram que no sistema de canais a evolução da reação de oxidação parcial se dá de forma que primeiramente o etanol se decompõe em fase gasosa, e conseqüentemente, na presença de oxigênio forma radicais que podem se decompor na superfície do catalisador. A baixa razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$  observada na maioria dos experimentos, inclusive na ausência de catalisador, indica que a reação de decomposição gás-água se dá na fase gasosa, e o seu equilíbrio limita a formação de  $\text{H}_2$ . Os testes de estabilidade com o tempo de reação mostraram que não houve sinais de desativação por um período de 30 h de reação. Porém, ao final dos experimentos foram observados a formação de carbono grafitico e filamentosos.

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

ETHANOL PARTIAL OXIDATION OVER COPPER AND COBALT BASED  
MONOLITH CATALYST

Clarissa Perdomo Rodrigues

March/2009

Advisors: Martin Schmal

Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

Ethanol partial oxidation was studied using a ceramic honeycomb structure, which was anchored the systems  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Honeycomb structure consists of parallel channels that favors the gas phase reactions, in some temperature and flow rate conditions could occur mass transfer in gas film effects. The addition of  $\gamma$ -alumina on corderita surface using the whascoating method with an acid suspension results in both good adhesion coating and dispersion of oxide phases. The catalytic activity and products selectivity were evaluated at different temperatures (260 to 770 ° C) and  $\text{O}_2$ /Ethanol ratios (0.3, 0.5 and 0.8). Also, was evaluated the effect of space velocity ( $\text{h}^{-1}$ ) and presence of  $\text{H}_2\text{O}$  in the feed. Overall, the results showed that the partial oxidation reaction occurs in a way that first ethanol decomposed in gas phase and then formed in the presence of oxygen radicals that decomposed on the catalyst surface . The  $\text{CO}_2/\text{CO}$  low ratio observed in most experiments, even in the absence of catalyst, indicates that shift reaction occurs in gas phase and its equilibrium limits the hydrogen formation. Stability tests with reaction time showed that there were no catalysts deactivation sign for a 30 h on reaction. However, at the experiments end were observed graphite and filamentous carbon formation.

# Sumário

Introdução .....	1
Produção do Hidrogênio a partir do Etanol .....	5
2.1 Reforma a Vapor .....	8
2.2 Oxidação Parcial.....	12
2.3 Reforma Oxidativa com Vapor.....	16
2.4 Considerações Finais .....	22
Catalisadores Monolíticos para Oxidação Parcial .....	24
3.1 Métodos de Impregnação da Estrutura Monolítica .....	25
3.1.1 Aplicação do suporte secundário.....	26
3.1.2 Aplicação da fase ativa .....	28
3.1.2.1 Métodos em etapas sucessivas.....	29
3.1.2.2 Métodos em uma única etapa .....	29
3.1.2.3 Efeito do método de preparação .....	30
3.1.2.4 Efeito da concentração da fase ativa .....	32
3.1.2.5 Efeito do método de secagem.....	33
3.2 Aplicação de Monolitos como Suporte Catalítico.....	34
3.2.1 Oxidação parcial do metano .....	35
3.2.1.1 Efeito da variação da velocidade espacial do gás ( $h^{-1}$ , GHSV).....	36
3.2.1.2 Efeito da concentração de $O_2$ na alimentação .....	38
3.2.1.3 Efeito da quantidade de $H_2O$ na alimentação .....	39
3.2.1.4 Efeito do teor metálico do catalisador .....	39
3.2.1.5 Efeito da temperatura .....	40
3.2.1.6 Efeito do diâmetro do monolito.....	40
3.2.1.7 Estabilidade do catalisador .....	41
3.2.2 Oxidação parcial de parafinas leves e outros hidrocarbonetos.....	42
3.2.3 Oxidação parcial e reforma oxidativa de etanol.....	43
3.2.3.1 Desempenho e estabilidade dos catalisadores .....	45

3.2.3.2 Influência do método de preparação no desempenho dos catalisadores monolíticos .....	46
3.2.3.3 Efeito da quantidade de H <sub>2</sub> O e de O <sub>2</sub> na alimentação .....	47
3.3 Considerações Finais .....	48
<b>Metodologia Experimental .....</b>	<b>50</b>
4.1 Preparação dos Catalisadores .....	50
4.2 Caracterização dos Catalisadores .....	54
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) .....	55
4.2.2 Fluorescência de raios-X .....	56
4.2.3 Área específica (método BET) .....	56
4.2.4 Difração de raios-X .....	56
4.2.5 Grau de aderência .....	56
4.2.6 Dessorção de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol) .....	57
4.2.7 Espectroscopia RAMAN .....	57
4.2.8 Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA) .....	58
4.3 Testes catalíticos .....	58
4.3.1 Unidade experimental .....	61
4.3.2 Cromatografia de gás .....	63
4.3.3 Determinação dos fatores cromatográficos e das frações molares do H <sub>2</sub> e do O <sub>2</sub> .....	64
4.4 Considerações Finais .....	66
<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>67</b>
5.1 Caracterizações dos Catalisadores .....	68
5.1.1 Monolito de corderita .....	68
5.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	68
5.1.1.2 Fluorescência de raios-X .....	69
5.1.2 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita .....	70
5.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva (MEV-EDS) .....	71
5.1.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX) .....	72
5.1.2.3 Área específica (método BET) .....	73

5.1.2.4	Difração de raios-X (DRX) .....	73
5.1.2.5	Reprodutibilidade do método de preparação .....	74
5.1.2.6	Grau de aderência .....	78
5.1.3	CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita .....	79
5.1.3.1	Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS).....	79
5.1.3.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	82
5.1.3.3	Grau de aderência .....	82
5.1.3.4	Dessorção de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol).....	83
5.1.4	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita .....	85
5.1.4.1	Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS).....	86
5.1.4.2	Fluorescência de raios-X (FRX).....	89
5.1.4.3	Grau de aderência .....	89
5.1.4.4	Dessorção de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol).....	90
5.2	Análise Termodinâmica.....	92
5.3	Testes Catalíticos.....	95
5.3.1	Monolito de Corderita .....	96
5.3.1.1	Efeito da razão molar O <sub>2</sub> /EtOH.....	96
5.3.2	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita .....	98
5.3.2.1	Efeito da razão molar O <sub>2</sub> /EtOH.....	98
5.3.3	CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita.....	100
5.3.3.1	Efeito da temperatura de reação .....	100
5.3.3.2	Efeito da razão molar O <sub>2</sub> /EtOH.....	103
5.3.3.3	Efeito da adição de H <sub>2</sub> .....	104
5.3.3.4	Efeito da adição de H <sub>2</sub> O .....	105
5.3.3.5	Efeito da velocidade espacial .....	106
5.3.3.6	Estabilidade do catalisador .....	107
5.3.4	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corderita .....	111
5.3.4.1	Efeito da temperatura de reação .....	112
5.3.4.2	Efeito da razão molar O <sub>2</sub> /EtOH.....	115
5.3.4.3	Efeito da adição de H <sub>2</sub> na alimentação .....	116
5.3.4.4	Efeito da adição de H <sub>2</sub> O na alimentação .....	117

5.3.4.5 Estabilidade do catalisador .....	118
5.4 Discussões .....	128
5.4.1 Caracterizações dos catalisadores novos .....	128
5.4.2 Caracterização dos catalisadores usados .....	129
5.4.3 Testes catalíticos.....	131
5.4.3.1 Efeito do recobrimento da estrutura monolítica .....	132
5.4.3.2 Efeito da composição do etanol.....	134
5.4.3.3.Estabilidade dos catalisadores .....	135
5.4.3.4.Efeito das reações homogêneas .....	136
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	138
Referências Bibliográficas.....	140
Apêndice A - Quantificação das Frações Molares, Conversão do etanol e Seletividade.....	147
Lista de figuras .....	xii
Lista de tabelas .....	xv

## Lista de figuras

<b>Figura 3.1:</b> Blocos monolíticos de diferentes formas e tamanhos (KAPTEIJN <i>et al.</i> , 2001). .....	25
<b>Figura 3.2:</b> Efeito do tipo do método de deposição de níquel sobre o monolito (VERGUNST <i>et al.</i> , 2001). .....	32
<b>Figura 3.3:</b> Efeito da concentração de níquel na solução de impregnação da direita para a esquerda: 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0M de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, respectivamente (VERGUNST <i>et al.</i> , 2001). .....	33
<b>Figura 4.1:</b> <i>Washcoating</i> de uma estrutura monolítica cerâmica com $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CYBULSKI E MOULIJN, 2006). .....	51
<b>Figura 4.2:</b> Mecanismo do processo de recobrimento do monolito por impregnação com uso de ligante (NIJHUIS <i>et al.</i> , 2001). .....	52
<b>Figura 4.3:</b> Sistema para imersão dos monolitos, no qual podem ser colocados quatro peças simultâneas (CREZEE <i>et al.</i> , 2003).....	53
<b>Figura 4.4:</b> Esquema da unidade experimental instalada no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.....	62
<b>Figura 4.5:</b> Curva de calibração do hidrogênio.....	65
<b>Figura 4.6:</b> Curva de calibração do oxigênio. ....	65
<b>Figura 5.1:</b> Superfície da estrutura cerâmica de corderita.....	69
<b>Figura 5.2:</b> Estrutura monolítica cerâmica recoberta com $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : detalhe dos canais.70	
<b>Figura 5.3:</b> Detalhes do recobrimento da superfície cerâmica de corderita com $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	71
<b>Figura 5.4:</b> Sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita. .72	
<b>Figura 5.5:</b> Difratoograma da Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transição. ....	74
<b>Figura 5.6:</b> CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita após calcinação a 500 °C.....	79
<b>Figura 5.7:</b> Detalhes do recobrimento do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita com CuO.....	80
<b>Figura 5.8:</b> Detalhe da superfície interna do canal da estrutura monolítica cerâmica coberta com CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	81
<b>Figura 5.9:</b> Sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) de CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita. ....	81
<b>Figura 5.10:</b> Perfil de TPD de Etanol sobre Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita. ....	84

<b>Figura 5.11:</b> $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após calcinação a 500 °C. ....	86
<b>Figura 5.12:</b> Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	86
<b>Figura 5.13:</b> Imagem obtida por MEV de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	87
<b>Figura 5.14:</b> Imagem obtida por MEV de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	88
<b>Figura 5.15:</b> Mapeamento com EDS de $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	88
<b>Figura 5.16:</b> Perfil de TPD de Etanol sobre $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	91
<b>Figura 5.17:</b> Análise termodinâmica: distribuição dos produtos na razão $\text{O}_2/\text{EtOH}$ estequiométrica. ....	93
<b>Figura 5.18:</b> Análise termodinâmica: razão molar $\text{H}_2/\text{CH}_4$ em função da temperatura. ....	94
<b>Figura 5.19:</b> Análise termodinâmica: desidrogenação oxidativa. ....	95
<b>Figura 5.20:</b> Conversão do etanol na oxidação parcial em função da temperatura de reação: ▲ $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ (reduzido) e ■ $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ (calcinado). ....	101
<b>Figura 5.21:</b> Conversão do etanol sobre $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ em função do tempo. ....	108
<b>Figura 5.22:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ reduzido após os experimentos. ....	109
<b>Figura 5.23:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ reduzido após os experimentos: detalhes da cavidade do suporte cerâmico. ....	110
<b>Figura 5.24:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ reduzido após os experimentos: detalhes da fissura da superfície de alumina. ....	111
<b>Figura 5.25:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ reduzido após os experimentos: detalhes da morfologia das partículas depositadas. ....	111
<b>Figura 5.26:</b> Conversão do etanol na oxidação parcial sobre $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ em função da temperatura de reação, a velocidade espacial ( $1,8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ) e razão $\text{O}_2/\text{Etanol}$ (0,3) constantes. ....	113
<b>Figura 5.27:</b> Conversão do etanol na oxidação parcial sobre $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ em função do tempo. ....	119
<b>Figura 5.28:</b> Análise simultânea TG-DTA para o catalisador monolítico $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	121
<b>Figura 5.29:</b> Difratoograma do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após os testes catalíticos. ....	122
<b>Figura 5.30:</b> Difratoograma do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . ....	124

<b>Figura 5.31:</b> Espectro de RAMAN do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ , utilizado nos testes catalíticos. ....	125
<b>Figura 5.32:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após os experimentos com etanol hidratado. ....	126
<b>Figura 5.33:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após os experimentos com etanol hidratado: detalhes das rachaduras do suporte cerâmico. ....	127
<b>Figura 5.34:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após os experimentos com etanol hidratado: detalhes do interior da rachadura do suporte cerâmico. ....	127
<b>Figura 5.35:</b> Imagens por MEV do catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ após os experimentos com etanol hidratado: detalhes da nanofibra de carbono formada após os experimentos de atividade catalítica. ....	128

## Lista de tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Características da EKA-SOL (sílica coloidal).....	52
<b>Tabela 4.2:</b> Condições experimentais adotadas.....	59
<b>Tabela 4.3:</b> Programação do forno do cromatógrafo.....	64
<b>Tabela 5.1:</b> Composição química da corderita. ....	70
<b>Tabela 5.2:</b> Composição química da corderita e da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	72
<b>Tabela 5.3:</b> Peso finais de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	75
<b>Tabela 5.4:</b> Médias e variâncias amostrais.....	76
<b>Tabela 5.5:</b> Composição química de CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	82
<b>Tabela 5.6:</b> Composição química de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita.....	89
<b>Tabela 5.7:</b> Conversão do etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre a corderita, razão molar O <sub>2</sub> /Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) constantes.....	97
<b>Tabela 5.8:</b> Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre a $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em função da razão molar O <sub>2</sub> /Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) constantes.....	98
<b>Tabela 5.9:</b> Razão CO <sub>2</sub> /CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em baixas temperaturas, à velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) e razão O <sub>2</sub> /Etanol (0,3) constantes.....	102
<b>Tabela 5.10:</b> Razão CO <sub>2</sub> /CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em altas temperaturas, à velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) e razão O <sub>2</sub> /Etanol (0,3) constantes.....	103
<b>Tabela 5.11:</b> Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em função da razão molar O <sub>2</sub> /Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) constantes.....	103
<b>Tabela 5.12:</b> Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita em função da razão molar H <sub>2</sub> /Etanol variável, à temperatura (420° C), velocidade espacial (1,8x10 <sup>4</sup> h <sup>-1</sup> ) e razão O <sub>2</sub> /Etanol (0,3) constantes.....	105

- Tabela 5.13:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes. 106
- Tabela 5.14:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, velocidade espacial variável, à temperatura (420° C) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes. .... 107
- Tabela 5.15:** Razão CO<sub>2</sub>/CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em baixas temperaturas, a velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes. .... 114
- Tabela 5.16:** Razão CO<sub>2</sub>/CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em altas temperaturas, a velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes. .... 114
- Tabela 5.17:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes. 116
- Tabela 5.18:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar H<sub>2</sub>/Etanol, à temperatura (420° C), velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes. .... 117
- Tabela 5.19:** Conversão de etanol hidratado e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes. 118

# Capítulo 1

## Introdução

Durante a década de 90, devido ao crescente interesse em produzir combustíveis sintéticos baratos, a oxidação parcial catalítica passou a ser amplamente estudada pela indústria e alguns grupos acadêmicos, como por exemplo Schmidt e colaboradores (BHARADWAJ E SCHMIDT, 1995; HOHN E SCHMIDT, 2001; SCHMIDT *et al.*, 2003; KRUMMENACHER E SCHMIDT, 2004; entre outros). Na maioria dos estudos realizados em laboratórios a oxidação parcial foi conduzida em microreatores de leito fixo. Por outro lado, os reatores monolíticos têm sido empregados recentemente com sucesso. Estes reatores apresentam-se como uma proposta para eliminar as desvantagens dos reatores catalíticos de leito fixo como, por exemplo, formação de caminhos preferenciais no leito, sinterização e queda de pressão ao longo do leito (CYBULSKI E MOULIJN, 2006).

Os reatores monolíticos foram utilizados primeiramente na etapa da oxidação de  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$  na síntese de  $\text{HNO}_3$  e na década de 40 para a síntese de  $\text{HCN}$ . Entretanto, recentemente, o uso extensivo de monolitos como suporte catalítico tem sido na conversão catalítica automotiva para remover os poluentes como  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  e alguns hidrocarbonetos presentes na exaustão dos motores, através da oxidação completa. Outras amplas aplicações são a redução catalítica de *off-gas* das usinas de geração de

energia e a destruição de ozônio em aviões. A literatura cita também que há somente uma aplicação industrial em larga escala de catalisadores monolíticos em processos multifásicos: na produção de peróxido de hidrogênio através do processo da antraquinona (NIJHUIS *et al.*, 2001).

As estruturas cerâmicas monolíticas são apresentadas como uma alternativa promissora com relação aos suportes tradicionais na catálise heterogênea. Produção de olefinas via desidrogenação oxidativa de parafinas leves e produção de hidrogênio via oxidação parcial de hidrocarbonetos são os processos mais importantes para os quais a aplicação de catalisadores monolíticos está sendo avaliada (CYBULSKI E MOULIJN, 2006). Estas estruturas são produzidas por extrusão, e consistem em blocos de pequenos canais paralelos que podem variar de 0,5 a 4 mm. Existem diferentes tipos de estruturas monolíticas, que dependem do tipo de material utilizado como, por exemplo, material do suporte (geralmente corderita); pasta contendo as partículas do catalisador (zeólitas); ou um precursor para o produto final (polímeros em um monolito de carbono).

Embora o processo de oxidação parcial catalítica para produzir hidrogênio nunca tenha sido utilizado comercialmente, é o mais promissor porque oferece como vantagens baixas temperaturas de operação; e inexistente formação de fuligem ou de produtos secundários. Outro aspecto importante da oxidação parcial é a velocidade espacial na qual os reatores operam, capaz de proporcionar uma queda de pressão desprezível em reatores de leito empacotado. Segundo HOHN E SCHMIDT (2001), os estudos sobre a oxidação parcial do metano mostraram que a utilização de alta velocidade espacial nesta reação resulta na perda de conversão e seletividade. Em vista disso, a oxidação de hidrocarbonetos leves em reatores monolíticos com baixo tempo de contato tem sido muito estudada, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito a conversão, seletividade para o gás de síntese, condições de operação, formação de carbono inexistente e dimensões do reator.

A literatura é muito escassa nas informações sobre a oxidação parcial do etanol. Porém, esta reação pode ser vista como um processo promissor que oferece com vantagens rápida ignição e rápido tempo de resposta. Além disso, o reator utilizado é mais compacto do que o sistema requerido para realizar a reforma a vapor, pois não

necessita de adição indireta de calor. A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura utilizam misturas de etanol e água, catalisadores em pó, *pellets* ou espuma cerâmica (MATTOS E NORONHA, 2005(a); DELUGA *et al.*, 2004; SALGE *et al.*, 2005; FATSIKOSTAS *et al.*, 2002; MATTOS E NORONHA, 2005(b); PESTRYAKOV *et al.*, 2002; WANAT *et al.*, 2004, SILVA *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2008). Seus principais objetivos foram verificar a atividade e seletividade dos catalisadores para a produção de gás de síntese. A principal vantagem de utilizar misturas de etanol e água para a produção de gás de síntese, é que elimina a necessidade de remover a água gerada durante o processo de fermentação na produção do etanol.

A utilização de etanol, para a produção de gás de síntese apresenta algumas vantagens como, por exemplo, são de fácil armazenamento e transporte, as reações ocorrem em baixas temperaturas. Segundo dados da internet (PORTAL DE CÉLULA COMBUSTÍVEL, 2007), produzir hidrogênio a partir de etanol resulta em baixa emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, uma vez que o CO<sub>2</sub> produzido neste processo é consumido pelas plantações de cana-de-açúcar durante a fotossíntese. No Brasil, a experiência acumulada na produção e uso do etanol vem desde a década de 80, quando se utilizava o álcool como único combustível em veículos automotivos ou como aditivo da gasolina.

Neste contexto, o objetivo geral desta tese é realizar o estudo da oxidação parcial do etanol visando a obtenção de baixos tempos de residência e uma mínima perda de carga, utilizando uma estrutura cerâmica tipo colmeia, sobre a qual serão ancorados os sistemas CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresentam propriedades de desidratação e desidrogenação, além de estabilidade para reações de oxidação parcial de etanol. Os objetivos mais específicos são:

- (1) preparar catalisadores ancorados que apresentem boa aderência, estabilidade e dispersão dos óxidos metálicos sobre a alumina dispersa sobre a corderita;
- (2) determinar as propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores ancorados, utilizando diferentes técnicas de caracterização, bem como as fases ativas utilizando TPD de etanol e microscopia eletrônica de varredura; e,
- (3) determinar a distribuição de partículas antes e após a reação, bem como a natureza do coque formado na superfície dos catalisadores responsável pela

desativação do catalisador utilizando para tal microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia RAMAN.

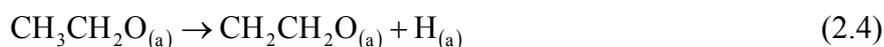
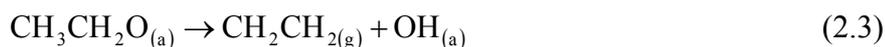
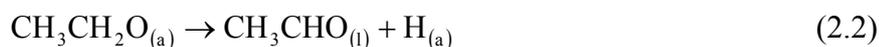
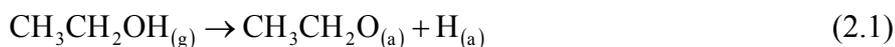
Este trabalho foi dividido em 6 capítulos principais. No capítulo 2 são apresentadas as principais reações envolvidas no processo de produção de gás de síntese a partir do etanol e uma análise dos estudos realizados para estas reações envolvidas disponíveis na literatura. No capítulo 3 é apresentada uma revisão sobre a utilização das estruturas cerâmicas monolíticas como suporte catalítico, na qual são descritos os métodos de impregnação da fase metálica nestas estruturas cerâmicas, bem como os estudos apresentados na literatura com relação às análises de caracterização e atividade para a reação de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois das mesmas.

No capítulo 4 é apresentada a metodologia experimental adotada para realizar o estudo da produção de hidrogênio a partir do etanol em reator monolítico. Os resultados obtidos com os métodos experimentais adotados, bem como os resultados e as discussões das análises de caracterização e avaliação dos catalisadores preparados são apresentados no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões dos resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

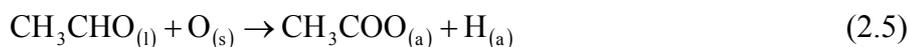
### Produção do Hidrogênio a partir do Etanol

Nas últimas décadas, o etanol tem sido muito empregado em catálise como molécula sonda no estudo de reações superficiais. Na maioria das superfícies, as moléculas de etanol primeiramente são dissociadas em espécies etoxil, como mostra a Equação 2.1, na qual o sub-índice (a) significa molécula adsorvida na superfície do catalisador. Estas espécies podem tanto ser oxidadas a acetaldeído, desidratadas a eteno ou ainda, como no caso do ródio, podem formar oxa-metalociclos intermediários, Equações 2.2 a 2.4 (SHENG *et al.*, 2004).

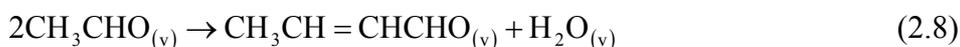


Segundo SHENG *et al.* (2004) o acetaldeído pode nas superfícies óxidas sofrer oxidação formando acetatos, como mostra a Equação 2.5. E os acetatos podem sofrer

acoplamento formando acetona e CO<sub>2</sub> (Equação 2.6). Já em superfícies metálicas o acetaldeído pode dessorver ou decompor-se em CO e CH<sub>4</sub> (Equação 2.7).



Além dessas reações, ainda podem ocorrer reações secundárias que vão depender da natureza e do grau de oxidação dos cátions metálicos como, por exemplo, em superfícies de alguns óxidos estequiométricos o acetaldeído através de condensação aldólica produz, predominantemente, crotonaldeído. Enquanto que em superfícies óxidas sub-estequiométricas, o acetaldeído pode formar buteno e butadieno através de um processo de acoplamento redutivo, como mostram as Equações 2.8 e 2.9. Nas Equações 2.5 a 2.9 os sub-índices: (g) significa fase gasosa, (v) fase vapor, (l) fase líquida e (s) superfície, V<sub>0</sub> corresponde a vacância de O<sub>2</sub> (SHENG *et al.*, 2004).

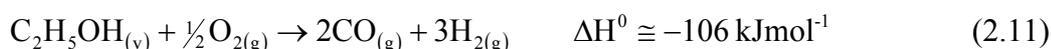


O etanol pode produzir hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor representada pela Equação 2.10. Entretanto, esta reação apresenta o inconveniente de ser altamente endotérmica e, conseqüentemente, calor deve ser adicionado ao reator para atingir uma temperatura de operação de 800° C, necessária para a obtenção de altas conversões de etanol em tempos de residência da ordem de 1 segundo (DELUGA *et al.*, 2004).

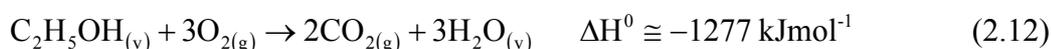


Embora as informações sobre a oxidação parcial do etanol sejam limitadas, alguns autores (WANG, *et al.*, 2002; DELUGA *et al.*, 2004; SALGE *et al.*, 2005; MATTOS E NORONHA, 2005(a, b)) mostraram que o hidrogênio pode ser produzido

diretamente a partir do etanol através da reação de oxidação parcial, representada pela Equação 2.11.



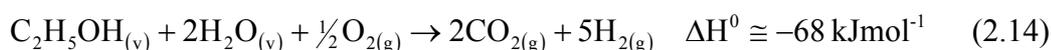
Entretanto, esta reação é pouco exotérmica e, caso se deseje uma operação autotérmica (700 a 1000° C), é necessário que ocorra também a oxidação total do etanol (Equação 2.12), produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, que é altamente exotérmica. O inconveniente é que este processo apresenta a desvantagem de gerar coque, ocasionando a desativação do catalisador e a formação de produtos indesejáveis como acetaldeído e eteno.



A alternativa para aumentar a quantidade de H<sub>2</sub> formada é combinar as reações de reforma a vapor e de oxidação parcial do etanol com a reação de deslocamento gás-água (Equação 2.13). Esta reação global geralmente entra em equilíbrio nas altas temperaturas necessária para as reações de reforma; porém para obter um equilíbrio favorável e maior concentração de H<sub>2</sub> requer baixas temperaturas, nas quais torna-se cineticamente limitada (SALGE *et al.*, 2005).



Ao combinar a reação de deslocamento gás-água às outras reações de obtenção de hidrogênio é possível reduzir a concentração de CO, gerar a quantidade de calor necessária para a oxidação parcial do etanol e obter maior concentração de hidrogênio. Considerando que todo o CO é convertido a CO<sub>2</sub>, obtém-se a reação global apresentada pela Equação 2.14. Segundo a literatura (DELUGA *et al.*, 2004; SALGE *et al.*, 2005), adicionar uma mistura de vapor d'água e ar deverá maximizar a produção de H<sub>2</sub> e minimizar a de CO em um processo exotérmico.



A produção de etanol por fermentação gera entre 10 a 20 moles de água por mol de etanol e a sua remoção através de destilação azeotrópica representa um custo adicional significativo ao processo de produção de etanol puro. Assim, outra vantagem

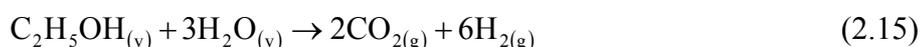
de utilizar misturas de água/etanol para a produção de H<sub>2</sub> é que se elimina a necessidade de remover a água gerada durante o processo de fermentação na produção do etanol.

Na literatura foram encontrados alguns trabalhos sobre a produção de hidrogênio a partir do etanol, utilizando catalisadores de níquel, cobalto, cobre, cromo, metais nobres e à base de óxidos metálicos e, dentre outros, podem ser citados: ALBERTON (2006); DELUGA *et al.* (2004); FATSIKOSTAS *et al.* (2002); MATTOS E NORONHA (2005 a, b); LIGURAS *et al.* (2004 a, b) PESTRYAKOV *et al.* (2002); SALGE *et al.* (2005); WANAT *et al.* (2004); SILVA *et al.* (2007); BI *et al.* (2007); PEREIRA *et al.* (2008). A maioria destes trabalhos foi realizada com misturas de etanol e água, empregando catalisadores em pó, *pellets* e *ceramic foam* (espuma cerâmica), tendo como principal objetivo verificar a seletividade dos mesmos para a produção de hidrogênio.

A seguir serão apresentados os estudos disponíveis na literatura realizados com as reações representadas pelas Equações 2.10, 2.11 e 2.14 separadamente, com o objetivo de avaliar a atividade e seletividade de diferentes catalisadores.

## 2.1 Reforma a Vapor

Entre as revisões disponíveis na literatura sobre a produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma a vapor do etanol, as mais recentes encontradas (HARYANTO *et al.*, 2005; VAIDYA E RODRIGUES, 2006; NI *et al.*, 2007) apresentaram uma descrição da situação atual da obtenção de H<sub>2</sub> por este processo, analisando e comparando diferentes catalisadores. Os autores afirmam que o principal objetivo dos processos de reforma a vapor é produzir a maior quantidade possível de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> através da decomposição do etanol sobre um catalisador. Deste modo a reação pode ser representada pela Equação (2.15), que ocorre em temperaturas da ordem de 800° C.

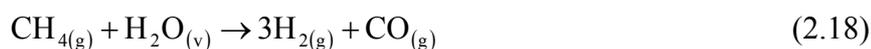
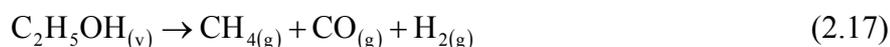


Entretanto, dependendo do tipo de catalisador utilizado no processo de reforma do etanol, podem ocorrer uma série de reações em paralelo, apresentadas a seguir (HARYANTO *et al.*, 2005).

(1) Formação de eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) a partir da reação de desidratação do etanol (Equação 2.16).



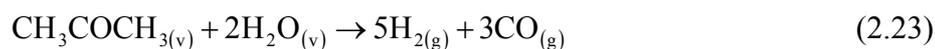
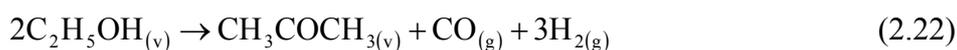
(2) Formação de CH<sub>4</sub> através da decomposição (craqueamento) do etanol (Equação 2.17), seguida pela reforma do CH<sub>4</sub> a vapor (Equação 2.18).



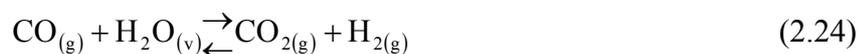
(3) Formação do acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) através da desidrogenação do etanol (Equação 2.19), seguida pela descarboxilação (Equação 2.20) ou reforma do acetaldeído a vapor (Equação 2.21).



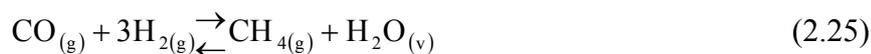
(4) Decomposição do etanol em acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) (Equação 2.22), seguida pela reforma da acetona a vapor (Equação 2.23).



(5) Reação de deslocamento gás-água (Equação 2.24).



(6) Formação de metano (Equações 2.25 e 2.26).



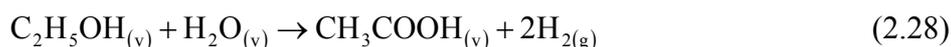
(7) Decomposição do metano (Equação 2.26).



(8) Reação de Boudouard (Equação 2.27).



(9) Formação de ácido acético através da reação de adsorção dissociativa do etanol com vapor (Equação 2.28).



Muitos catalisadores já foram empregados para a obtenção de  $\text{H}_2$  a partir da reforma a vapor, dentre os quais podem ser citados catalisadores óxidos, catalisadores formados por metais, como por exemplo Ni, Cu, Co, por misturas metálicas e por metais nobres. Entre os óxidos mais utilizados como suporte, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) obtiveram uma conversão de 100% de etanol na temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , apresentado baixa seletividade para o  $\text{H}_2$ , e produzindo altas quantidades de eteno e acetaldeído. A alumina possui a capacidade de adsorver grandes quantidades de etanol, que favorece a reação de desidratação do etanol formando eteno, que por sua vez pode polimerizar resultando na desativação do catalisador devido à formação de coque (HARYANTO *et al.*, 2005).

Entre os metais mais utilizados para a reação de reforma do etanol com vapor destacam-se o cobalto (Co), níquel (Ni) e ródio (Rh), dos quais o catalisador Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou melhor desempenho. No entanto, o desempenho deste catalisador está relacionado com a quantidade de metal depositada sobre o suporte. Ou seja, em baixos teores de Rh (0,5%p/p) a aplicação deste catalisador para a reação de reforma do etanol com vapor torna-se questionável, porque sofre desativação por deposição de coque e produz principalmente  $\text{CH}_4$  e CO (HARYANTO *et al.*, 2005).

O catalisador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é apresentado por HARYANTO *et al.* (2005) como um sistema promissor para a reação de reforma do etanol a vapor, pois apresentou alta seletividade para a reação global inibindo a reação de formação do metano a partir do CO (Equações 2.25) e de decomposição do etanol (Equações 2.17). Por outro lado, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inibe a redução do Co, favorecendo a reação de desidratação do etanol. Esta reação pode ser inibida aumentando o teor de Co sobre este óxido (acima de 8,0%). Entretanto, VAIDYA E RODRIGUES (2006) citam que o Co mostrou-se mais seletivo e estável quando suportado em óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ).

Outro catalisador que apresentou um bom desempenho foi o  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois apresenta alta seletividade para o  $\text{H}_2$ , tendo sua performance comparada com a do catalisador  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A desvantagem deste catalisador é que apresenta uma rápida desativação devido à formação de coque. Porém, a estabilidade e o desempenho deste catalisador aumenta consideravelmente com a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ao suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (HARYANTO *et al.*, 2005). Já VAIDYA E RODRIGUES (2006) citam que o  $\text{La}_2\text{O}_3$  caracteriza-se por não apresentar sítios ácidos, promovendo a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído, bem como a reação de decomposição do etanol formando metano.

O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) também apresentou um bom desempenho para a conversão do etanol durante a reação de reforma com vapor. Além disso, este óxido obteve altas concentrações de  $\text{H}_2$  e somente pequenos traços de eteno, acetaldeído e acetona. O  $\text{ZnO}$  apresenta características básicas e propriedades redox, promovendo a desidrogenação do etanol a acetaldeído. No entanto, quando Co é adicionado a este óxido, suas características se tornam influenciadas pelo tipo de precursor empregado. Segundo os autores, este catalisador também apresentou uma formação de coque considerável, ocasionando a sua desativação.

Catalisadores de cobre (Cu) apresentaram uma formação significativa de co-produtos como ácido acético, acetaldeído e espécies de carbono C4 (MATOS E NORONHA, 2005b). Segundo VAIDYA E RODRIGUES (2006) os principais produtos formados na reforma do etanol com vapor na faixa entre 300 e 450°C com catalisador  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  foram acetaldeído e  $\text{H}_2$ , apresentando uma conversão de etanol de 100%. Também foram detectados traços de  $\text{CH}_4$  e CO. Outro fator observado

foi que em altas temperaturas ( $>500^{\circ}\text{C}$ ) predomina a formação de eteno, e a seletividade para este composto aumenta à medida que aumenta a temperatura, sugerindo que a reação de desidratação do etanol é predominante nestas temperaturas. O catalisador  $\text{CuO/CeO}_2$  também apresentou formação de acetaldeído e  $\text{H}_2$  na reforma do etanol com vapor d'água a  $260^{\circ}\text{C}$ . Segundo estes autores, em baixas temperaturas o etanol pode ser convertido seletivamente a acetaldeído sobre catalisadores de cobre.

De modo geral, pode-se dizer que a reforma do etanol com vapor d'água apresenta um mecanismo complexo e uma grande quantidade de produtos indesejáveis que afetam a seletividade para o  $\text{H}_2$ . A literatura mostra que os catalisadores mais utilizados são aqueles compostos por metais nobres, principalmente Rh, Pt e Pd, e suportes tradicionais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . Segundo HARYANTO *et al.* (2005), os catalisadores que apresentaram melhor desempenho para a reforma do etanol com vapor foram:  $\text{Co/ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh/CeO}_2$  e  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.2 Oxidação Parcial

Embora não existam muitas informações disponíveis na literatura sobre a reação de oxidação parcial de álcoois, esta reação pode ser vista como um processo de considerável importância, uma vez que o reator utilizado neste processo é mais compacto do que o sistema requerido para realizar a reforma a vapor, pois não necessita adição indireta de calor. No entanto, para utilizar a oxidação parcial do etanol para produzir hidrogênio é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores e definir as condições de operação adequadas.

Assim como para a reação de reforma a vapor, o mecanismo de reação da oxidação parcial também é complexo e de acordo com as condições experimentais adotadas pode apresentar algumas reações simultâneas, principalmente decomposição, desidrogenação e desidratação do etanol, reforma e decomposição do  $\text{CH}_4$ , reação de deslocamento gás-água (Equação 2.24), e reação de Boudouard (Equação 2.27). Em baixas temperaturas, uma ampla faixa de co-produtos indesejáveis podem ser formados,

tais como compostos oxigenados e hidrocarbonetos. E em altas temperaturas, a produção de CO é termodinamicamente favorecida (LIMA *et al.*, 2008).

Entre os trabalhos encontrados na literatura sobre a oxidação parcial do etanol podem ser citados os seguintes: GOMEZ *et al.* (1997); WANG *et al.* (2002); MATTOS E NORONHA (2005a,b); SILVA *et al.* (2007) e LIMA *et al.* (2008). Estes trabalhos fazem o emprego de catalisadores metálicos (Pt, Pd, Co, e Rh) suportados em CeO<sub>2</sub>, Ru e Pd suportados em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Fe e VMgO.

O óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) apresenta alta estabilidade para as reações de reforma e de oxidação parcial porque favorece o mecanismo de remoção de carbono. Neste mecanismo, o carbono formado na superfície metálica pode reduzir parcialmente o suporte óxido próximo as superfícies metálicas gerando espécies CO<sub>x</sub> e vacâncias de O<sub>2</sub>. Um outro mecanismo se dá através da dissociação do CO<sub>2</sub> no suporte seguido pela formação de CO e O<sup>-</sup>, o qual reoxida o suporte. Deste modo, o CO<sub>2</sub> repõe o oxigênio superficial tornando o suporte capaz de realizar o mecanismo de reoxidação promovendo a remoção de carbono. De acordo com a literatura, quanto maior o tamanho da partícula metálica (menor área interfacial metal-suporte) mais baixa é a eficiência do mecanismo de remoção de carbono (MATTOS E NORONHA, 2005 b).

Entre os catalisadores testados suportados em CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> apresentou maior estabilidade e atividade inicial frente a reação de oxidação parcial do etanol, atingindo uma conversão de etanol de 80% na temperatura de 300° C (W/F = 0,16 gscm<sup>-3</sup>) nos primeiros minutos de operação. Porém os principais produtos formados foram acetaldeído e metano. O catalisador Co/CeO<sub>2</sub> apresentou baixa atividade inicial, atingindo aproximadamente 40% de conversão do etanol, produzindo principalmente acetaldeído e traços de C<sub>2</sub>. Já o catalisador Pd/CeO<sub>2</sub> apresentou menor seletividade para o acetaldeído e maior para o metano. Este último catalisador também apresentou traços de acetato de etila (MATTOS E NORONHA, 2005 a).

A grande formação de acetaldeído nos catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> pode ser atribuída a presença do grupo etoxil na superfície dos mesmos, através da reação de desidrogenação destas espécies. Porém, devido as propriedades redox e a alta capacidade do CeO<sub>2</sub> trocar oxigênio, uma parte do grupo etoxil pode reagir com o

oxigênio disponível no suporte produzindo acetatos. De acordo com MATTOS E NORONHA (2005 a) a capacidade de formação de grupo etoxil diminui na seguinte ordem: Co/CeO<sub>2</sub> >> Pt/CeO<sub>2</sub> > Pd/CeO<sub>2</sub>.

Todos os catalisadores testados apresentaram baixa produção de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. No entanto, a produção de H<sub>2</sub> foi favorecida com o aumento da temperatura, de modo a obter quantidades significativas a partir de 400° C, e atingir uma quantidade máxima na temperatura de 800° C para o catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> (LIMA *et al.*, 2008).

O que se pode observar, a partir do trabalho de MATOS E NORONHA (2005(a,b)), é que os catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> apresentaram pouca estabilidade para a reação de oxidação parcial do etanol, de modo que todas as amostras apresentaram perda de eficiência após 200 min de operação. Esta perda de eficiência foi mais intensa no catalisador Pd/CeO<sub>2</sub>.

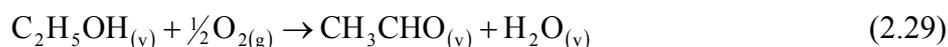
Segundo o trabalho realizado por SILVA *et al.* (2007), o óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou atividade para a oxidação parcial do etanol, obtendo a conversão completa do etanol na temperatura de 500° C. Em baixas temperaturas, os únicos produtos foram água e acetaldeído. A seletividade para o acetaldeído foi favorecida nas temperaturas entre 200 e 300° C. Acima destas temperaturas a quantidade de acetaldeído formado diminuiu significativamente. Os autores afirmam que neste suporte o etanol adsorve produzindo espécies etoxil, as quais podem ser desidrogenadas ou decompostas produzindo H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. As espécies etoxil intermediárias quando desidrogenadas desorvem formando acetaldeído em baixas temperaturas.

Os metais suportados em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram Ru e Pd. A distribuição de produtos é muito influenciada pela temperatura de reação e a natureza do metal nobre. Em baixas temperaturas (200-400° C), os principais produtos formados foram água e acetaldeído. A medida que a temperatura aumentou, aumentou a seletividade para o H<sub>2</sub>, atingindo um valor máximo de 59% a 800° C sobre Ru/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em temperaturas acima de 500° C, os únicos produtos observados são H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Uma vez que nestas temperaturas a conversão do etanol foi completa, a formação destes produtos foi favorecida pela reação de decomposição do acetaldeído.

De acordo com WANG *et al.* (2002) um sistema catalítico adequado para a oxidação parcial será aquele que for ativo em temperaturas relativamente baixas, ou seja, um sistema capaz de operar com a energia térmica liberada por sistemas de combustão, as quais atingem temperaturas na faixa entre 300° C e 400° C. Estes autores avaliaram o sistema Ni-Fe para a reação de oxidação parcial do etanol, no qual o sistema composto por 50% Ni e 50% Fe se mostrou muito ativo para a decomposição do etanol, atingindo uma conversão de 30%. Para a oxidação parcial, razão O<sub>2</sub>/Etanol estequiométrica, atingiu uma conversão próxima a 90%.

Para a razão O<sub>2</sub>/Etanol estequiométrica, a seletividade para o H<sub>2</sub> atingiu um valor máximo de 40%. Os co-produtos formados sobre o sistema Ni-Fe foram traços de metano, CO e CO<sub>2</sub>. E nada foi dito com relação a formação de oxigenados nas condições de temperatura utilizadas nos experimentos realizados por WANG *et al.* (2002).

Outro sistema avaliado para a oxidação parcial do etanol foi o VMgO, que segundo GOMEZ *et al.* (1997) se mostrou muito eficiente para a desidrogenação oxidativa de alcanos leves, na faixa de temperatura entre 180° e 240° C. Devido a basicidade do suporte, este sistema apresenta alta atividade para a reação de desidrogenação (Equação 2.29), que para o caso do etanol leva a formação de acetaldeído. Nas condições avaliadas, o catalisador VMgO apresentou alta estabilidade, não desativando por deposição de coque nem por sinterização após 12 h de operação.

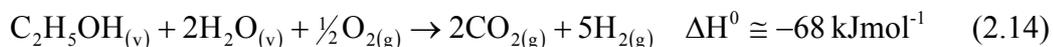


Os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> também foram avaliados para a oxidação parcial do etanol. A principal diferença entre estes óxidos é a seletividade para o CO em baixas temperaturas de reação. A capacidade de armazenar e liberar oxigênio da ZrO<sub>2</sub> favorece a oxidação da fase metálica depositada sobre a sua superfície de forma a aumentar a atividade do catalisador para a oxidação seletiva do CO. Enquanto que o oxigênio adsorvido pela fase metálica em um suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é menos ativo para esta reação (BI *et al.*, 2007).

O metal suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> foi a platina, devido a sua alta seletividade para o H<sub>2</sub> e baixa para o CO. Os únicos produtos observados na corrente de saída do reator durante os testes de avaliação catalítica para a oxidação parcial do etanol foram H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>, além de etanol não convertido. O catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho para a reação de oxidação parcial a 100° C e razão O<sub>2</sub>/etanol igual a 0,75, enquanto que o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta seletividade para o CO, em torno de 60%. Já os resultados para o efeito da temperatura no comportamento destes catalisadores mostraram que o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favoreceu a conversão do etanol, apresentando alta seletividade para o H<sub>2</sub> e para o CO. No entanto, a relação H<sub>2</sub>/CO diminuiu com o aumento da temperatura, e foi favorecida na temperatura igual a 100° C. Por outro lado, o catalisador Pt/ZrO<sub>2</sub> apresentou menor conversão de etanol e a seletividade para o CO aumentou com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade para o H<sub>2</sub> diminuiu (BI *et al.*, 2007).

## 2.3 Reforma Oxidativa com Vapor

Uma alternativa para diminuir a demanda energética requerida pela reação de reforma a vapor do etanol (Equação 2.15) e realizar este processo em regime exotérmico é realizar esta reação em condições oxidativas, utilizando uma baixa razão água/etanol. Um processo muito próximo do regime autotérmico pode ser obtido acoplando a reação de reforma com vapor com a reação de oxidação parcial do etanol (Equação 2.11), como mostra a Equação 2.14.

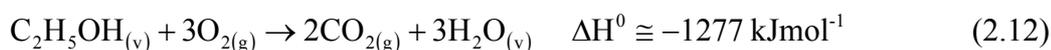
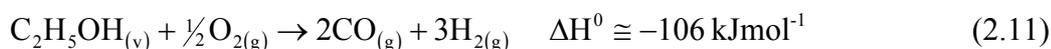


Para a reação de reforma autotérmica do etanol, DELUGA *et al.* (2004) citam que já foram avaliados alguns catalisadores de metais nobres como, por exemplo Ru, Rh, Pt e Pd; e também, outros de metais com aditivos óxidos como, por exemplo Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh-CeO<sub>2</sub>. Em sua maioria foram utilizados suportes estruturados como esponjas cerâmicas e esferas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além destes catalisadores, também foram avaliadas algumas fases ativas como, por exemplo, níquel, cobre e cobalto.

Recentemente, estão sendo testadas novas combinações metálicas e suportes para baixas temperaturas de operação (PEREIRA *et al.*, 2008).

DELUGA *et al.* (2004) verificaram o comportamento do catalisador Rh-CeO<sub>2</sub> suportado em espuma cerâmica para uma mistura etanol/água contendo 25% em mol de etanol na faixa de temperatura entre 400 e 800° C. A seletividade para a formação de H<sub>2</sub> e CO foi definida como a fração de átomos de hidrogênio e de carbono presentes no etanol que são convertidos a H<sub>2</sub> e CO, respectivamente, de modo que as 3 moléculas de H<sub>2</sub> presentes no etanol correspondem a seletividade de 100% para o hidrogênio. Entretanto, os átomos de hidrogênio presentes na molécula de água também podem ser convertidos em H<sub>2</sub>, assim quando a conversão de H<sub>2</sub>O e etanol é completa (Equação 2.14) significa dizer que foram formadas 5 moléculas de H<sub>2</sub> por mol de etanol. Deste modo, caso 5 moléculas de H<sub>2</sub> sejam formadas a sua seletividade será de 167%.

Os resultados obtidos por DELUGA *et al.* (2004) foram avaliados para diferentes valores de razão entre carbono e oxigênio (C/O): uma razão C/O igual a 2,0 corresponde a etanol puro; C/O igual a 1,0 corresponde à formação estequiométrica de gás de síntese (Equação 2.11), e por fim, C/O igual a 0,29 corresponde à combustão do etanol (Equação 2.12). Os resultados experimentais mostraram que a conversão do etanol foi indiferente a adição de água na alimentação do reator, permanecendo acima de 95% para todas as composições C/O na alimentação em todos os experimentos realizados pelos autores. Por outro lado, a seletividade para o H<sub>2</sub> aumentou com a adição de água, atingindo um valor máximo quando a razão C/O foi igual a 0,65.



Os produtos gerados em menor quantidade foram CH<sub>4</sub>, eteno, etano e acetaldeído. A soma da seletividade para o átomo de carbono destes produtos foi de aproximadamente 3% na condição quando a seletividade para o H<sub>2</sub> atingiu seu valor máximo (C/O = 0,65). E este percentual aumentou à medida que a razão C/O aumentou. Com relação a formação de coque, DELUGA *et al.* (2004) afirmaram que não foi observada a desativação do catalisador utilizado, após 30h de operação. Segundo os

autores a deposição de coque foi inibida devido a quantidade de etanol utilizada, igual a  $350 \text{ g}_{\text{etanol}}\text{h}^{-1}$  sobre 2 g de catalisador; e a quantidade de água em excesso capaz de realizar a reação de gaseificação do carbono depositado sobre a superfície do catalisador.

Uma maneira de aumentar a concentração de  $\text{H}_2$  e diminuir a de  $\text{CO}$ , é realizar a reação completa de deslocamento gás-água junto com a reação de reforma oxidativa, entretanto, a primeira reação requer uma temperatura no reator mais baixa do que aquela necessária para realizar a reação de oxidação parcial do etanol de forma rápida (DELUGA *et al.*, 2004).

A temperatura da operação autotérmica é determinada pelo pré-aquecimento dos reagentes, geração e perda de calor durante a reação (DELUGA *et al.*, 2004). Para examinar explicitamente o efeito da temperatura, os reagentes foram diluídos com 75% de He e o reator aquecido para manter uma operação próxima a isotérmica em uma razão  $\text{C/O} = 1,0$ . O fluxo foi alterado de forma a obter um tempo de residência aproximadamente 10 vezes maior do que aquele obtido nos experimentos iniciais. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, de modo que um tempo de residência longo somente permite obter alta conversão para o etanol, alta seletividade para o  $\text{H}_2$ , e mínima quantidade formada de co-produtos em uma operação autotérmica quando emprega-se altas temperaturas de reação. Porém, longos tempo de residência e baixas temperaturas de reação resultam em um desempenho inadequado para produção de  $\text{H}_2$ .

Catalisadores de metais nobres (Rh, Pt e Pd), ligas metálicas (Rh-Ru) e metal- $\text{CeO}_2$  (Rh- $\text{CeO}_2$ ) suportados em espuma cerâmica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram avaliados para a produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do etanol, com tempo de contato no catalisador menor do que 10 ms e temperatura de operação igual a  $700^\circ \text{C}$ , com o objetivo de examinar os efeitos do catalisador e da vazão nesta reação (SALGE *et al.*, 2005). Todas as razões  $\text{C/O}$  empregadas e todos catalisadores avaliados obtiveram conversões para o etanol e oxigênio maiores do que 85% e 99%, respectivamente.

Os catalisadores compostos por um único metal apresentaram um teor metálico de aproximadamente 5% pp. Para diminuir o tamanho do canal da espuma cerâmica e aumentar a área específica do catalisador uma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi adicionada ao catalisador de

Rh. Este procedimento resultou num aumento da seletividade para o gás de síntese e numa redução na formação de olefinas. CeO<sub>2</sub> também foi adicionada ao Rh, e este catalisador se mostrou mais estável e seletivo para a formação de gás de síntese. Este comportamento pode ser atribuído a capacidade da CeO<sub>2</sub> doar oxigênio através da reação de reoxidação. A espuma foi recoberta com aproximadamente 2,5% pp de Rh e de CeO<sub>2</sub>. Porém, a adição de aproximadamente 2,5% pp de Ru ao catalisador Rh não aumentou a formação de gás de síntese como ocorreu quando CeO<sub>2</sub> foi adicionada. Pois o Ru não possui a capacidade de promover as reações de reoxidação (SALGE *et al.*, 2005).

Já os catalisadores de Pt e Pd obtiveram menor seletividade para o gás de síntese do que os catalisadores contendo Rh, que foi atribuída ao fato de que estes catalisadores apresentaram a mais alta temperatura de face posterior do catalisador. Segundo SALGE *et al.* (2005), a temperatura mais alta favorece as reações homogêneas responsáveis pela formação de co-produtos indesejados. O aumento na formação de produtos pesados nestes catalisadores resultam na formação de coque, responsável pela desativação dos catalisadores de Pd. Em altas temperaturas, o etanol pode se decompor completamente, mesmo na ausência de um catalisador. Sobre a superfície da espuma cerâmica de alumina, o etanol se decompôs obtendo uma conversão de 90%, formando CH<sub>4</sub> e eteno com seletividades de aproximadamente 25% e 20%, respectivamente. De acordo com SALGE *et al.* (2005), estes produtos são formados por reações de fase gasosa.

De acordo com os resultados obtidos por SALGE *et al.* (2005), a seletividade para o gás de síntese segue a seguinte ordem: Rh-CeO<sub>2</sub>>Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Rh-Ru>Rh>Pd>Pt. Dentre estes catalisadores, Rh, Pt, Pd e Rh-Ru apresentaram menor formação de H<sub>2</sub>, sendo este valor menor do que 50% para os catalisadores Pt e Pd. Estes últimos apresentaram algumas limitações: o catalisador Pt foi o que apresentou maior dificuldade de ignição e se mostrou instável em baixas razões C/O, enquanto que o Pd apresentou desativação por deposição de coque. Já a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o suporte cerâmico (Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/espuma cerâmica) aumentou a seletividade do Rh para o gás de síntese, atribuída ao aumento da área específica pela adição deste óxido; porém não foi observado algum efeito sobre a estabilidade deste catalisador.

O efeito da adição de água na alimentação do reator também foi avaliada por SALGE *et al.* (2005). Estes experimentos foram realizados utilizando o catalisador Rh-CeO<sub>2</sub> e uma vazão total constante de 6 Lmin<sup>-1</sup> (nas condições de temperatura e pressão padrão, 0° C e 1 atm). Os resultados mostraram que o catalisador Rh-CeO<sub>2</sub> aumentou sua seletividade para o H<sub>2</sub> para um valor acima de 100% com a variação da quantidade de água na alimentação, pois tanto o etanol como a H<sub>2</sub>O contribuem para a formação de H<sub>2</sub>. Simultaneamente, a seletividade para o CO diminuiu com a adição de água na alimentação, devido ao aumento da atividade para as reações de deslocamento gás-água e de reforma a vapor. A seletividade dos co-produtos, principalmente CH<sub>4</sub>, diminuiu para um valor menor que 3%.

Embora tenha sido observado que a seletividade para o H<sub>2</sub> aumentou com a adição de água na alimentação, SALGE *et al.* (2005) afirmaram que a adição de água não pode ser realizada num percentual acima de 50%, pois apresenta o inconveniente de alterar a seletividade para o metano. Os autores observaram que uma maior quantidade de metano foi produzida quando foram utilizadas misturas contendo menos de 25% de etanol, devido a diminuição da temperatura do catalisador. A produção de CH<sub>4</sub> neste processo é indesejável em razão deste composto competir com os átomos de H<sub>2</sub>.

Outros trabalhos sobre a reforma oxidativa do etanol também foram encontrados na literatura, utilizando catalisadores com diferentes suportes: monolito (corderita), espuma cerâmica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (ZA) e mulita (óxido misto de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e *pellets* de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes trabalhos foram publicados por LIGURAS *et al.* (2004a,b) e utilizaram como fase ativa Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresenta alta atividade, seletividade e estabilidade para a reação de reforma a vapor do etanol, e Ru que se mostrou muito seletivo para a formação do gás de síntese.

Os catalisadores Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em espuma cerâmica e *pellets* apresentaram um teor de 13% pp de Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que o suportado em corderita apresentou menor teor, de aproximadamente 9% pp. Ao catalisador de Ru foi adicionado  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando um teor de 5pp% de Ru. O desempenho dos diferentes tipos de suporte foi avaliado nas mesmas condições experimentais: uma mistura água/etanol numa razão molar de 3/1 foi alimentada no reator junto com uma corrente de ar, de modo a fornecer 0,61 mol de oxigênio por mol de etanol.

Os resultados reportados (LIGURAS *et al.*, 2004a,b) mostraram que os catalisadores suportados em corderita exibiram excelente desempenho para a reforma oxidativa do etanol, em uma ampla variação de condições experimentais, sendo o catalisador Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais ativo do que o Ru. Além disso, os catalisadores exibiram uma boa estabilidade durante um longo período de operação, mesmo o Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentando uma significativa formação de coque (aproximadamente 1,2 g de carbono por cada litro de etanol processado). Este autores observaram também que ambos catalisadores, Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru, apresentaram alta seletividade para o H<sub>2</sub>: 94% e >90%, respectivamente, e alta seletividade para o CO<sub>2</sub> em relação ao CO, indicando que estes catalisadores foram capazes de promover a reação de deslocamento gás-água.

Visando avaliar a função do metal na reação de reforma oxidativa com vapor, PEREIRA *et al.* (2008) utilizaram sílica como suporte de um catalisador de cobalto, pois sua atividade para esta reação pode ser desprezada. Além disso, Ru e Rh foram adicionados ao catalisador de cobalto para estabilizar a fase metálica sob as condições oxidativas de operação. A reação foi investigada para as temperaturas de 350° e 400° C, com uma mistura molar água/etanol/O<sub>2</sub> numa proporção igual a 6/1/0,5.

Todos os catalisadores avaliados desativaram nas condições de operação adotadas. A conversão do etanol aumentou com o aumento da temperatura de reação. Os produtos formados foram H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e acetaldeído. Para uma dada conversão de etanol, um aumento na temperatura de reação resultou num aumento para a seletividade do H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, diminuindo a seletividade para o acetaldeído (PEREIRA *et al.*, 2008).

Os catalisadores bimetálicos, são eles CoRh/SiO<sub>2</sub> e CoRu/SiO<sub>2</sub>, se mostraram mais apropriados para a reação de reforma oxidativa do etanol do que os catalisadores simples de Rh e Ru. Já o catalisador de cobalto é muito ativo para a reação de desidrogenação do etanol (Equação 2.19), formando acetaldeído, e sucessivamente para a reação de reforma com vapor do acetaldeído (Equação 2.21). Por outro lado, a adição de oxigênio na mistura de reagentes provoca a oxidação das partículas metálicas de cobalto presente na superfície do catalisador, favorecendo a formação de acetaldeído, evitando dessa maneira a reforma do acetaldeído nas condições experimentais viáveis para a reforma oxidativa.



Assim, nos catalisadores bimetálicos, os metais nobres previnem a oxidação do cobalto sob as condições da reforma oxidativa, porque há indícios de que a taxa de segregação dos óxidos metálicos seja mais lenta sob estas condições. De modo que a presença dos metais nobres desempenhe um papel importante na estabilização da fase ativa dos catalisadores de cobalto durante a reforma do etanol (PEREIRA *et al.*, 2008).

## 2.4 Considerações Finais

Conforme foi apresentado neste capítulo, na oxidação parcial do etanol ocorrem diferentes reações e produtos. A literatura concentrou-se principalmente na produção de hidrogênio a partir do etanol ao longo dos últimos anos, utilizando para este fim catalisadores de metais nobres e óxidos metálicos suportados em diferentes materiais. Outros aspectos observados nos trabalhos publicados são que este processo é termodinamicamente viável e uma ampla faixa de temperatura de reação e velocidade espacial foi utilizada, de modo que um considerável número de catalisadores apresentou boa atividade e estabilidade para as reações envolvidas. De acordo com a termodinâmica ocorrem diferentes reações de desidratação, desidrogenação e oxidesidrogenação, bem como reforma e decomposição do etanol, que dependem do tipo de metal e de suporte utilizados no catalisador. Na literatura, existem poucas referências a estas reações, já que a maioria dos trabalhos foi feita em temperaturas elevadas favorecendo a formação de hidrogênio. No entanto, temperaturas mais baixas também favorecem a formação de diversos produtos, além de hidrogênio, e evitam a desativação do catalisador devido a formação de coque.

Entre os catalisadores citados na literatura estão os de metais nobres que apresentam boa atividade para a produção de hidrogênio, sendo os metais mais utilizados o Rh, Ru, Pt e o Pd. A distribuição dos produtos é influenciada pela temperatura de reação e a natureza do metal. Em baixas temperaturas, os catalisadores

de Ru e Pd, formam principalmente acetaldeído e água. Já em temperaturas altas, acima de 500° C observa-se a conversão completa do etanol e a formação de produtos de decomposição. Além disso, na maioria dos casos avaliados em temperaturas acima de 700° C, obtém-se somente H<sub>2</sub>, CO e traços de CH<sub>4</sub> entre os produtos formados, devido ao favorecimento das reações de reforma.

O cobalto é apresentado na literatura como um metal promissor para a produção de hidrogênio a partir do etanol, devido a sua capacidade de quebrar as ligações C-C do etanol e inibir a formação de CH<sub>4</sub> a partir do CO. Quando suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode inibir as propriedades ácidas deste suporte, responsável por favorecer a reação de desidratação do etanol, com teores de cobalto acima de 8% pp.

Já o níquel é um metal de baixo custo comercial amplamente avaliado para as reações de produção de hidrogênio a partir do etanol. O catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve a sua eficiência comparada ao do Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém apresenta o agravante de desativar facilmente devido a deposição de carbono. A adição de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta consideravelmente a estabilidade e o desempenho deste catalisador para a produção de H<sub>2</sub> a partir do etanol, promovendo principalmente as reações de desidrogenação e decomposição do etanol.

Com relação ao tipo de catalisador empregado, o agravante de utilizar catalisadores em pó ou suportados em *pellets*, é que estas estruturas apresentam considerável queda de pressão ao longo do leito catalítico e estão sujeitas a sofrerem desgastes devido a ciclos térmicos e ciclos de ignição e parada. Por não apresentar estas desvantagens que a estrutura monolítica de corderita tem sido vista como uma proposta promissora. É importante salientar que nos reatores monolíticos os tempos de residência são da ordem de milisegundos, onde são usadas altas velocidades espaciais, permitindo assim a ocorrência de reações que favorecem a seletividade para a formação de produtos desejados. Neste sentido, a escolha do sistema monolítico e os catalisadores selecionados visam estudar a atividade e a seletividade de produtos que ocorrem em baixos tempos de residência, e favorecer as reações que ocorrem em temperaturas entre 260 e 770° C.

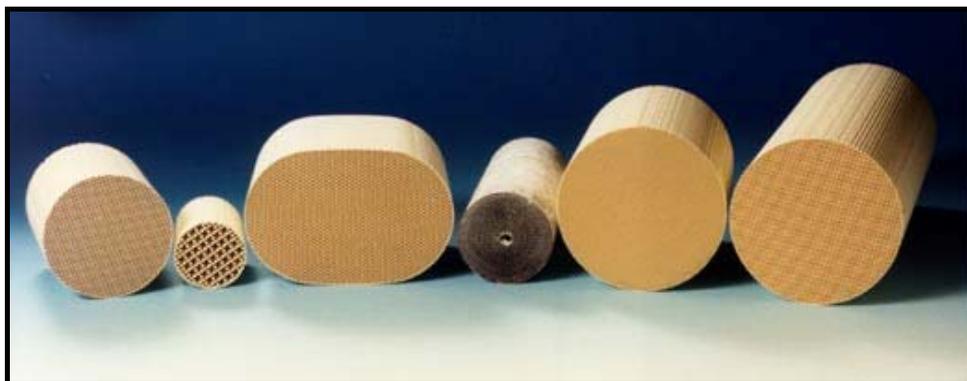
## Capítulo 3

# Catalisadores Monolíticos para Oxidação Parcial

As estruturas monolíticas, tanto as metálicas como as cerâmicas, consistem em blocos de pequenos canais paralelos cuja largura destes canais pode variar de 0,5 a 4 mm. Os blocos possuem um diâmetro de aproximadamente 150 mm, e podem apresentar diferentes formatos, como mostra a Figura 3.1. A principal aplicação dos catalisadores monolíticos atualmente é na indústria automotiva para reduzir a emissão de poluentes nos gases de exaustão. Outras aplicações são a redução catalítica de gases de exaustão das usinas de geração de energia e a destruição de ozônio em aviões. No entanto, há somente uma aplicação industrial em larga escala destes catalisadores em processos multifásicos: produção de peróxido de hidrogênio através do processo da antraquinona. As principais vantagens da utilização de catalisadores monolíticos são: (1) facilidade de empregar o material cerâmico poroso como suporte, (2) baixo custo e (3) método de obtenção via processos de extrusão (NIJHUIS *et al.*, 2001).

O material mais comum utilizado na produção das estruturas monolíticas é a corderita, um material cerâmico constituído de magnésio, sílica e alumina em proporção de 2:5:2 ( $2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e muito apropriado para as exigências da indústria automobilística. As principais características deste material são: (1) alta resistência

mecânica, (2) suportar altas temperaturas e choques térmicos, e (3) apresentar baixo coeficiente de expansão térmica. As estruturas monolíticas também estão disponíveis em outros materiais, como por exemplo, metais, mulita (óxido misto de sílica e alumina em proporção 2:3) e carbetto de silício. Estes materiais apresentam baixa área específica e raramente são empregados como suporte para catalisadores comerciais.



**Figura 3.1:** Blocos monolíticos de diferentes formas e tamanhos (KAPTEIJN *et al.*, 2001).

As estruturas monolíticas apresentam uma aplicação promissora em reatores de oxidação catalítica devido à baixa queda de pressão e grande área superficial em contato com o fluxo de gás. Deste modo, esta revisão abordará os trabalhos existentes na literatura sobre a utilização de catalisadores monolíticos em combustores, bem como a metodologia aplicada para impregnar e caracterizar os componentes ativos sobre as paredes destes catalisadores.

### 3.1 Métodos de Impregnação da Estrutura Monolítica

De modo geral, os principais métodos de recobrimento do monolito são: (1) a aplicação de um suporte secundário puro sobre as paredes do monolito e subseqüentemente a cobertura deste suporte com a fase ativa do catalisador; ou (2) a aplicação da fase ativa sobre o suporte secundário e, em seguida, a aplicação destes componentes sobre o monolito (GEUS E GIEZEN, 1999). Uma vez que o precursor de um componente ativo é aplicado, este é convertido na espécie ativa através de tratamento térmico. Segundo NIJHUIS *et al.* (2001), o melhor procedimento para

preparar um sistema catalítico monolítico dependerá principalmente da aplicação e do tipo de catalisador desejado.

### **3.1.1 Aplicação do suporte secundário**

O procedimento mais comum para aplicar o suporte secundário é o chamado *washcoating*, procedimento no qual os canais do monolito são preenchidos com uma suspensão contendo o suporte secundário e, deste modo, os poros presentes nas paredes do monolito retêm a água dos elementos desta suspensão na superfície formando uma cobertura de sólidos suspensos. A principal vantagem de utilizar esta técnica de recobrimento é que o catalisador será utilizado com mais eficiência, porque a distância difusional e as espécies ativas será menor (NIJHUIS *et al.*, 2001).

A quantidade de sólido depositado dependerá da (1) porosidade das paredes do monolito, (2) carga eletrostática das partículas sólidas suspensas e (3) tixotropia da suspensão (redução da viscosidade após determinado tempo em cisalhamento constante). Geralmente a quantidade de material depositado atinge 5 a 10% do peso do monolito seco, independente do tipo de suspensão adotada. Caso seja necessário uma camada maior de cobertura, a etapa de imersão do monolítico na suspensão deverá ser repetida, antes ou após a etapa de calcinação.

A suspensão mais utilizada para a aplicação de suportes óxidos como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é a coloidal. Por se tratar de uma suspensão de partículas grandes, onde ocorre o preenchimento dos macroporos da corderita, obtém-se bons resultados com relação ao recobrimento da estrutura monolítica. Além dessa, pode ser utilizada uma mistura *sol-gel* contendo o material que será aplicado como suporte secundário dissolvido no líquido. Neste caso, o recobrimento atinge todos os poros da estrutura de corderita. Porém, o recobrimento apresenta um aspecto quebradiço e frágil.

Outra suspensão muito utilizada é a lama (*slurry*), onde uma suspensão de partículas grandes, maiores do que os macroporos da estrutura monolítica, e de partículas de um ligante são inseridos nos canais do monolito. O ligante tem a função de facilitar a deposição da fase óxida sobre a superfície do suporte, de modo que a medida

que o líquido vai evaporando as partículas grandes se aproximam, enquanto que as partículas do ligante depositam-se entre as partículas maiores devido a forças capilares (NIJHUIS *et al.*, 2001).

Independente do tipo de suspensão empregada, o principal objetivo do processo de recobrimento da estrutura monolítica é a formação de uma camada homogênea e perfeitamente aderida às paredes do monolito. Segundo a literatura (AGRAFIOTIS E TSETSEKOU, 2000), para o processo de recobrimento ser eficiente é necessário o ajuste de algumas características da solução como, por exemplo, viscosidade e índice de acidez.

Para a realização deste trabalho, buscou-se na literatura metodologias para impregnar alumina sobre um suporte pré-moldado utilizando uma suspensão contendo uréia e nitrato de alumínio. Entre os trabalhos encontrados podem ser citados: LIU *et al.* (2004); SARACCO E MONTANARO (1995); e KNIJFF *et al.* (1991). Destes, o que melhor descreveu a metodologia experimental, de tal forma que é possível reproduzir as soluções utilizadas, foram SARACCO E MONTANARO (1995).

A literatura citada utilizou o método da uréia modificado para preparar e precipitar uma alumina de transição sobre as paredes porosas de um tubo de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Neste método a uréia se decompõe a uma taxa apreciável em suspensões aquosas a temperaturas acima de 90°C. À medida que a decomposição da uréia prossegue, o Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pode ser hidrolizado, como mostra a reação global apresentada na Equação 3.1. Os autores relatam a obtenção de bons resultados com relação ao aspecto e a aderência do recobrimento de suportes estruturados.



Todo o procedimento de deposição foi realizado em diferentes amostras com um progressivo número de repetições (de 1 a 5). SARACCO E MONTANARO (1995) afirmam que a partir do terceiro ciclo ocorre uma pequena diminuição de peso devido a aglomeração de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos poros, de tal forma que a solução não tenha acesso a algumas partes dos filtros. Repetir muitas vezes a etapa de recobrimento do suporte pode ocasionar o entupimento dos poros. Por este motivo, os autores citados

recomendam que ao utilizar o mesmo procedimento, não se deve realizar mais do que dois ciclos de deposição no suporte. Por outro lado, condições operacionais mais rigorosas podem eventualmente ocasionar um aumento da quantidade de alumina depositada sobre o suporte sem ocorrer um extensivo entupimento dos poros.

Para o processo de recobrimento ser considerado eficiente é necessário que uma quantidade percentual do suporte secundário seja depositado sobre as paredes do monolito com o menor número de imersões possíveis. Porém, para atingir um percentual de 20 a 30% (em peso) são necessárias imersões sucessivas; não sendo possível atingir este percentual com apenas 1 imersão. AGRAFIOTIS E TSETSEKOU (2000) avaliaram o efeito do número de imersões na quantidade de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositada sobre as paredes do monolito para amostras preparadas com lodos contendo partículas de 2 tamanhos diferentes e outras com a adição de 2 defloculantes diferentes (HCl e  $\text{NH}_4$ -PMA).

AGRAFIOTIS E TSETSEKOU (2000) observaram que quanto mais diluído for o lodo (30% pp de sólidos) a quantidade de suporte secundário depositado sobre o monolito atingirá um teor entre 5 e 7% pp para cada imersão, independente do tamanho de partícula do lodo e do tipo de defloculante utilizado. Por outro lado, a medida que o lodo se torna mais denso o teor de suporte impregnado aumenta para a faixa de 5 a 10% pp para cada imersão, e este teor se torna dependente da viscosidade do lodo. Por exemplo, para um lodo com um teor de sólido de 40% pp, estes autores observaram que ao utilizar um lodo mais viscoso atingiu-se um aumento de peso do suporte de 31% depois de 2 repetições, enquanto que um lodo menos viscoso atingiu um aumento de peso do suporte de 22% com 3 repetições.

### **3.1.2 Aplicação da fase ativa**

Para a aplicação da fase ativa, os métodos disponíveis são basicamente muito similares aos métodos de preparação de catalisadores convencionais. Entre os métodos disponíveis para aplicar os precursores da fase ativa sobre as estruturas monolíticas podem ser citados: impregnação, troca-iônica, deposição-precipitação e *sol-gel*.

De modo geral, independente do método escolhido, pode-se destacar três etapas de preparação de catalisadores monolíticos: aplicação da fase ativa, secagem, e ativação do precursor, das quais as duas primeiras etapas são as consideradas de maior importância. De tal modo que podem até afetar as propriedades finais dos catalisadores.

### **3.1.2.1 Métodos em etapas sucessivas**

O método de impregnação pode ser separado em dois métodos diferenciados pelo volume de líquido utilizado: impregnação seca, no qual é utilizado um volume de líquido igual ao volume de poro do suporte; e impregnação úmida, no qual é utilizado um excesso de volume de líquido (CYBULSKI E MOULIJN, 2006).

O método de adsorção (troca-iônica) é similar ao método de impregnação, exceto que após a imersão na solução salina, uma etapa de drenagem é adicionada e, conseqüentemente, somente as espécies adsorvidas permanecem aderidas a superfície do monolito. Geralmente resulta em um menor percentual de fase ativa depositada sobre a estrutura monolítica. O procedimento adotado por LIGURAS *et al.* (2004 a) para depositar Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a corderita ilustra este método. O método de adsorção constitui em mergulhar o monolito em uma solução de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e calciná-lo a 550° C. O monolito recoberto com lantânio foi imerso em uma solução de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e calcinado nas mesmas condições anteriores.

### **3.1.2.2 Métodos em uma única etapa**

O método de deposição-precipitação pode ser ilustrado pelo procedimento adotado por WAHLBERG *et al.* (1999) para a preparação de catalisador CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordeirita, no qual uma suspensão aquosa de alumina foi misturada com uma solução aquosa de (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e uréia. Neste caso a uréia tem a função de agente precipitante. A quantidade de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e uréia apresentou uma razão molar igual a 1/9. Neste processo a uréia se decompõe elevando o pH da solução, e conseqüentemente, os íons de hidróxido de cobre precipitam e ancoram sobre a superfície de alumina. O pó resultante foi moído, e outra suspensão foi preparada com este material, adicionando água e sílica-sol. Esta mistura foi então agitada por 2 h e levemente misturada por 22 h. As peças de monolito foram repetidamente imersas nesta mistura, e posteriormente secas e calcinadas em ar a 500° C por 2 h.

Com o método *sol-gel* pode-se depositar simultaneamente o suporte secundário e o precursor da fase ativa, de modo que o catalisador resultante contém uma camada de suporte secundário e do precursor da fase ativa. Este método pode ser ilustrado pelo procedimento adotado por LIGURAS *et al.* (2004 a) para depositar Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a corderita. Neste procedimento foi preparada uma suspensão utilizando Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O como precursores. A estrutura monolítica foi imersa nesta suspensão sem receber nenhum pré-tratamento, e calcinada a 550° C. Neste último a sol Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> exerce a função de ligante, favorecendo a deposição dos precursores na superfície monolítica.

### **3.1.2.3 Efeito do método de preparação**

Tendo em vista que o procedimento de preparação do catalisador afeta as propriedades finais dos catalisadores, WAHLBERG *et al.* (1999) compararam o método de recobrimento do monolito por impregnação com o de deposição-precipitação. No método de impregnação úmida utilizado, o suporte secundário ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a fase ativa (CuO) foram impregnados separadamente sobre as paredes do monolito. Neste procedimento os autores utilizaram uma suspensão aquosa contendo 25% pp de alumina, 1% pp de sílica sol (ligante) e 0,5 M HNO<sub>3</sub>. Esta suspensão foi agitada rapidamente por 2 h, e após levemente misturada por 22 h. As amostras foram secas a 200° C por 2 h e, então, pesadas. Ao atingir o peso esperado, as peças foram calcinadas em atmosfera de ar por 2 h a 500° C.

A fase ativa foi aplicada posteriormente à calcinação, através de uma solução aquosa de nitrato de cobre (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Após a etapa de imersão, as amostras passaram por um tratamento térmico em atmosfera de ar constituído por uma secagem a 200° C por 2 h; seguida de calcinação em 500° C por 2 h.

As amostras preparadas pelo método de deposição- precipitação seguiram o procedimento descrito anteriormente (WAHLBERG *et al.*, 1999). Os resultados mostraram que visualmente as amostras preparadas por impregnação não apresentaram uma coloração homogênea. Os suportes ficaram pretos no exterior, enquanto que no interior dos canais apresentaram uma coloração verde clara com algumas áreas pretas. Já as amostras preparadas por impregnação apresentaram uma coloração mais

homogênea ao longo do monolito. Porém, o recobrimento com este método resultou em uma camada frágil e quebradiça.

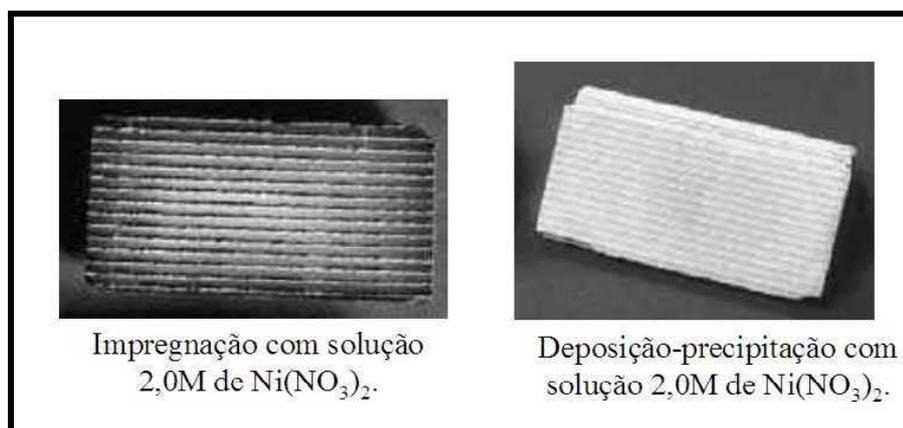
Com relação a quantidade de cobre depositada, o método de deposição-precipitação resultou numa quantidade média de cobre depositado sobre as áreas analisadas do monolito maior do que a quantidade obtida pelo método de impregnação. Outro aspecto observado foi que este último método formou partículas de cobre maiores nas extremidades do suporte. A análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) mostrou que ambos métodos resultam na formação de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+$ . Porém, as amostras preparadas por impregnação apresentaram mais traços da espécie  $\text{Cu}^+$  do que as preparadas por deposição-precipitação (WAHLBERG *et al.*, 1999).

Todas as amostras preparadas por WAHLBERG *et al.* (1999) apresentaram temperatura de redução menor do que a temperatura da amostra de referência ( $\text{CuO}$ ), fato que pode ser explicado por um efeito de dispersão do cobre sobre o suporte ou um efeito de interação entre as espécies de cobre e o suporte. Entretanto, as amostras obtidas por deposição-precipitação foram mais facilmente reduzidas do que as amostras obtidas por impregnação.

No trabalho publicado por WAHLBERG *et al.* (1999), ficou claro que o método de deposição-precipitação conduz a catalisadores com a fase ativa com melhor deposição sobre a superfície, formando uma camada mais homogênea. O tamanho das espécies de cobre nas amostras obtidas por impregnação aumentaram do centro para as extremidades do suporte, onde o óxido de cobre foi identificado, enquanto que nas amostras obtidas por deposição-precipitação foram identificadas partículas menores bem dispersas. A espécie  $\text{CuO}$  foi a única espécie identificada; porém os autores não descartaram a possibilidade da existência de outras espécies amorfas de cobre, como por exemplo aluminato de cobre.

Outros autores que avaliaram o efeito do método de preparação nas propriedades finais dos catalisadores monolíticos foram VERGUNST *et al.* (2001). O método de deposição-precipitação foi realizado utilizando uma solução de 0,2 M de nitrato de níquel e 2,0 M de uréia. O monolito foi colocado em um cilindro de vidro estreito e aquecido até 80° C, e mantido nesta temperatura por 12 h. Após este período, as

amostras foram lavadas com cuidado e receberam tratamento térmico constituído por secagem em um forno com fluxo de ar e calcinação a 450° C por 12 h. Este procedimento resultou em amostras contendo um teor de 2,0% pp de NiO. Estes autores também observaram que a distribuição da fase ativa é mais uniforme ao longo do suporte monolítico quando se utiliza o método de deposição-precipitação.



**Figura 3.2:** Efeito do tipo do método de deposição de níquel sobre o monolito (VERGUNST *et al.*, 2001).

Na Figura 3.2 é possível notar a diferença nas distribuições da fase ativa depositada por impregnação e por deposição-precipitação, que pode ser explicada através da formação de um complexo insolúvel neste último método, prevenindo a migração de níquel durante o processo de secagem (VERGUNST *et al.*, 2001).

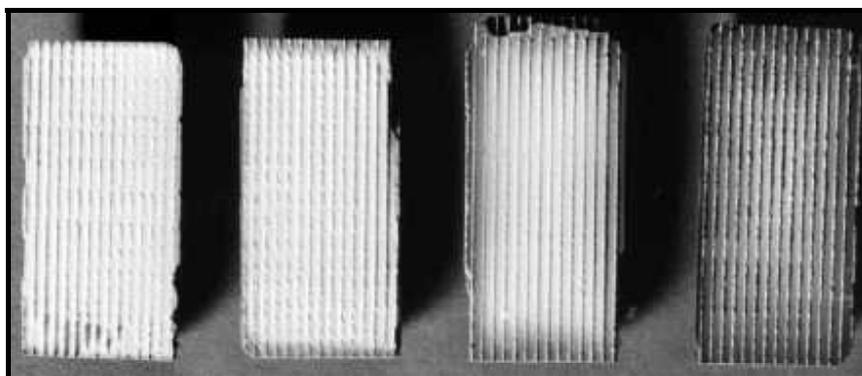
#### **3.1.2.4 Efeito da concentração da fase ativa**

Considerando que a distribuição da fase ativa sobre o monolito nem sempre é uniforme, VERGUNST *et al.* (2001) avaliaram as condições experimentais da preparação do catalisador monolítico com o objetivo de obter uma distribuição homogênea da fase ativa sobre a estrutura monolítica. Um dos aspectos analisados pelos autores foi o efeito da concentração do precursor metálico na solução de imersão dos monolitos recobertos com 19,6% pp de alumina utilizando o sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este sistema apresenta a distribuição da fase ativa visualmente distinta.

Os catalisadores foram impregnados com uma solução contendo 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 M de nitrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). Após a imersão nestas soluções por 1 h, os monolitos foram retirados e o excesso de líquido dos canais foi removido com ar. As

amostras foram secas num forno com fluxo de ar e calcinadas a 450° C por 2 h (VERGUNST *et al.*, 2001).

Os perfis de impregnação foram avaliados visualmente após cortar os monolitos em duas partes no sentido do comprimento (Figura 3.3). A quantidade média de óxido metálico depositada sobre a superfície do monolito foi estimada pelo aumento de peso das amostras após a calcinação. Embora este não seja o método mais preciso, os autores citados consideraram suficiente para a realização deste estudo. A variação da concentração de níquel na solução de impregnação dos monolitos foi considerada proporcional a escala de cinza das amostras, como mostra a Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Efeito da concentração de níquel na solução de impregnação da direita para a esquerda: 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0M de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente (VERGUNST *et al.*, 2001).

A utilização de uma solução com baixa concentração de níquel resultou na formação de uma camada muito fina, próxima ao exterior do monolito. Com o aumento da concentração, aumentaram as regiões sobre as quais o níquel se depositou. De modo que a concentração de 2,0 M de Ni resultou num recobrimento quase uniforme para este tamanho de suporte. As quantidades de níquel depositadas sobre o suporte estruturado, na forma de óxido de níquel (NiO), foram 0,29%; 0,74%; 1,42%; e 3,16% (em peso), após a impregnação com as soluções de nitrato de níquel com concentração de 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 M, respectivamente.

#### **3.1.2.5 Efeito do método de secagem**

VERGUNST *et al.* (2001) afirmam que a etapa de secagem é de muita importância durante a preparação dos catalisadores monolíticos. E vários métodos estão

sendo estudados de modo a prevenir a redistribuição dos precursores da fase ativa. Os métodos investigados pelos autores foram secagem estática, secagem forçada, secagem com microondas e resfriamento.

Para evitar a migração da fase ativa durante a etapa de secagem, foram avaliados os seguintes fatores: (1) formação de um complexo insolúvel através do método de preparação por deposição-precipitação (que foi discutido anteriormente, no item 3.1.2.2 deste trabalho); (2) aquecimento de toda a superfície, inclusive no interior da estrutura, promovendo uma secagem uniforme tanto nas superfícies externas como no interior dos canais, através de microondas; e, (3) evitar a migração do líquido para a parte externa da estrutura (resfriamento).

Os resultados mostraram que todos estes métodos resultaram em uma distribuição uniforme da fase ativa. Além disso, a fase ativa tende a migrar na direção da superfície que está em contato com o ar quente e seco, ou seja, para a região onde a evaporação ocorre durante o processo de secagem forçada. De modo que a fase ativa irá se acumular na superfície externa que entra em contato com o ar seco (VERGUNST *et al.*, 2001).

VERGUNST *et al.* (2001) salientaram que tanto a secagem por resfriamento como por microondas não são métodos convencionais aplicados durante a preparação de catalisadores. Uma vez que estes métodos já se encontram bem desenvolvidos, pois são muito utilizados na indústria de alimentos, se mostraram muito eficientes ao serem aplicados durante a preparação de catalisadores monolíticos.

## **3.2 Aplicação de Monolitos como Suporte Catalítico**

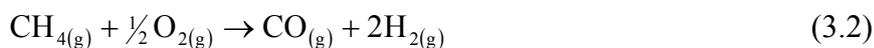
Entre os processos que foram avaliados com êxito aplicando catalisadores monolíticos, podem ser citados a desidrogenação oxidativa, a oxidação parcial catalítica, reforma a úmido de alcanos, craqueamento de nafta, síntese de gasolina, metanação e a produção de ácido cianídrico (HCN). Atualmente há um crescente interesse no desenvolvimento de processos utilizando reatores com base em monolitos e

tempo de contato extremamente baixo. Neste caso, os dois processos mais importantes são: produção de olefinas através da desidrogenação oxidativa de parafinas leves e produção de hidrogênio através da oxidação parcial de hidrocarbonetos.

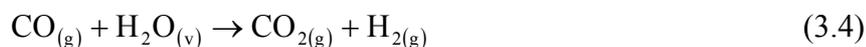
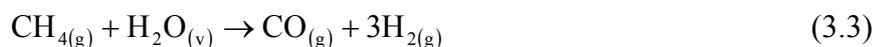
Segundo GROPP *et al.* (2006), a expressão “reatores com baixo tempo de contato” representa os reatores pelos quais o fluido escoia com alta vazão num pequeno volume de reator, apresentando um tempo de contato da ordem de milisegundos. Schmidt e colaboradores, da Universidade de Minnesota, vem estudando a aplicação de catalisadores monolíticos para a conversão em uma única etapa de gás natural, eteno e propeno em gás de síntese, obtendo regularmente altos percentuais de conversão e seletividade. O reator consiste num tubo de quartzo com 18 mm de diâmetro interno que comporta tanto um leito com empacotamento de gaze quanto um leito monolítico. A possibilidade de ocorrer caminho preferencial dos gases reagentes no espaço entre o catalisador e a parede do reator de quartzo foi minimizada selando o catalisador com lã de sílica-alumina para altas temperaturas (HICKMAN E SCHMIDT, 1992).

### **3.2.1 Oxidação parcial do metano**

O metano, principal componente do gás natural, pode ser convertido a gás de síntese, através da reação de oxidação parcial numa estrutura monolítica cerâmica impregnada com ródio, com tempo de contato de alguns milisegundos, de acordo com a Equação 3.2.



Segundo WITT E SCHMIDT (1996) este processo ocorre autotermicamente, atingindo conversões de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e seletividade para o gás de síntese acima de 90%. Em paralelo, também é possível ocorrer as reações de reforma com vapor e a de deslocamento gás-água, devido ao baixo tempo de contato (Equação 3.3 e 3.4).



As reações de reforma do CH<sub>4</sub> podem vir associadas às reações de formação de coque, como mostram as Equações 3.5 e 3.6. Porém, a análise termodinâmica mostrou que a tendência a formação de coque é coibida por altas temperaturas e altas razões molares entre O<sub>2</sub>/C e H<sub>2</sub>O/C (LEE *et al.*, 2005).



### 3.2.1.1 Efeito da variação da velocidade espacial do gás ( $h^{-1}$ , GHSV)

Na década de 90, devido a falta de estudos sistemáticos sobre a oxidação parcial do metano com tempo de contato variável disponíveis na literatura, WITT E SCHMIDT (1996) avaliaram o comportamento da seletividade dos produtos que contém carbono e do hidrogênio, da conversão de metano, e das temperaturas do início e do final do catalisador variando a velocidade espacial do gás ( $h^{-1}$ ).

Os resultados mostraram que à medida que a velocidade espacial aumentou houve o favorecimento da formação dos produtos de combustão. Ou seja, ocorreu a diminuição da seletividade para o CO e o aumento da seletividade para o CO<sub>2</sub>. A conversão de O<sub>2</sub> foi completa até atingir a velocidade espacial de  $4,4 \times 10^5 h^{-1}$ , após este valor a conversão decresceu rapidamente. Já a conversão de metano aumentou progressivamente com o aumento da velocidade espacial entre  $5 \times 10^4$  e  $1 \times 10^5 h^{-1}$ , mas diminuiu linearmente a partir do último valor.

Os resultados mostraram que com velocidades espaciais baixas ( $6 \times 10^4 h^{-1}$ ) e muito altas ( $4 \times 10^6 h^{-1}$ ) a composição da saída do reator constituiu de produtos principais da reação de oxidação parcial do CH<sub>4</sub>: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, e de gases não reagidos, além de menos de 0,1% de outros produtos formados. Entretanto, com velocidades espaciais intermediárias foram observados quantidades significativas de produtos resultantes do acoplamento do CH<sub>4</sub>, onde os principais co-produtos gerados são eteno e etano. Os autores afirmam que em trabalhos anteriores não constava a ocorrência de reações de acoplamento do metano em condições experimentais similares aquelas empregadas por eles (WITT E SCHMIDT, 1996).

HOHN *et al.* (1998) publicaram resultados de experimentos sobre o acoplamento de metano em catalisadores monolíticos de Pt e compararam estes resultados com o trabalho anterior para catalisadores monolíticos de Rh. Os resultados mostraram que a medida que a velocidade espacial aumentou (entre  $2 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  e  $9 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ) a seletividade para os co-produtos C2 também aumentou; de modo que estes co-produtos desapareceram quando a velocidade espacial atingiu um valor maior do que  $5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ .

A literatura mostra que é possível obter alta seletividade para o gás de síntese em velocidades espaciais específicas, porém um aumento excessivo na velocidade espacial leva a perdas de conversão e seletividade. HOHN E SCHMIDT (2001) mostraram que para o catalisador de Rh a conversão de  $\text{CH}_4$  é igual a 90% e a seletividade para o gás de síntese é de 94%, utilizando velocidades espaciais em torno de  $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ . Quando a velocidade espacial aumenta para  $1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  ocorre uma diminuição da conversão e da seletividade. Porém, estes autores observaram que ao utilizar catalisadores monolíticos, a conversão de  $\text{CH}_4$  e a seletividade para o gás de síntese decrescem significativamente com o aumento da velocidade espacial. Esta diminuição na conversão e na seletividade é decorrente da variação na temperatura do início e do final do monolito, mais pronunciada a medida que a velocidade espacial aumenta. Ou seja, velocidades espaciais muito altas resultam em baixa temperatura no início do monolito favorecendo a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que alta temperatura no final é suficiente para permitir que ocorram reações em fase gasosa que levam a produzir 3% de hidrocarbonetos C2. Por este motivo que altas velocidades espaciais favorecem as reações de acoplamento do metano.

WITT E SCHMIDT (1996), HOHN *et al.* (1998) e HOHN E SCHMIDT (2001) mostraram que os catalisadores monolíticos com altas velocidades espaciais e baixo tempo de contato, reduzem o seu desempenho para a reação de oxidação parcial do metano. Altas velocidades espaciais diminuem a seletividade para o gás de síntese, favorecendo as reações que ocorrem em temperaturas mais baixas, como a reação de oxidação completa do metano. Entretanto, como esta reação libera grande quantidade de energia, aumenta a temperatura da zona posterior do catalisador monolítico favorecendo as reações em fase gasosa, responsáveis pela formação de co-produtos devido ao

acoplamento do metano. Estes resultados sugerem que possa ocorrer efeito de transferência de massa nessas condições experimentais.

TRAVAZZI *et al.* (2004) estudaram o efeito da velocidade espacial para duas temperaturas: 661° C e 761° C. Os resultados mostraram que para baixas velocidades espaciais (alto tempo de contato) a conversão de O<sub>2</sub> foi completa. Entretanto, com o aumento da velocidade espacial a conversão de O<sub>2</sub> diminuiu significativamente, independentemente da temperatura, indicando que a taxa de consumo do O<sub>2</sub> apresenta um controle difusivo externo devido a baixa concentração superficial. Além disso, observaram que o efeito da temperatura é significativo em baixo tempo de contato, causando uma diminuição significativa na conversão de CH<sub>4</sub>.

### **3.2.1.2 Efeito da concentração de O<sub>2</sub> na alimentação**

O efeito da concentração de oxigênio na alimentação do reator na reforma oxidativa do metano é significativo para a produção de hidrogênio. De modo que, a medida que a razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> aumenta, a seletividade para as reações de acoplamento de metano tende a aumentar, uma vez que se criam condições favoráveis à dimerização do CH<sub>3</sub>. Por outro lado, baixas razões CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> e altas velocidades espaciais favorecem o acoplamento do CH<sub>4</sub> sobre Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WITT E SCHMIDT, 1996).

HOHN *et al.* (1998) também observaram este comportamento quando o Rh foi substituído pela Pt. Ao comparar estes dois sistemas verificou-se que a seletividade para os co-produtos C<sub>2</sub> é 2 vezes maior em catalisador de Pt do que em catalisador de Rh. Outro aspecto importante com relação a aplicação de Rh e Pt como fase ativa, é a diferença na seletividade para o CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O. A Pt apresenta maior seletividade para o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O do que o Rh e atinge temperaturas de reação mais altas, levando a formação de maior quantidade de co-produtos resultantes do acoplamento do CH<sub>4</sub>.

LEE *et al.* (2005) investigaram o efeito das razões molares O<sub>2</sub>/C no desempenho do processo de ATR, avaliando o comportamento da temperatura do leito, a conversão do metano, a distribuição dos produtos e a eficiência da reação de reforma do metano. Os resultados mostraram que a temperatura do leito variou linearmente com a razão O<sub>2</sub>/C, para todas as combinações possíveis para a razão H<sub>2</sub>O/C (1,2-1,7) e todos os

níveis de energia utilizados na entrada. Segundo os autores este comportamento era esperado porque uma alta razão  $O_2/C$  promove as reações de oxidação total e parcial do metano no leito catalítico de ATR.

Os resultados mostraram que a conversão do metano aumentou com o aumento da razão  $O_2/C$ . Na reação de reforma do metano, as altas conversões contribuem para um aumento da quantidade total de  $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , porém a distribuição destes produtos favoreceu altas concentrações de  $CO$  e poucas variações nas concentrações de  $CO_2$  e  $H_2$ .

### **3.2.1.3 Efeito da quantidade de $H_2O$ na alimentação**

A concentração de  $H_2O$  utilizada na alimentação do reator influi sobre a produção de hidrogênio na reforma oxidativa do metano. Ao contrário do efeito da variação da razão  $O_2/C$ , a adição de  $H_2O$  na alimentação resultou numa menor quantidade formada de  $CO$ . De acordo com LEE *et al.* (2005) o efeito da água pode se manifestar das seguintes maneiras: (1) altas concentrações alteram o efeito das reações de reforma a vapor d'água e de deslocamento gás-água; (2) excesso de vapor (ou diluentes como nitrogênio) causa variações na temperatura; e (3) o fluxo de massa e a temperatura das várias correntes de vapor que chegam à entrada do reator de ATR alteram o balanço de energia e, conseqüentemente, as temperaturas do leito catalítico.

### **3.2.1.4 Efeito do teor metálico do catalisador**

A eficiência do catalisador monolítico está diretamente relacionada com o teor de metal impregnado (HOHN E SCHMIDT, 2001). O efeito da velocidade espacial sobre a conversão de  $CH_4$  e  $O_2$ , e a seletividade para  $CO$  e  $H_2$  foi estudado com três teores diferentes de  $Rh$  impregnado sobre a estrutura monolítica: 5,3%, 7,8%, e 10,3% (em peso). Os resultados mostraram que os catalisadores com 7,8% pp e 10,3% pp de  $Rh$  apresentaram um comportamento semelhante para todas as variáveis. Além disso, apresentaram uma leve queda na conversão e na seletividade com o aumento da velocidade espacial. Já o catalisador com 5,3% pp de  $Rh$  apresentou uma grande perda de conversão e seletividade. Altos teores de  $Rh$  em catalisadores monolíticos mantém a atividade para uma ampla faixa de velocidade espacial. Porém, os resultados sugerem que há uma tendência de queda na conversão e na seletividade para velocidades espaciais superiores a  $5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ .

### **3.2.1.5 Efeito da temperatura**

TRAVAZZI *et al.* (2004) investigaram o efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  em condições isotérmicas. Os resultados mostraram que com uma alimentação estequiométrica para a reação de combustão total ( $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ ) obteve-se uma baixa conversão a  $450^\circ\text{C}$ , e com o aumento da temperatura a conversão de  $\text{O}_2$  cresceu rapidamente, atingindo a conversão completa em  $570^\circ\text{C}$ . Acima desta temperatura, observou-se um rápido aumento na conversão de metano, sugerindo a existência de reações secundárias que não envolvem o  $\text{O}_2$ . Além disso, o aumento na temperatura do catalisador confirma a presença de uma zona inicial exotérmica, seguida por uma zona endotérmica.

Entre  $550$  e  $600^\circ\text{C}$  foi observado que há a formação preferencial de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , obtendo-se  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  em pequenas quantidades. Porém acima de  $600^\circ\text{C}$  houve um aumento significativo na produção de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , demonstrando a ocorrência de um caminho indireto para a oxidação parcial do metano, no qual ocorreu uma rápida oxidação total do metano e reações endotérmicas mais lentas de reforma com vapor d'água e com  $\text{CO}_2$ . Entretanto, os resultados não excluem a existência de rotas diretas de formação de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  nas temperaturas mais baixas, nas quais o  $\text{O}_2$  permanece presente e as reações consecutivas ativas.

### **3.2.1.6 Efeito do diâmetro do monolito**

WITT E SCHMIDT (1996) estudaram a influência do diâmetro do monolito na oxidação parcial do metano para os diâmetros de 5, 11 e 18 mm. Os dados coletados para os diâmetros de 11 e 18 mm abrangem velocidades espaciais entre  $5 \times 10^4$  e  $1 \times 10^6\text{ h}^{-1}$ , e apresentaram comportamentos semelhantes. Já para o diâmetro de 5 mm as variações na seletividade ocorrem com altas velocidades espaciais, a partir de  $1 \times 10^6\text{ h}^{-1}$ . Segundo os autores podem ser justificados por três diferentes fatores.

- (1) A medida que a velocidade espacial aumenta, os catalisadores monolíticos tendem a operar próximo à condições adiabáticas, promovendo um perfil de temperatura linear ao longo do catalisador, que por sua vez aumenta a seletividade e a conversão.
- (2) O regime de escoamento do gás entrando no catalisador pode afetar a distribuição dos produtos na saída do reator. O número de Reynolds

calculado para os gases entrando no reator antes de atingir o leito catalítico foi de aproximadamente 1000 para o diâmetro de 18 mm, 1500 para o de 11 mm, e 2700 para o de 5 mm. Estes valores sugerem que o escoamento dos gases que entram nos reatores de 18 e 11 mm é laminar, enquanto que o escoamento dos gases que entram no reator de 5 mm é turbulento. De modo que, o fluxo turbulento pode favorecer a formação de um perfil de concentração mais uniforme ao longo do reator, promovendo a reação e atingindo altas conversões e seletividades.

- (3) A geometria do catalisador também pode apresentar um efeito significativo na distribuição dos produtos. O diâmetro do poro de um monolito de 45 poros por polegada quadrada é de aproximadamente 0,5 mm, o que corresponde a uma razão entre o poro característico e o diâmetro do monolito de 0,1 para o diâmetro de 5 mm, de 0,05 para o diâmetro de 11 mm e de 0,03 para o diâmetro de 18 mm. Segundo os autores a diferença nesta razão pode causar um efeito significativo no regime de escoamento dos gases ao longo do catalisador monolítico, aumentando a seletividade e a conversão dos reagentes em altas velocidades espaciais. De modo que, altas velocidade espaciais eliminam o efeito de transferência de massa nos poros e favorecem as reações superficiais ou em filme gasoso.

No entanto, WITT E SCHMIDT (1996) afirmam que o diâmetro do catalisador monolítico é de fundamental importância para projetar um reator para produção de gás de síntese de forma eficiente, e que mais experimentos devem ser realizados para esclarecer o aparente efeito do diâmetro do reator. Com isso, determinar o tempo de residência limite na produção de gás de síntese.

### **3.2.1.7 Estabilidade do catalisador**

De acordo com LEE *et al.* (2005) um catalisador para a reação de ATR deve apresentar boa performance e estabilidade na temperatura do leito e distribuição dos produtos ao longo de 2300 h de operação. Os testes de eficiência dos catalisadores foram realizados para os níveis de energia de entrada iguais a 4,0; 9,5 e 16,0 kWh com razão  $O_2/C$  igual a 0,57; 0,58 e 0,62; e  $H_2O/C$  igual a 1,22; 1,23 e 1,18. Os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que o catalisador monolítico manteve sua atividade praticamente estável durante todo o período dos testes, apresentando uma

produção de H<sub>2</sub> de aproximadamente 40%, em base seca, e uma conversão de CH<sub>4</sub> entre 96,0 e 99,9%.

A temperatura do leito apresentou uma queda gradual nas primeiras 600 horas de operação, estabilizando lentamente em seguida. Para a energia de entrada igual a 4,0 kWh a temperatura apresentou variações máximas de 20° C a partir de 1000 horas de operação até o final do teste. LEE *et al.* (2005) afirmam que estas variações podem ser atribuídas à variações na concentração de metano na alimentação do reator oriundo de cilindros comerciais. A distribuição dos produtos em função do tempo de operação para cada um dos níveis de energia de entrada em condições operacionais permaneceu constante, dentro dos limites de erros experimentais e analíticos, ao longo de todo o tempo de operação (2030 h). Embora o gás natural utilizado na alimentação do reator apresentasse traços de enxofre da ordem de 20 a 50 ppm, os resultados sugerem que este catalisador se mostrou tolerante a estes níveis de enxofre ao longo de todo o tempo de duração dos testes.

### **3.2.2 Oxidação parcial de parafinas leves e outros hidrocarbonetos**

A oxidação de parafinas leves em reatores com baixo tempo de contato foi estudada por SCHMIDT *et al.* (2003) e KRUMMENACHER E SCHMIDT (2004). No primeiro caso, o autor explorou a oxidação parcial catalítica de hidrocarbonetos (metano, butano, n-hexano, isso-octano, decano) nos estados estacionário e transiente utilizando um catalisador de Rh com suporte monolítico de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com o objetivo de determinar qual dos alcanos pesados pode ser satisfatoriamente convertido a H<sub>2</sub> e CO, bem como, a possibilidade da geração de hidrogênio em células a combustível e motores de combustão interna.

Os experimentos em estado estacionário mostraram que o reator catalítico para a oxidação parcial em milisegundos é eficiente para a geração de H<sub>2</sub> utilizando uma ampla faixa de combustíveis. As conversões obtidas para todos os hidrocarbonetos foram muito altas para altas razões de C/O, próximas à razão de gás de síntese estequiométrica, mas diminuiu à medida que a razão C/O aumenta.

Os experimentos em estado transiente, por sua vez, reforçaram a possibilidade de produzir gás de síntese diretamente em uma célula a combustível e motores de combustão interna a partir de hidrocarbonetos. Entretanto, estes experimentos indicam que existem alguns parâmetros que precisam ser ajustados para atingir uma rápida ignição. As misturas metano/ar, butano/ar e isooctano/ar passaram da temperatura ambiente à temperatura de reação em menos de 5 s, simplesmente utilizando o calor liberado pela combustão.

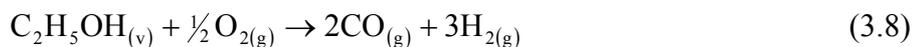
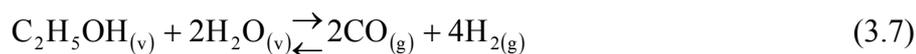
KRUMMENACHER E SCHMIDT (2004) estudaram a oxidação parcial do n-decano utilizando superfícies metálicas de Rh e Pt. Além disso, examinaram com mais detalhes os efeitos do banho de imersão e do tamanho do poro do suporte monolítico, para determinar como estas variáveis afetam a obtenção de H<sub>2</sub> e parafinas.

Estes autores também estudaram o efeito do recobrimento (*washcoating*) da estrutura monolítica de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita com 80 poros por polegada quadrada com o catalisador Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os resultados mostraram que este recobrimento aumentou a seletividade para o gás de síntese em aproximadamente 5%. Enquanto que o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou uma seletividade 25% maior para a formação de olefinas.

### **3.2.3 Oxidação parcial e reforma oxidativa de etanol**

Os reatores monolíticos com baixo tempo de contato também estão sendo aplicados para a produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma oxidativa de álcoois, como por exemplo metanol, etanol e propanol. Com relação ao etanol, foram encontrados os seguintes trabalhos: WANAT *et al.* (2005), LIGURAS *et al.* (2004(a, b)); WAHLBERG *et al.* (1999).

A reação de reforma oxidativa a vapor é vista como uma alternativa para a produção de H<sub>2</sub>, combinando as reações de reforma a vapor (Equação 3.7) e de oxidação parcial do etanol (Equação 3.8) com a reação de deslocamento gás-água (Equação 3.9). Esta reação global geralmente entra em equilíbrio a altas temperaturas; porém para obter um equilíbrio favorável e maior concentração de H<sub>2</sub> se faz necessário temperaturas mais baixas, mas cineticamente limitadas (SALGE *et al.*, 2005).



Combinando a reação de deslocamento gás-água com as reações de reforma é possível reduzir a concentração de CO, gerando a quantidade de calor necessária para a oxidação parcial do etanol. Considerando que todo o CO é convertido a CO<sub>2</sub>, obtém-se a reação global apresentada pela Equação 3.10. Segundo a literatura (DELUGA *et al.*, 2004; SALGE *et al.*, 2005), adicionando uma mistura de vapor d'água e ar resulta na maximização da produção de H<sub>2</sub> e a minimização de CO, num processo exotérmico.



WANAT *et al.* (2005) avaliaram os produtos e os possíveis mecanismos da reforma oxidativa de álcoois com diferentes catalisadores. Segundo estes autores, o metanol e o etanol reagem rapidamente na superfície do catalisador produzindo principalmente H<sub>2</sub> e CO, de forma que as espécies alcoxil não chegam a se decompor totalmente sobre a superfície de metais nobres. Enquanto que o propanol leva a formação de produtos C2 e C3, que são obtidos através de reações homogêneas na fase gasosa. Além disso, observaram que os catalisadores de metais nobres apresentam alta atividade e seletividade para o gás de síntese na reação de reforma oxidativa do metanol. Porém, utilizando o catalisador Pd/ZnO a seletividade para o H<sub>2</sub> foi de 96% e a conversão de etanol de 70%. Porém, os catalisadores Pt e Rh suportados em monolitos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram altas conversões e baixa seletividade para o H<sub>2</sub>. Entre os co-produtos formados, a seletividade para o CH<sub>4</sub> foi de 1%.

A seletividade para a reforma oxidativa de álcoois varia significativamente com o tamanho e a estrutura da cadeia do álcool utilizado. Os catalisadores avaliados na conversão de álcoois foram Rh-CeO<sub>2</sub>, Rh-Co, Rh-Ru, e Rh suportado em corderita, e os resultados mostraram que a formação de gás de síntese foi favorecida em baixas razões C/O para todos os álcoois. As seletividades obtidas para o H<sub>2</sub> e o CO indicaram que a

quantidade de gás de síntese formada diminuiu à medida que o tamanho da cadeia de álcool aumenta, resultando em uma maior formação de co-produtos(WANAT *et al.*, 2005).

### **3.2.3.1 Desempenho e estabilidade dos catalisadores**

LIGURAS *et al.* (2004 a,b) aplicaram Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em monolitos de corderita e avaliaram o desempenho dos mesmos em função da temperatura de reação e da velocidade espacial. Os resultados mostraram que ambos catalisadores apresentaram alta conversão para o etanol e seletividade para o H<sub>2</sub>; assim como boa habilidade para promover a reação de deslocamento gás-água, devido a maior seletividade para o CO<sub>2</sub> do que para o CO, em diferentes condições experimentais.

A velocidade espacial apresentou dois efeitos significativos: o aumento da velocidade espacial ocasionou uma queda na conversão do etanol e na seletividade para o H<sub>2</sub>, e um aumento de temperatura ao longo do leito catalítico. No início do leito ocorre a diminuição da temperatura devido ao aumento da velocidade espacial, resultando assim uma queda na conversão do etanol. Já no final do leito, a temperatura aumenta devido ao favorecimento das reações exotérmicas, de formação do CO<sub>2</sub>.

O aumento de temperatura ao longo do leito favorece o aumento da conversão do etanol e da seletividade para o H<sub>2</sub>, resultando numa compensação dos dois efeitos, uma vez que nestas condições a reação apresenta conversão completa do etanol e alta seletividade para o H<sub>2</sub>. Consequentemente, pequenas variações podem ser observadas no desempenho destes catalisadores, com o aumento da velocidade espacial. Entretanto, isto não pode ser levado em consideração para os casos extremos, quando os fluxos de reagentes forem muito baixos ou muito altos LIGURAS *et al.* (2004 a,b).

A desativação dos catalisadores de níquel é conhecida devido ao acúmulo de quantidades significativas de carbono nas reações de reforma e oxidação parcial. No entanto, LIGURAS *et al.* (2004 a,b) não observaram a desativação destes catalisadores por deposição de carbono. Por outro lado, o catalisador de Ru apresentou um sinal de desgaste, através de um pequeno deslocamento da seletividade do CO para valores próximos da seletividade do CO<sub>2</sub>.

Após 70 h de operação, foi feita a regeneração destes catalisadores (Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/corderita para estimar a quantidade de coque formada e testar a sua capacidade de regeneração. Os resultados mostraram que foram depositados 1,2g de carbono sobre o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita para cada litro de etanol processado, enquanto que sobre o catalisador Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foram depositados 0,08g carbono por litro de etanol processado (LIGURAS *et al.*, 2004 a,b).

### **3.2.3.2 Influência do método de preparação no desempenho dos catalisadores monolíticos**

Para verificar a influência do método de preparação no desempenho do catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizados três diferentes métodos de preparação: adsorção a partir de solução, *sol-gel* e *washcoating* (banho de imersão), descritos anteriormente, no item 3.1 deste capítulo.

Os catalisadores preparados por *sol-gel* e *washcoating* apresentaram alta atividade para a reforma com vapor do etanol, obtendo altas conversões de etanol, e um aumento significativo na seletividade para o H<sub>2</sub> acompanhado pela queda na seletividade do co-produto principal, o CH<sub>4</sub>, na faixa de velocidade espacial avaliada. O catalisador preparado por adsorção também apresentou um aumento na seletividade para o H<sub>2</sub> e uma diminuição na formação de CH<sub>4</sub>, entretanto, estas diferenças foram em menor proporção (LIGURAS *et al.*, 2004 a,b).

O catalisador que apresentou o pior desempenho foi preparado por adsorção, pois favoreceu a produção de grandes quantidades de acetaldeído e CO e pequenas quantidades de CO<sub>2</sub>, indicando uma menor atividade na reação de deslocamento gás-água. Segundo LIGURAS *et al.* (2004 a,b), o fraco desempenho deste catalisador reflete tanto a baixa quantidade de fase ativa depositada sobre o suporte monolítico como a menor disponibilidade da fase ativa na superfície exposta do catalisador, indicando que uma porção da fase ativa pode ter se depositado no interior dos poros do monolito.

Era de se esperar que com o aumento da velocidade espacial houvesse um aumento nas temperaturas máximas e médias dentro do catalisador, levando a reações completas dos reagentes, produzindo resultados significativamente melhores. Entretanto, nestas altas velocidades espaciais o catalisador preparado por *sol-gel* exibiu

um desempenho superior se tornando o método de preparação preferido por LIGURAS *et al.* (2004 a, b). No entanto, o desempenho mais estável do catalisador preparado por *washcoating* faz deste método o mais adequado para aplicações comerciais.

WAHLBERG *et al.* (1999) avaliaram o efeito do método de impregnação da fase ativa sobre o desempenho dos catalisadores monolíticos Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub> para a reação de oxidação total do etanol, utilizando uma mistura de gases na alimentação que se aproximasse da composição dos gases de exaustão de veículos movidos a etanol. Os métodos utilizados foram impregnação (Impr) e deposição-precipitação (DP) descritos e discutidos em detalhes na seção 2, resultando em quatro amostras distintas: Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Impr), Cu/TiO<sub>2</sub> (Impr), Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DP), Cu/TiO<sub>2</sub> (DP). Os catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> (Impr), Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DP) e Cu/TiO<sub>2</sub> (DP) apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento para a conversão do etanol em função da temperatura.

Com relação a conversão do CO, os catalisadores de alumina e titânio apresentaram comportamentos distintos. Os melhores resultados foram obtidos utilizando suporte de titânio. Já o catalisador Al-Impr atingiu uma conversão máxima de 80% no intervalo de temperatura que foi avaliado. Os autores observaram também a formação de co-produtos tais como acetaldeído, pequenas quantidades de éter dietílico e traços de metano e eteno. A formação de ácido acético não foi observada.

Com base no trabalho realizado WAHLBERG *et al.* (1999) pode-se dizer que o catalisador Al-Impr apresenta o pior desempenho para a oxidação do etanol, uma vez que apresenta a maior temperatura na qual o etanol atinge 50% de conversão (T<sub>50</sub>) e produz acetaldeído numa faixa de temperatura maior do que as outras amostras avaliadas. Por outro lado, os catalisadores de titânio apresentaram maior atividade para a oxidação do CO, devido a maior interação entre este óxido e as espécies de cobre dispersas sobre a sua superfície, apresentando, porém, o inconveniente de produzir maior quantidade de NO<sub>2</sub>.

### **3.2.3.3 Efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O e de O<sub>2</sub> na alimentação**

A estequiometria da reforma a vapor d'água estabelece que são necessários 3 moles de H<sub>2</sub>O para cada mol de etanol e 0,61 mol de O<sub>2</sub> para atingir a neutralidade

térmica ( $\Delta H_r \sim 0$ ). LIGURAS *et al.* (2004 a, b) avaliaram o efeito da razão molar  $H_2O/Etanol$  e  $O_2/Etanol$  sobre o catalisador  $Ru/\gamma-Al_2O_3/corderita$ . Os resultados mostraram que o aumento da razão  $H_2O/Etanol$  de 3/1 para 4/1 não resultou em um benefício significativo. No entanto, a variação da razão  $O_2/Etanol$  de 0,6 para 0,8 levou à conversão completa do etanol, resultando num aumento significativo da seletividade para o  $H_2$  e uma diminuição da seletividade para o  $CH_4$ .

Os autores observaram também que a diminuição da razão molar  $H_2O/Etanol$  para 2/1 resultou na diminuição da seletividade para o  $H_2$ , seguida de um aumento em igual proporção na seletividade para o  $CH_4$ , enquanto que para o  $CO_2$  e o  $CO$  houve uma inversão nas seletividades. Esta última observação reflete o efeito da baixa concentração de vapor d'água sobre a reação de deslocamento gás-água, deslocando a distribuição do equilíbrio para baixos níveis de  $CO_2$ .

Já para baixa razão molar  $O_2/Etanol$  a combustão de uma pequena parte do etanol não fornece calor suficiente para as reações de reforma, resultando em baixa conversão do etanol e na formação de maior quantidade de co-produtos. Por outro lado, altas razões molares  $O_2/Etanol$  consomem muito etanol, provocando um aumento da temperatura ao longo do monólito, favorecendo a conversão completa do etanol e assim a reforma completa de todos os co-produtos formados, inclusive do  $CH_4$ .

### 3.3 Considerações Finais

Neste capítulo foram apresentados a metodologia utilizada para recobrir as estruturas monolíticas com as fases óxida e metálica e os métodos de caracterização dos componentes ativos sobre as paredes destes suportes. Além disso, foi mostrada a utilização de catalisadores monolíticos em processos de oxidação de hidrocarbonetos e álcoois.

A necessidade de cobrir a superfície monolítica com um material poroso é proveniente do fato de que o monolito apresenta baixa área específica. Conforme foi apresentado, existem na literatura vários métodos para aplicar o suporte secundário e os

precursores da fase ativa sobre a estrutura monolítica; entretanto, o método de deposição-precipitação se mostrou mais eficiente para a deposição de uma fase ativa uniforme. Por outro lado, o recobrimento com este método resulta em uma camada frágil e quebradiça; quando comparado com o resultado obtido pelo método de impregnação.

Devido ao crescente interesse na utilização de reatores com tempo de contato extremamente baixo, os catalisadores monolíticos estão sendo empregados com êxito nos processos de oxidação parcial catalítica de hidrocarbonetos e álcoois. Tendo como principal objetivo a produção de gás de síntese para a aplicação em células a combustível. Em geral, as temperaturas empregadas nestes processos com altas velocidades espaciais são extremamente altas, de modo a favorecer as reações de decomposição e não de oxidação do etanol.

A literatura mostra indícios de que em altas temperaturas e velocidades espaciais as reações superficiais ou em filme gasoso são favorecidas, resultando num processo limitado por transferência de massa no interior dos canais do catalisador monolítico. Uma alternativa para minimizar os efeitos de transferência de massa é utilizar métodos de preparação destes catalisadores que diminuem a área da seção transversal ao fluxo de gases, e concentram os sítios ativos do catalisador na superfície do canal. Neste caso, o método por banho de imersão (*washcoating*) em duas etapas apresentou evidências de ser a melhor opção. Os catalisadores preparados desta maneira apresentaram alta atividade para a reação de reforma a vapor e o desempenho mais estável quando comparado com os catalisadores preparados pelos outros métodos de preparação, apresentados neste capítulo.

No capítulo seguinte serão apresentados a metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores monolíticos para aplicação na produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol, os testes catalíticos e as análises necessárias para a caracterização destes catalisadores.

## Capítulo 4

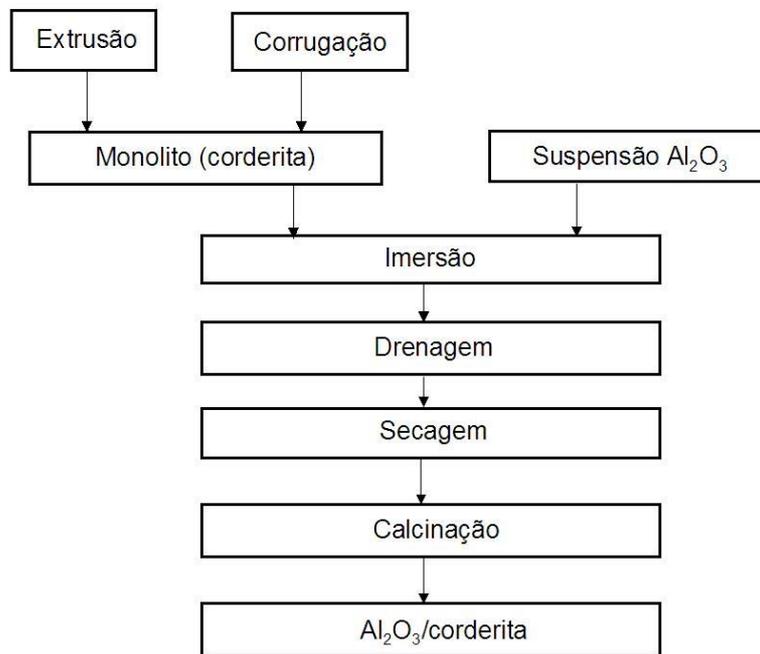
### Metodologia Experimental

O preparo dos catalisadores foi realizado conforme os procedimentos descritos na literatura disponível; enquanto que a caracterização da estrutura, morfologia e sítios ativos da superfície foram realizados através de diferentes técnicas disponíveis no laboratório, conforme a metodologia descrita a seguir.

#### 4.1 Preparação dos Catalisadores

Na literatura estão disponíveis vários métodos para aplicar o suporte óxido e a fase ativa sobre o monolito. Entretanto, o método mais comum é o chamado *washcoating*. A Figura 4.1 apresenta um esquema deste método, onde o monolito seco é imerso em uma suspensão contendo alumina, e após algum período de tempo é retirado e os canais drenados com ar para retirar o excesso de solução. Este processo é finalizado pelas etapas de secagem e calcinação em temperaturas apropriadas (CYBUKSKI E MOULIJN, 2006).

A estrutura monolítica utilizada neste trabalho apresenta canal quadrado com densidade igual a 400 células por polegada quadrada e uma área específica muito pequena. Esta estrutura foi cortada em pedaços de 12 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento. A sua superfície foi recoberta com alumina, cobre e cobalto através do método de impregnação em etapas descrito por WAHLBERG *et al.* (1999), no qual primeiro deposita-se ~ 9,0%pp de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e posteriormente deposita-se ~ 6,0%pp de óxido metálico. Entretanto, estes autores não divulgaram as concentrações das soluções preparadas.



**Figura 4.1:** *Washcoating* de uma estrutura monolítica cerâmica com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CYBULSKI E MOULIJN, 2006).

Para recobrir as estruturas monolíticas de corderita com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizou-se a metodologia descrita por SARACCO E MONTANARO (1995), na qual uma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transição foi precipitada nos poros dos canais no monolito através de uma versão adaptada do método da uréia. Este método consiste na hidrólise do nitrato de alumínio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Vetec) através da decomposição da uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O P. A., Vetec) em solução aquosa e temperatura acima de 90° C, de acordo com a reação apresentada na Equação 4.1.

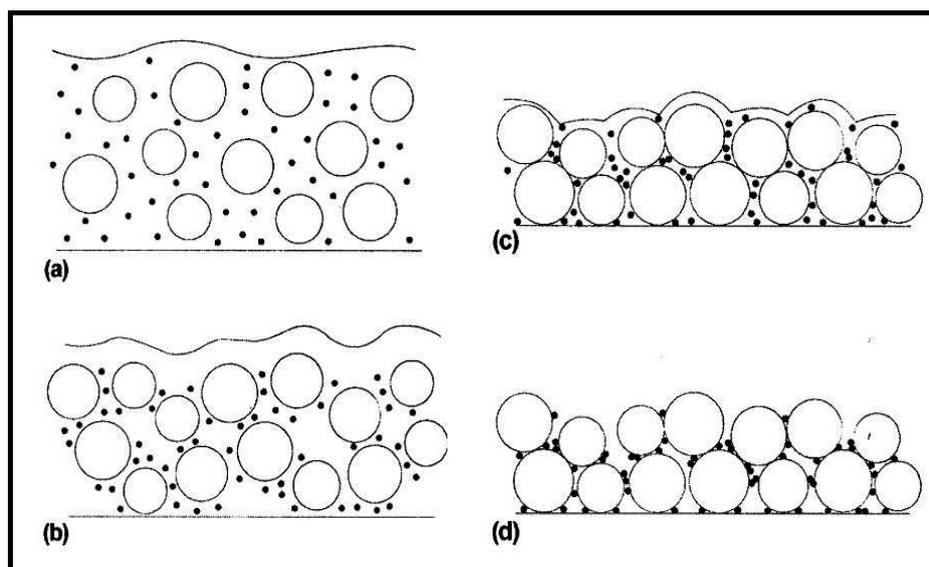


Para realizar a reação apresentada na Equação 5.1 foram preparadas uma solução com excesso de uréia e concentração  $400 \text{ gL}^{-1}$ , e outra de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  com concentração de  $750 \text{ gL}^{-1}$ . Estas soluções foram colocadas em copos de Béquer e aquecidas até  $50^\circ \text{ C}$  para garantir a solubilização completa destes sais. Quando a solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  atingiu a temperatura de  $80^\circ \text{ C}$  foi adicionada a solução de uréia pré-aquecida. Assim que a mistura atingiu a temperatura de  $90^\circ \text{ C}$  foi mantida nesta temperatura por 1 h, sob agitação constante.

A solução resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e adicionado 5 mL de sílica coloidal (EKA-SOL, doada por Eka Chemicals do Brasil), cujas características são apresentadas na Tabela 4.1, com a função de ligante para facilitar a deposição da fase óxida sobre a superfície do suporte. O princípio básico do procedimento de impregnação com uso de ligante é apresentado na Figura 4.2.

**Tabela 4.1:** Características da EKA-SOL (sílica coloidal)

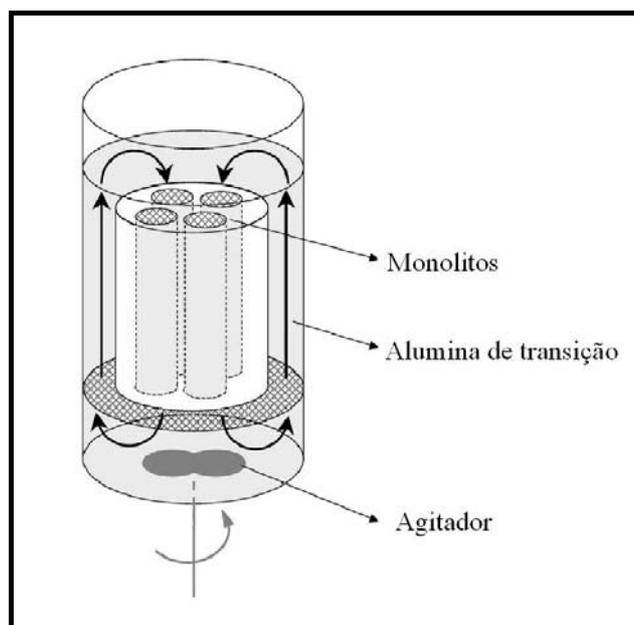
Densidade ( $\text{gcm}^{-3}$ )	1,2
Viscosidade (cP, $20^\circ \text{ C}$ )	8,4
Área específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	294,8
pH	8,9



**Figura 4.2:** Mecanismo do processo de recobrimento do monolito por impregnação com uso de ligante (NIJHUIS *et al.*, 2001).

Segundo NIJHUIS *et al.* (2001), no procedimento de impregnação com uso de ligante as partículas relativamente grandes do material que será depositado sobre a superfície do monolito estão presentes em uma solução junto com as partículas do ligante (normalmente em tamanho de partícula muito menor). O monolito é imerso nesta solução que entra em contato com as paredes dos canais, onde inicia a evaporação lentamente, Figura 4.2 (a) e (b). A medida que o líquido vai evaporando as partículas grandes se aproximam, enquanto que as partículas do ligante depositam-se entre as partículas maiores devido a forças capilares. Estes autores afirmam que a interação entre as partículas maiores, na ausência do ligante, será insuficiente para garantir uma aderência adequada das mesmas na superfície do monolito.

Pedaços de monolito ( $D = 12 \text{ mm}$ ,  $L = 15 \text{ mm}$ ) foram imersos em uma suspensão ácida de alumina de transição ( $\text{pH} = 2,0$ ) por um determinado período, geralmente 96 h, num sistema conforme mostra a Figura 4.3. Este sistema foi adaptado para colocar 10 peças simultâneas no banho de imersão. Após eles foram retirados um a um, soprados com fluxo de ar purificado, para garantir que o excesso de líquido fosse retirado dos canais, e colocados em um forno Mufla com fluxo de ar para o tratamento térmico. Tal tratamento consiste em secagem a  $200^\circ \text{C}$  por 2 h e taxa de aquecimento de  $2^\circ \text{Cmin}^{-1}$ , seguida de calcinação a  $500^\circ \text{C}$  por 5 h e taxa de aquecimento  $5^\circ \text{Cmin}^{-1}$ .



**Figura 4.3:** Sistema para imersão dos monolitos, no qual podem ser colocados quatro peças simultâneas (CREZEE *et al.*, 2003)

SARACCO E MONTANARO (1995) recomendam que ao utilizar este procedimento deve-se realizar no máximo três ciclos de deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre o suporte. Acima de dois ciclos de deposição pode ocorrer a obstrução dos poros do suporte e perda por diluição da fase depositada. Ao final do tempo de 5 h, as amostras atingiram a temperatura ambiente em atmosfera de ar no interior do forno. Posteriormente foram retiradas e pesadas em balança analítica OHAUS (Modelo AdventureTM, 210 g x 0,0001 g). Para atingir um percentual de aumento de peso dos monolitos em função da adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de ~ 10% pp de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram realizadas 3 repetições do mesmo procedimento de imersão e tratamento térmico descritos acima.

A fase ativa de cobre foi aplicada posteriormente, mergulhando cada peça de monolito em uma solução de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MERCK) com concentração de  $240 \text{ gL}^{-1}$ . Após 1 min, as amostras foram retiradas desta solução, sopradas com fluxo de ar para a retirada do excesso de solução dos canais e receberam tratamento térmico. Tal tratamento consiste em secagem a  $200^\circ \text{C}$  por 2 h e taxa de aquecimento de  $2^\circ \text{Cmin}^{-1}$ , seguida de calcinação a  $500^\circ \text{C}$  por 2 h e taxa de aquecimento  $5^\circ \text{Cmin}^{-1}$ . Passado as 2 h, as amostras atingiram a temperatura ambiente no interior do forno Mufla com fluxo de ar. E então, estas amostras foram pesadas em balança analítica (OHAUS). Todo este procedimento foi repetido até as peças atingirem um aumento de peso de ~6,0%pp devido a adição de cobre sobre alumina/corderita.

A fase ativa de cobalto foi aplicada ao sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita utilizando o mesmo procedimento descrito acima para o cobre. Para tal, foi utilizada uma solução aquosa de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , VETEC), com concentração  $291 \text{ gL}^{-1}$ .

## 4.2 Caracterização dos Catalisadores

Para os sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita,  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita,  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita foram realizadas algumas caracterizações, das quais destacam-se:

(1) determinação da área específica de amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita através da fisissorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , a fim de verificar como a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifica a estrutura cerâmica de corderita;

(2) da distribuição das partículas do suporte óxido e metálicas sobre a superfície de corderita através da análise de microscopia eletrônica de varredura;

(3) grau de aderência das partículas depositadas sobre a corderita por perda de massa após imersão em banho de ultrassom;

(4) das espécies adsorvidas utilizando a técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) de etanol, com o intuito de acompanhar a decomposição das espécies formadas.

Na sequência são descritos separadamente os procedimentos experimentais adotados.

#### **4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e faz uso, essencialmente, dos elétrons secundários (TEIXIERA DA SILVA, 1994). No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para obter informações sobre a deposição das partículas do suporte óxido e da fase ativa sobre a superfície do monolito de corderita. A morfologia das amostras antes da reação foram analisadas de forma convencional em microscópio JEOL, operando a 20kV. A preparação da amostra é extremamente simples, ou seja, coloca-se pedaços da superfície de corderita impregnada cortada em placas ou canais sobre um filme de carbono condutor, aderido a superfície do porta-amostras de latão. Após serem fixadas, as amostras são metalizadas com ouro através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*) utilizando um metalizador.

As amostras dos catalisadores no final dos experimentos foram depositadas na forma de pedaços de monolito sobre uma fita adesiva dupla face de carbono afixada num suporte de alumínio e foram analisadas sem recobrimento, ou seja, tal qual foram retiradas do reator. As análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo QUANTA 400, com tensão máxima de operação de 30 kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20 kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector SE. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das

imagens, tais que tamanho de *spot* e distância de trabalho, bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias aqui apresentadas.

#### **4.2.2 Fluorescência de raios-X**

A fluorescência de raios-X (FRX) é utilizada para a identificação e quantificação dos elementos constituintes dos catalisadores em equipamento RIGAKU, modelo Rix3100. Para a geração de raios-X foi utilizado um tubo de ródio (Rh) e para a contagem do sinal um detector de fluxo. As amostras foram analisadas no estado sólido na forma de pastilhas compactadas contendo aproximadamente 0,8 g de amostra.

#### **4.2.3 Área específica (método BET)**

Para a determinação da área específica foi utilizada a medida de fisissorção de nitrogênio através do método BET. O procedimento desta análise consiste nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras e a análise propriamente dita. No pré-tratamento foi realizada a secagem das amostras na temperatura de 300° C sob vácuo de  $5 \times 10^{-3}$  torr, por um período de 24 h. A análise foi efetuada na temperatura de -196° C em equipamento ASAP, modelo 2000 da Micrometrics®.

#### **4.2.4 Difração de raios-X**

A análise por difração de raios-X foi realizada neste trabalho para avaliar a natureza da fase cristalina da  $Al_2O_3$  preparada pela metodologia descrita na seção 4.1, bem como verificar possíveis modificações na estrutura cristalina dos catalisadores após a reação. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro de raios-X RIGAKU equipado com goniômetro ULTIMA<sup>+</sup>, através da radiação  $K\alpha$  de cobre, empregando o método do pó avaliando a faixa de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  e velocidade de análise de 0,02 passos a cada 5 segundos

#### **4.2.5 Grau de aderência**

O grau de aderência da quantidade de alumina, cobre e cobalto depositada sobre a superfície do monolito de corderita foi avaliada qualitativamente através da perda de massa dos monolitos impregnados após a imersão em banho de ultrassom, conforme a

metodologia encontrada na literatura (VALENTINI *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2005). As amostras foram imersas em um solvente inerte em um copo de b quer, dentro de um banho de ultrassom (Maxi Clean800, UNIQUE) por um período de 30 a 60 min. Após, as amostras foram sopradas com fluxo de ar, secas em estufa por um período de 24h. Para verificar a perda de massa causada pela exposi o a vibra o as amostras foram pesadas em balança analítica (OHAUS).

#### **4.2.6 Dessor o de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol)**

A análise termo programada foi realizada em uma unidade multipropósito equipada com micro reator de vidro refratário em forma de U, onde a vazão dos gases foi controlada por controlador de fluxo MATHESON 8274 e analisada em linha por espectrômetro de massas BALZERS com quadrupolo PRISMA QMS 200. A vazão total utilizada em todas as etapas desta análise foi 50 mLmin<sup>-1</sup>. Foram acompanhados os fragmentos com as seguintes massas (m/e): 2, 15, 18, 26, 28, 29, 31, 43, 44, 45; relativas ao hidrogênio (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>),  gua (H<sub>2</sub>O), eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), acetona (CH<sub>3</sub>COOH), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). No reator foi utilizado um fluxo descendente e o leito catalítico formado por 1 peça de catalisador monolítico com as seguintes massas: 0,6 g de CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e 0,4 g de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordeirita.

Primeiramente a realiza o das análises de TPD de etanol as amostras foram secas a 200  C sob fluxo de hélio (He) durante 1 h. Em seguida uma etapa de redu o da temperatura ambiente até 500  C, a uma taxa de aquecimento de 10  Cmin<sup>-1</sup> com fluxo de H<sub>2</sub> puro. Ao atingir esta temperatura a amostra permaneceu nesta condi o por 1 h. Após, o fluxo de H<sub>2</sub> foi trocado por He puro para a limpeza da superfície das amostras nas mesmas condi es e por um tempo de 1 h. No final deste período, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente para a quimissor o do etanol.

#### **4.2.7 Espectroscopia RAMAN**

A espectroscopia RAMAN vem sendo empregada para compreender a estrutura at mica da estrutura tetraédrica do carbono amorfo composta por liga es do tipo sp<sup>3</sup>.

Esta técnica é considerada relativamente simples e muito sensível a defeitos locais em materiais de estrutura desordenada.

No presente trabalho, a análise por espectroscopia RAMAN foi realizada para identificar a presença de depósitos de carbono nos catalisadores após a reação, na faixa entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro JOBIN-Yvon HR800 UV. Este equipamento utiliza como fonte de iluminação um laser He/Ne (632,82 nm), possui um detector CCD resfriado a  $-70^{\circ}\text{C}$ , equipado com um microscópio OLIMPUS modelo BX41 com objetivas de 10x/50x/100x e filtro D2. A potência do laser limitada em 17 mW para minimizar os efeitos de aquecimento.

#### **4.2.8 Análise termogravimétrica simultânea (TG-DTA)**

Para avaliar o comportamento térmico dos catalisadores, bem como a sua resistência quanto a formação de carbono, foram realizadas análises termogravimétricas simultâneas dos catalisadores após serem retirados do reator. Para a realização destas análises foi utilizado um analisador térmico RIGAKU modelo Thermo Plus TG 8120, com fluxo de gases ultra puros de 70  $\text{mLmin}^{-1}$  de nitrogênio e 8  $\text{mLmin}^{-1}$  de oxigênio. A faixa de temperatura analisada foi da temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

### **4.3 Testes catalíticos**

Como teste de avaliação catalítica foi escolhida a reação de oxidação parcial do etanol, com o objetivo de avaliar a seletividade do catalisador monolítico para a produção de  $\text{H}_2$  e a influência de algumas condições experimentais, como por exemplo, o efeito da variação da razão molar  $\text{O}_2/\text{Etanol}$ , da presença de  $\text{H}_2$  na alimentação, da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  devido a utilização de etanol hidratado, e do tempo de residência. Além disso, foi avaliada a estabilidade dos catalisadores suportados em corderita através da realização de testes de estabilidade em condições de ciclos repetitivos e de longa duração.

O tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico,  $\tau$  (s), foi definido como o inverso da velocidade espacial (GHSV,  $\text{h}^{-1}$ ). Por sua vez, a velocidade espacial, neste caso, foi definida como a razão entre a vazão volumétrica total dos reagentes ( $v_0$ ) nas condições de temperatura e pressão da reação ( $420^\circ\text{C}$  e  $1\text{ atm}$ ) e o volume total de catalisador ( $V_c$ ), conforme mostra a Equação 4.2.

$$\text{GHSV} = \frac{v_0}{V_c} \quad (4.2)$$

Os cálculos realizados para a velocidade espacial foram baseados na metodologia e nos dados apresentados por SALGE *et al.* (2005), de modo a permitir a comparação dos resultados experimentais com os dados apresentados na literatura.

A Tabela 4.2 apresenta as condições experimentais nas quais foram avaliados os catalisadores  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  e  $\text{Co}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . Além destes testes, foi avaliada a influência da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  na alimentação, através da utilização de etanol hidratado 95% (Vetec), nas seguintes condições: temperatura e vazão volumétrica ( $v_0$ ) constantes de  $420^\circ\text{C}$  e  $200\text{ mLmin}^{-1}$  (velocidade espacial de  $1,8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ ), respectivamente; e razão molar  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  variando entre 0,0 e 0,8.

**Tabela 4.2:** Condições experimentais adotadas.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{O}_2/\text{Etanol}$ (molar)	$\text{H}_2/\text{Etanol}$ (molar)	W/F ( $\text{gscm}^{-3}$ )	$\tau$ (s)
260 a 770	0,3	---	0,096	0,2
420	0,3	---	0,096 e 0,054	0,1 e 0,2
420	0,0; 0,3; 0,5; 0,8	---	0,096	0,2
420	0,3	0,0; 0,1; 0,2	0,096	0,2

O hidrogênio foi adicionado à mistura de reagentes na alimentação, em diferentes razões molares  $\text{H}_2/\text{Etanol}$  visando avaliar se o  $\text{H}_2$  produzido pela reação de oxidação parcial do etanol estava sendo consumido para a formação de etano e metano, ou se o sistema catalítico estava sofrendo redução durante a reação. A relação  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  foi mantida constante em 0,3, enquanto que o fluxo volumétrico total foi mantido em  $0,096\text{ gscm}^{-3}$  (velocidade espacial de  $1,8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ ).

Os testes à temperatura constante, como os realizados com as razões O<sub>2</sub>/Etanol e H<sub>2</sub>/Etanol variáveis e velocidade espacial variável, foram realizados na temperatura de 420° C, devido ao fato de que nesta temperatura além de se observar significativa conversão do etanol, os efeitos devido a limitações de transferência de massa são observados com menor intensidade.

Os produtos da reação de oxidação parcial do etanol detectados por cromatografia a gás, cuja metodologia adotada será descrita na sequência, foram: hidrogênio, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, eteno, etano e acetaldeído. A conversão do etanol foi calculada a partir de um balanço molar para as espécies que contém carbono. De acordo com a definição de conversão (FOGLER, 2002), tem-se para o etanol a Equação 4.3, na qual F<sub>Etanol 0</sub> pode ser obtida pela Equação 4.4.

$$X_{\text{Etanol}} = \frac{F_{\text{Etanol}_0} - F_{\text{Etanol}}}{F_{\text{Etanol}_0}} \quad (4.3)$$

$$F_{\text{Etanol}_0} = F_{\text{Etanol}} + F_{\text{Etanol}_R} \quad (4.4)$$

Na Equação 4.4, F<sub>Etanol R</sub>, que representa o fluxo de etanol convertido em produtos, pode ser definido pela Equação 4.5, na qual  $\gamma_{C_i}$  é a relação entre a quantidade de carbono presente no produto i e a quantidade de carbono presente na molécula de etanol (por exemplo: para formar o eteno são necessários 2 carbonos, logo  $\gamma_{C_2H_4}$  é igual a 1; já para formar o CO é necessário 1 carbono, como o etanol possui 2 carbonos,  $\gamma_{CO}$  é igual a 0,5),  $y_{C_i}$  e  $F_{C_i}$  são a fração e a vazão molar molar dos produtos detectados na corrente de saída do reator (em base seca), respectivamente. A determinação das frações molares a partir das áreas cromatográficas é detalhada no Apêndice A.

O termo F<sub>Etanol</sub> (Equação 4.4) foi obtido pela fração molar de etanol que não reagiu, presente na corrente de saída do reator. Assim, substituindo as Equações 4.4 e 4.5 na Equação 4.3, tem-se a expressão para a conversão do etanol, em base seca, Equação 4.6.

$$F_{\text{Etanol}_R} = \sum \gamma_{C_i} y_{C_i} F_{C_i} \quad (4.5)$$

$$X_{\text{Etanol}} = \frac{\sum \gamma_i y_i}{y_{\text{Etanol}} + \sum \gamma_i y_i} \quad (4.6)$$

Geralmente encontra-se na literatura duas maneiras para expressar a seletividade dos produtos para a reação de reforma a vapor do etanol: (1) seletividade molar para os produtos totais, e/ou (2) a seletividade para os produtos de carbono (JACOBS *et al.*, 2007). A seletividade molar para os produtos totais é definida como os moles de um produto  $i$  ( $y_i$ ) dividido pelos moles totais dos produtos da reação ( $y_T$ ) (Equação 4.7), enquanto que a seletividade para os produtos com carbono é definida como os moles de um produto contendo carbono  $i$  ( $y_{C_i}$ ) dividido pelos moles totais dos produtos que contem carbono ( $y_{C_T}$ ) (Equação 4.8), da seguinte maneira:

$$S_{T_i} = \frac{y_i}{y_T} \times 100 \quad (4.7)$$

$$S_{C_i} = \frac{y_{C_i}}{y_{C_T}} \times 100 \quad (4.8)$$

Para calcular a seletividade dos experimentos realizados foi escolhida a primeira definição, com base nos valores medidos experimentalmente.

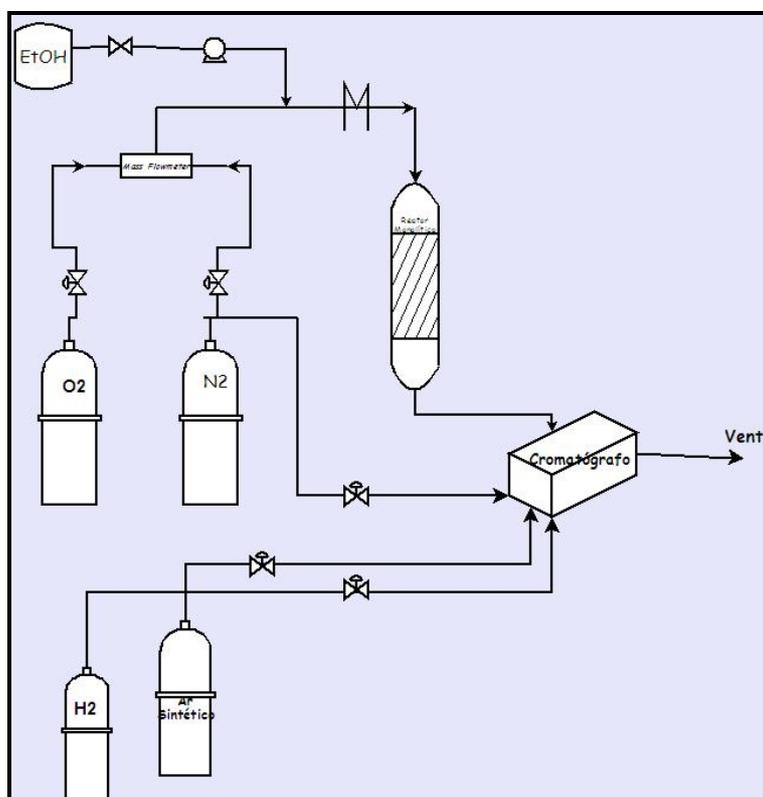
### **4.3.1 Unidade experimental**

A reação de oxidação parcial do etanol puro (Etanol P.A., Vetec) foi realizada em uma unidade experimental apresentada na Figura 4.4, composta por um conjunto de controladores de fluxo (MKS), capaz de controlar com precisão o fluxo dos gases da alimentação ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ), um conjunto de válvulas que permitem selecionar a composição do gás na alimentação e a introdução da mistura reacional no reator ou no sistema de *by-pass* para a exaustão. Uma bomba de pulso foi utilizada para introduzir o etanol em fase líquida em um vaporizador aquecido na temperatura de  $180^\circ C$  e, posteriormente, misturado com a corrente de gás.

A mistura gasosa dos reagentes ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_5OH_{(v)}$ ) foi introduzida no reator através de tubo de aço inoxidável aquecido na temperatura de  $250^\circ C$ . O reator consiste

em um tubo de quartzo em forma de U com 12 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento. O reator é acoplado a um forno resistivo controlado por um controlador de temperatura programável do tipo PID, conectado a um termopar posicionado na altura do leito catalítico. O catalisador foi posicionado dentro do reator por lã de quartzo. O reator foi pré-aquecido até a temperatura de reação desejada em fluxo de N<sub>2</sub>. Só após atingir esta temperatura os reagentes foram abertos e introduzidos no reator.

Após 2 h sob as condições da reação, as amostras da corrente de gás na saída do reator foram analisadas por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo VARIAN CP3800, acoplado em linha e equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e de chama (FID) com metanador. O efluente foi analisado por 2 colunas: uma capilar (PORAPLOT-Q, 30 m x 0,32 mm) e uma peneira molecular (CARBOSIEVE-5A, 3 m x 1/8" ID), usando N<sub>2</sub> como gás de arraste. A injeção da amostra e a seleção da coluna foi realizada por uma válvula de 10 vias. A Poraplot-Q foi usada para separar CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; enquanto que a Carbosieve foi usada para separar H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO.



**Figura 4.4:** Esquema da unidade experimental instalada no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

### **4.3.2 Cromatografia de gás**

Na análise cromatográfica da carga e dos produtos líquidos da reação dos testes catalíticos foi empregada o sistema de ionização de chama, enquanto que os produtos gasosos foram analisados utilizando-se o sistema de condutividade térmica.

Na análise dos produtos gasosos de reação o forno do cromatógrafo foi mantido a temperatura constante de 50° C, durante um tempo de 7 min e o gás de arraste utilizado foi N<sub>2</sub> a uma vazão de 20 mLmin<sup>-1</sup>. A amostragem do efluente gasoso foi efetuada pela passagem dos gases provenientes do reator através do amostrador de uma válvula de 10 vias. Por reversão da válvula de injeção, a amostra gasosa presente no amostrador foi carregada pela gás de arraste e enviada à coluna Carbosieve para a separação dos componentes na fase gás. No final desta análise, a temperatura foi elevada para 220° C e mantida constante por 30 min, visando a eliminação de produtos na fase vapor que possam ficar retidos na peneira molecular. Em seguida, a temperatura foi abaixada para 50° C.

Após 8 min na temperatura de 50° C, a válvula de injeção foi invertida para a posição inicial, a amostra presente no segundo amostrador foi carregada pelo gás de arraste e enviada para um metanador mantido a 340° C em atmosfera de H<sub>2</sub>, com fluxo de 20 mLmin<sup>-1</sup> e, em seguida, à coluna Poraplot-Q para a separação entre os componentes gasosos e em fase vapor. Como gás de arraste foi utilizado o N<sub>2</sub> (20 mLmin<sup>-1</sup>), o detector de ionização e o injetor foram mantidos ambos a 200° C. Uma mistura H<sub>2</sub>/ar sintético com uma razão molar 1/10 foi utilizada como gás de queima.

Devido ao considerável número de compostos líquidos presentes na corrente de produtos foi necessária a utilização de uma programação de temperatura visando obter uma boa separação cromatográfica, tal qual é apresentada na Tabela 4.3. A metodologia adotada proporcionou uma boa separação entre os compostos.

Os tempos de retenção dos reagentes e produtos de reação foram determinados calibrando o cromatógrafo com misturas gasosas com composição conhecida (misturas comerciais AGA e misturas preparadas em laboratório, contendo dietil éter, etanol, acetaldeído, acetona). Os gases utilizados na reação foram provenientes de cilindros

comerciais de alta pureza (AGA). O etanol utilizado foi de alta pureza (99,8%) e hidratado 95%, ambos fornecidos pela VETEC.

**Tabela 4.3:** Programação do forno do cromatógrafo.

Temperatura (°C)	Taxa (°Cmin <sup>-1</sup> )	Tempo (min)
50	50	8
120	50	40
220	50	30
50	50	15

A determinação quantitativa dos produtos da reação foi baseada na área dos diversos picos corrigidos por fatores de resposta relativos em base molar. Para todos os compostos, exceto o O<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>, foram utilizados fatores cromatográficos de literatura (DIETZ III, 1967). Os fatores do O<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub> foram determinados conforme metodologia apresentada a seguir.

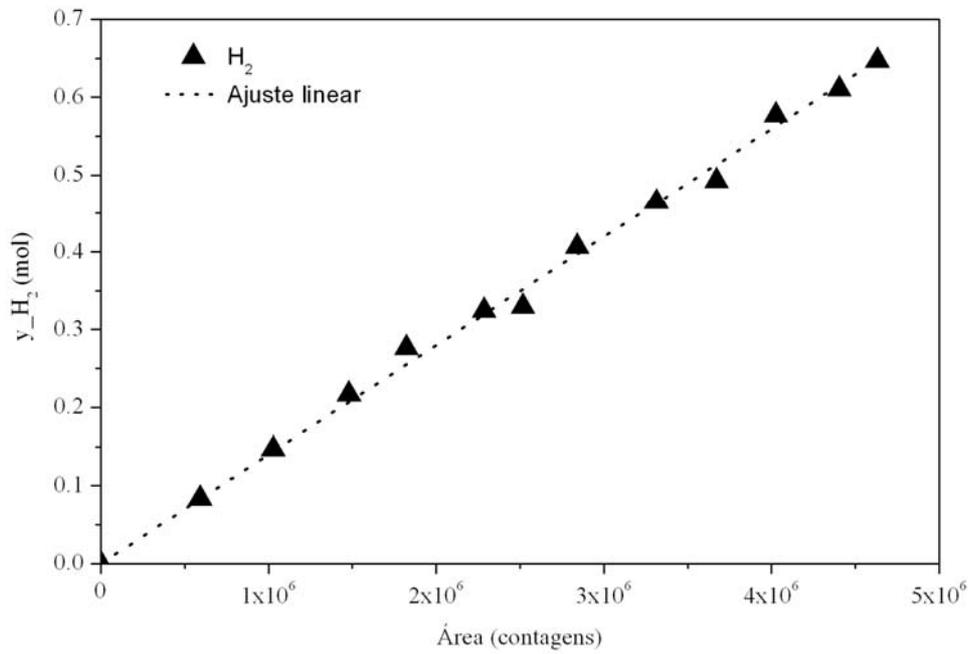
#### **4.3.3 Determinação dos fatores cromatográficos e das frações molares do H<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub>**

Os fatores cromatográficos do oxigênio e do hidrogênio foram determinados fazendo-se, para cada um destes elementos, misturas a 10% (v/v), 20% (v/v), 30% (v/v), 40% (v/v), 50% (v/v), 60% (v/v) e 70% (v/v) do composto em metano, utilizando um conjunto de controladores de fluxo (MKS). Cabe ressaltar a importância de utilizar CH<sub>4</sub> como gás diluente, visando manter a reprodutibilidade dos fatores.

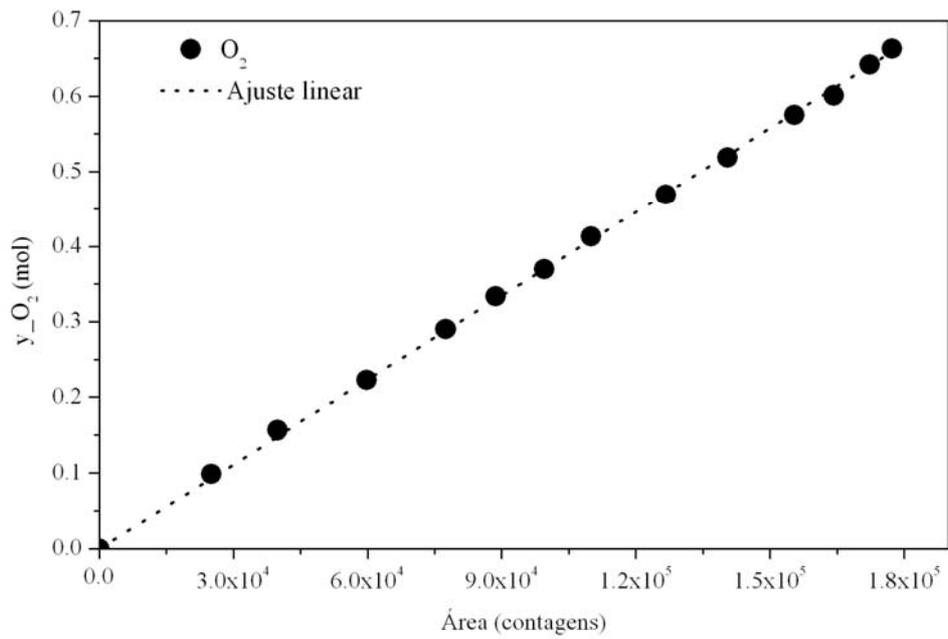
As curvas foram obtidas relacionando a quantidade em moles do componente presente na mistura e a área do respectivo pico. As equações obtidas com coeficiente de correlação linear de 99,90% e 99,99% para o H<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub>, respectivamente, são apresentadas nas Equações 4.2 e 4.3. Os dados experimentais obtidos para o H<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente, nas quais pode-se observar que a área e a concentração molar de ambos os compostos estão relacionadas linearmente de forma direta para a faixa de concentração analisada.

$$y_{H_2} = 1,3983 \times 10^{-7} A_{H_2} \quad (4.2)$$

$$y_{O_2} = 3,7162 \times 10^{-6} A_{O_2} \quad (4.3)$$



**Figura 4.5:** Curva de calibração do hidrogênio.



**Figura 4.6:** Curva de calibração do oxigênio.

## 4.4 Considerações Finais

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias adotadas para a preparação e caracterização e avaliação dos catalisadores monolíticos. A principal dificuldade enfrentada durante a realização do presente trabalho foi encontrar um método de preparação de catalisadores que apresentasse uma boa fixação da alumina e da fase metálica nas paredes do monolito.

Entre os métodos disponíveis na literatura, mostrados no Capítulo 3, o método de impregnação do monolito em etapas, iniciando pela obtenção e deposição de uma alumina de transição em um meio aquoso seguido da deposição do óxido metálico em solução, se mostrou o mais adequado e obteve resultados muito satisfatórios no que se refere a aderência e distribuição das partículas depositadas sobre a corderita. Tais resultados serão apresentados no capítulo seguinte, bem como os resultados obtidos na avaliação cinética dos catalisadores assim preparados.

## Capítulo 5

### Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para as caracterizações, que foram realizadas utilizando um pedaço de monolito dos sistemas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita,  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita, para: avaliar as superfícies empregando o método de BET para a área específica e a análise por microscopia eletrônica de varredura, e os sítios ativos através de técnicas como a dessorção a temperatura programada de etanol. A eficiência da aderência destes sistemas na superfície da corderita foi avaliada usando um banho de imersão com ultrassom.

Os testes catalíticos em reator monolítico foram realizados para a reação de oxidação parcial do etanol, tendo como principal parâmetro o tempo de residência, que pode evitar as reações paralelas e secundárias. O tempo de contato empregado foi da ordem de 0,2 s (200ms) e velocidades espaciais variando entre  $3,6 \times 10^4$  e  $1,8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ , e temperaturas variando entre  $260^\circ \text{C}$  e  $770^\circ \text{C}$ .

Testes a temperatura constante de  $420^\circ \text{C}$  foram realizados com base nos estudos termodinâmicos, que mostraram que nesta temperatura há baixa formação de monóxido de carbono, aumentando assim a seletividade para hidrogênio. Além disso, nesta

condição os efeitos de transferência de massa são menos significativos. Pretende-se assim, verificar se as reações ocorrem em fase gasosa e qual o efeito do suporte e dos metais sobre a atividade e a seletividade, já que em temperaturas elevadas, de acordo com a literatura e a termodinâmica, favorecem-se as reações de reforma e de decomposição do etanol.

## **5.1 Caracterizações dos Catalisadores**

A seguir serão apresentados separadamente os resultados obtidos para a caracterização dos sistemas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

### **5.1.1 Monolito de corderita**

A estrutura monolítica de corderita utilizada neste trabalho é composta por pequenas células quadradas com densidade igual a 400 células por polegada quadrada e área específica extremamente pequena. A literatura (TOMASIC E JOVIC, 2006) cita que a área específica do monolito cerâmico de corderita é da ordem de 2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Para utilizar esta estrutura como suporte de catalisadores, o bloco de corderita foi cortado em pedaços pequenos com 12 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento.

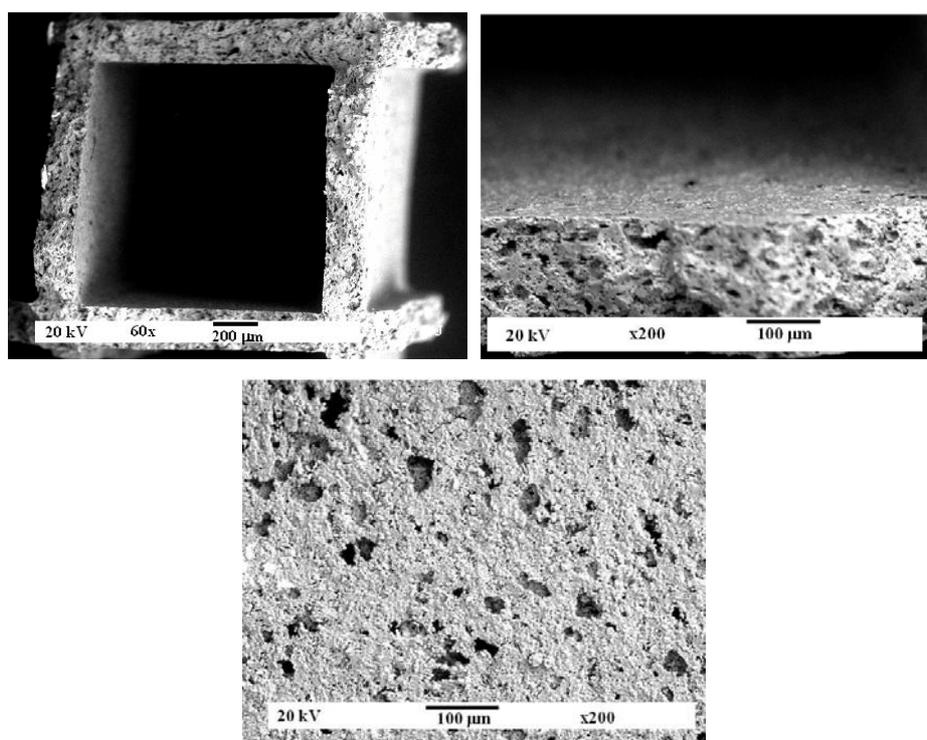
#### **5.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras de corderita foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura em pedaços pequenos, da ordem de 3 mm, na forma de placa plana ou canal, depositadas sobre uma fita adesiva de dupla face de carbono afixadas num suporte de latão. Estas amostras foram analisadas sem recobrimento, ou seja, na condição tal qual são recebidas do fabricante.

As imagens obtidas por MEV de forma convencional foram geradas com aumento de 200 vezes e são apresentadas na Figura 5.1. Nesta figura pode-se observar

que cada célula da estrutura monolítica cerâmica apresenta paredes muito finas, da ordem de 200  $\mu\text{m}$ . Um aumento de 200 vezes permitiu visualizar que a superfície deste material é lisa e macroporosa. Estes resultados confirmam as características da corderita descritas na literatura (TOMASIC E JOVIC, 2006).

A alta quantidade de macroporos da superfície da corderita justifica a necessidade de cobrir esta superfície com um suporte óxido, aumentando assim a área específica das células para a utilização como suporte de catalisadores.



**Figura 5.1:** Superfície da estrutura cerâmica de corderita.

#### **5.1.1.2 Fluorescência de raios-X**

A corderita trata-se de um material cerâmico constituído de óxidos de magnésio, sílica e alumina, nas seguintes proporções: 2:5:2, ou seja,  $2\text{MgO}.5\text{SiO}_2.2\text{Al}_2\text{O}_3$  (CYBULSKI E MOULIJN, 2006). No presente trabalho, as amostras de corderita foram analisadas na forma de pastilhas compactadas contendo aproximadamente 0,8 g de amostra. Os elementos identificados, bem como as quantidades determinadas por fluorescência de raios-X, em percentual mássico, são apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Composição química da corderita.

Elemento	Corderita (%pp)
MgO	22,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,0
SiO <sub>2</sub>	43,5

Os resultados obtidos apresentaram uma proporção molar MgO:SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 0,6:0,7:0,3. Portanto, o material analisado apresenta maior teor de óxido de magnésio e menor teor de sílica do que o material reportado na literatura (CYBULSKI E MOULIJN, 2006; TOMASIC E JOVIC, 2006).

### 5.1.2 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Corderita

Visando aumentar a área específica da estrutura monolítica cerâmica, foi realizado o recobrimento da mesma utilizando o método chamado *washcoating*, conforme o procedimento descrito no item 4.1 do Capítulo 4 do presente trabalho. A Figura 5.2 apresenta a foto do monolito no final de 4 ciclos de imersão com tratamento térmico, visando obter um aumento de 10% do peso da corderita pura devido a deposição de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pode-se observar nesta figura que os canais não apresentaram acúmulo de material, e não ficaram obstruídos no final da preparação.

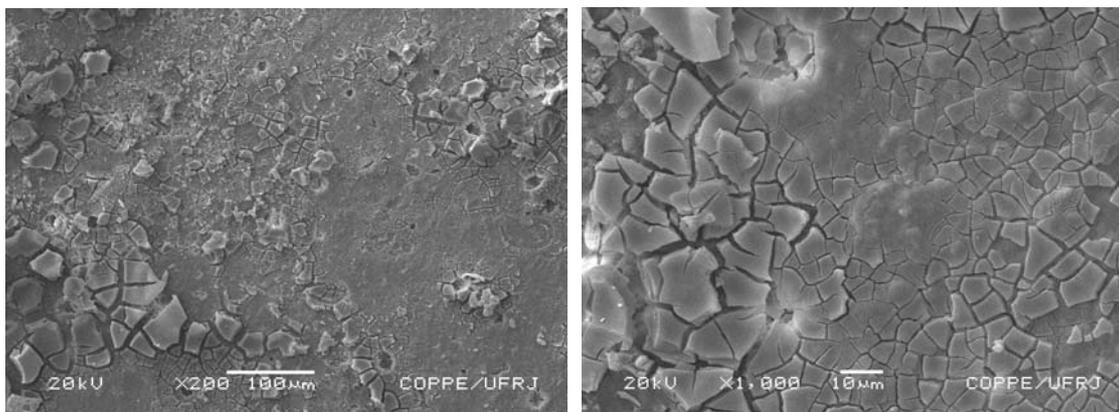


**Figura 5.2:** Estrutura monolítica cerâmica recoberta com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: detalhe dos canais.

### 5.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva (MEV-EDS)

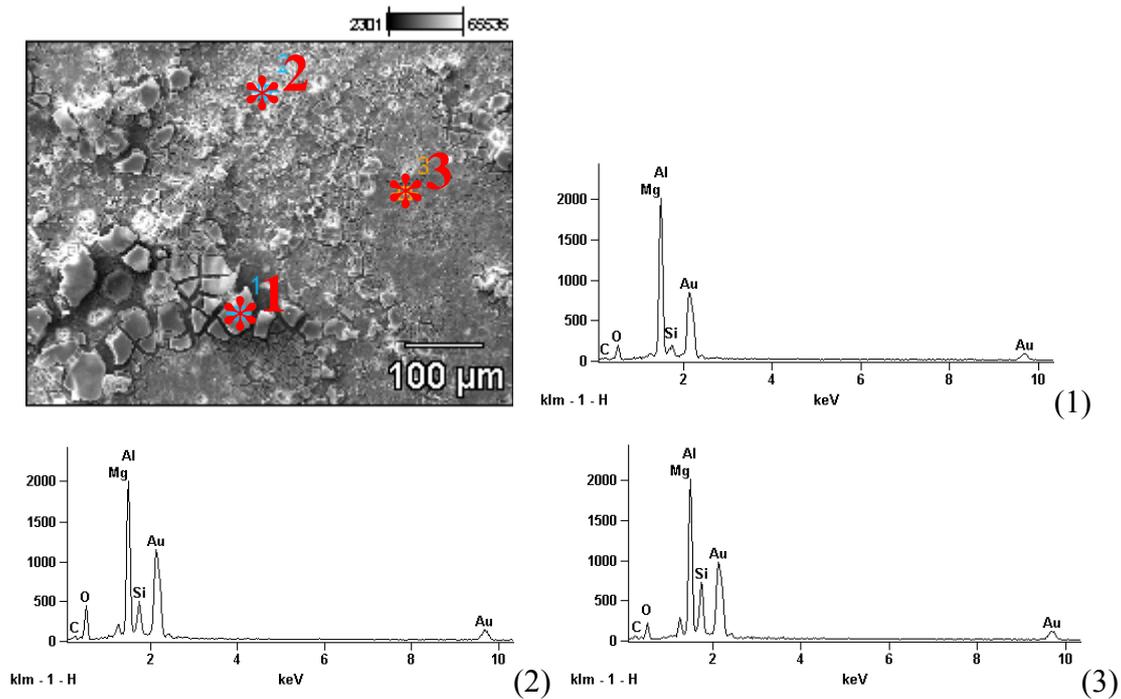
A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada na amostra  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita para obter informações sobre o recobrimento de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície da corderita. As amostras foram analisadas em pedaços pequenos, de aproximadamente 3 mm, na forma de canal e placas, depositados sobre uma fita dupla face de carbono afixada num suporte de latão. As amostras analisadas foram metalizadas com ouro através da técnica de pulverização catódica, utilizando um metalizador.

As imagens obtidas por MEV-EDS, de forma convencional, da amostra de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita são apresentadas na Figura 5.3, que foram geradas com aumento de 200 e 1000 vezes. Um aumento de 200 vezes permitiu visualizar que o material impregnado sobre a superfície da corderita apresentou uma deposição uniforme com aspecto quebradiço sobre a corderita. Já o aumento de 1000 vezes permitiu visualizar que este material recobriu completamente toda a superfície da corderita.



**Figura 5.3:** Detalhes do recobrimento da superfície cerâmica de corderita com  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A Figura 5.4 apresenta os sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) para três diferentes pontos da imagem obtida por MEV com aumento de 200 vezes. Estes pontos apresentaram um sinal de alta intensidade para o alumínio, sugerindo que a superfície da amostra  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita é composta por, principalmente, partículas de alumina depositadas de forma homogênea ao longo da superfície do monolito de corderita.



**Figura 5.4:** Sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

### 5.1.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A amostra de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi analisada por fluorescência de raios-X na forma de pastilhas compactadas da peça de monolito em pó. Os elementos identificados, bem como as quantidades determinadas por esta análise, em percentual mássico, são apresentadas na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Composição química da corderita e da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Elemento	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita (%pp)
MgO	11,9
SiO <sub>2</sub>	42,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,6

O suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou um teor mássico total de 45,6%. A corderita pura apresentou um teor mássico de alumina de 34,0%, portanto, por diferença, foi obtido um teor mássico real de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada de 11,6% no final de 4 ciclos de imersão e tratamento térmico. O teor atingido pelo método de preparação adotado foi superior aos teores de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentados na literatura (SALGE *et al.*, 2005; SARACCO E MONTANARO, 1995).

### **5.1.2.3 Área específica (método BET)**

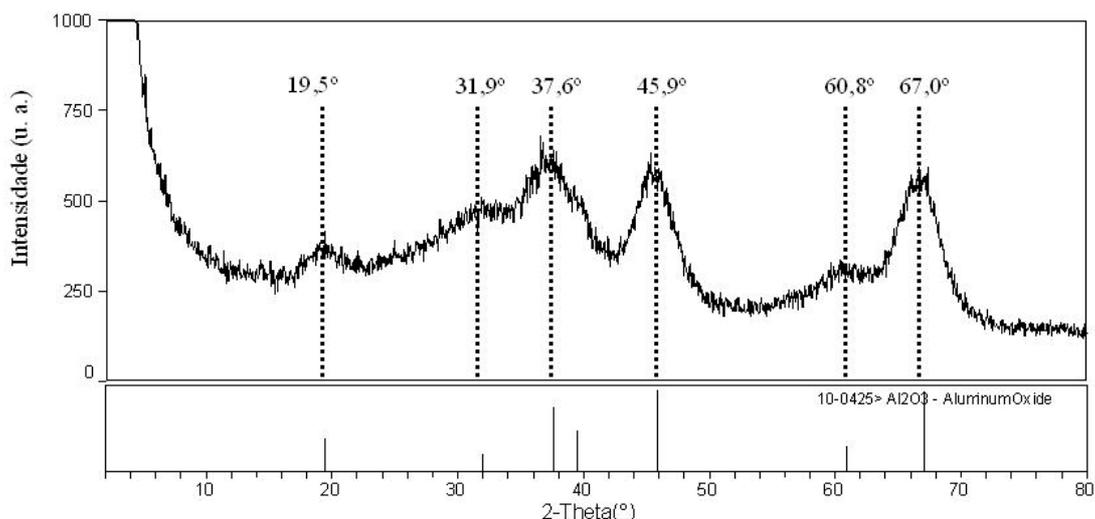
A área específica foi realizada através da medida de fisissorção de N<sub>2</sub>, na temperatura de -196 °C, utilizando o método BET. As amostras foram analisadas em pedaços de monolito cerâmico, cortados com dimensões de 12 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, recobertos com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou uma área específica igual a 280 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, muito superior a faixa reportada na literatura. A utilização do ligante de sílica-sol para facilitar a deposição de alumina sobre a corderita resultou num aumento da área específica do suporte de 80%. De modo que a amostra sem ligante obteve uma área específica de 150 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Este último resultado está de acordo com a faixa apresentada na literatura, entre 70 e 120 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, para amostras preparadas por deposição de alumina de transição obtida pelo método da uréia modificado em suporte constituído de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e carbono (SARACCO E MONTANARO, 1995).

### **5.1.2.4 Difração de raios-X (DRX)**

A análise da difração de raios-X (DRX) foi realizada para verificar a natureza da alumina de transição preparada pelo método da uréia. Esta análise foi realizada na amostra em pó, após passar por um tratamento térmico constituído por secagem a 120° C por 24 h, seguida por calcinação a 500° C por 5 h e taxa de aquecimento de 5° Cmin<sup>-1</sup>. O difratograma desta alumina é apresentado na Figura 5.5, onde se visualiza também a posição dos picos de cada fase cristalina.

Na Figura 5.5 pode-se observar que o difratograma da alumina apresentou os principais picos de difração em 19,5°, 31,9°, 37,6°, 45,9°, 60,8° e 67,0° na escala 2 $\theta$  do ângulo de Bragg, que caracterizam a fase  $\gamma$  desta alumina. Este resultado confirma os dados publicados por SARACCO E MONTANARO (1995).



**Figura 5.5:** Difratoograma da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de transição.

#### 5.1.2.5 Reprodutibilidade do método de preparação

Para avaliar a reprodutibilidade do método de impregnação da estrutura monolítica com uma alumina de transição em meio aquoso foram analisados os pesos médios das amostras de monolitos impregnados com alumina através de funções de probabilidade. As amostras A e B foram preparadas separadamente, utilizando o método de impregnação de uma alumina de transição em meio aquoso, e as mesmas condições experimentais. Os pesos das amostras após atingir 10% de aumento de peso devido a deposição da alumina na superfície da corderita são apresentados na Tabela 5.3. Para atingir tal percentual foram realizados 4 repetições do ciclo constituído por uma etapa de imersão e outra de tratamento térmico, descritas no Capítulo 4 do presente trabalho. A principal diferença entre estas medidas é o fato de que as peças podem apresentar pequenas variações de tamanho, devido a perdas durante o corte da estrutura monolítica.

Uma forma muito simples de se estabelecer comparações para saber se o valor médio ou a variância real do problema pode estar mudando, ou ter mudado durante os testes experimentais, e tomar decisões está baseada na construção de intervalos de confiança para a variável considerada. Os intervalos de confiança da média e da variância amostrais dos dois experimentos foram obtidos a partir das distribuições  $t$  (Student) e  $F$  (Fisher), respectivamente. A distribuição  $t$  possui muita importância prática porque permite limites precisos sobre a região de confiança onde provavelmente se encontra a média verdadeira de valores amostrados. Enquanto que o teste  $F$  permite

estabelecer comparações muito eficientes entre as diferentes variâncias amostrais (SCHWAAB E PINTO, 2007).

**Tabela 5.3:** Peso finais de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

Peça	A (g)	B (g)	$(x_i - \bar{X})_A^2$	$(x_i - \bar{X})_B^2$
1	0,4138	0,5115	0,0005954	0,0123654
2	0,4058	0,3576	0,0002689	0,0018233
3	0,3552	0,3931	0,0011696	0,0000518
4	0,3925	0,4321	0,0000096	0,0010112
5	0,4288	0,4382	0,0015524	0,0008123
6	0,3888	0,3979	0,0000004	0,0000006
7	0,3727	0,4256	0,0002789	0,0006401
8	0,4337	0,3580	0,0019625	0,0017893
9	0,4200	0,3890	0,0009364	0,0001277
10	0,2965	0,3144	0,0086304	0,0073788

Para realizar a caracterização em torno de que valores e de quanto flutuam os dados experimentais, é fundamental a determinação da média ( $\bar{X}$ ) e da variância ( $s_x^2$ ) a partir dos dados experimentais amostrados (Tabela 5.3). A média e a variância amostral são definidas pelas Equações 5.1 e 5.2, onde  $x_i$  é os pesos das peças amostrados e N é o número de peças. Utilizando os valores apresentados na Tabela 5.3 e aplicando-os nos somatórios das Equações 5.1 e 5.2 obtém-se os valores da média amostral de A e B, respectivamente  $\bar{X}_A$  e  $\bar{X}_B$ , e da variância amostral de A e B, respectivamente  $s_{xA}^2$  e  $s_{xB}^2$ , cujos valores são apresentados na Tabela 5.4, a seguir.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (5.1)$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2}{N-1} \quad (5.2)$$

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (5.3)$$

**Tabela 5.4:** Médias e variâncias amostrais.

	<b>A</b>	<b>B</b>
$\bar{X}$	0,3894	0,4003
$\sum(x_i - \bar{X})^2$	0,154040	0,026629
$s_x^2$	$1,7116 \times 10^{-3}$	$2,9589 \times 10^{-3}$
$s_x$	$4,1372 \times 10^{-2}$	$5,4396 \times 10^{-2}$

O grau de confiança para comparar a reprodutibilidade dos pesos das amostras foi fixado em 98%. De acordo com os autores citados, os níveis típicos de confiança utilizados para tomadas de decisão são de 90%, 95%, 98% e 99%, com utilização muito mais frequente dos níveis de confiança de 95% e 98%. No limite de 98% de confiança cabe dizer que a probabilidade do método de impregnação adotado não apresentar boa reprodutibilidade é de 2% (SCHWAAB E PINTO, 2007).

Para um nível de confiança de 98%, deseja-se obter os valores de  $t_1$  e  $t_2$  para construir o intervalo de confiança da média dos pesos das amostras, cujos valores ( $t_1$  e  $t_2$ ) são obtidos da tabela de distribuição  $t$  (SCHWAAB E PINTO, 2007). Na linha referente aos graus de liberdade,  $v$  ( $v_A = v_B$ ), definidos pelo número de amostragens independentes ( $N$ ) menos 1, ou seja, conforme mostra a Equação 5.4, e na coluna referente a probabilidade acumulada ( $P_{AC}$ ) representada na Equação 5.5, encontram-se os valores de  $t_1$  e  $t_2$ .

$$v = N - 1 = 10 - 1 \quad (5.4)$$

$$P_{AC}(t_1, v) = P_{AC}(t_1, 9) = 0,01 \quad , \quad P_{AC}(t_2, 9) = 0,99 \quad (5.5)$$

Assim, a partir da definição da variável normalizada  $t$ , definida pela Equação 5.6, na qual  $\bar{X}$  é a média amostral,  $\mu_x$  é a média dos pesos,  $s_x$  é o desvio padrão e  $N$  o número de amostragens independentes, tem-se os seguintes intervalos para as médias dos pesos A ( $\mu_A$ ) e B ( $\mu_B$ ):

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{N}}} \quad (5.6)$$

$$-2,764 < \left| \frac{0,3894 - \mu_A}{0,04137 / \sqrt{10}} \right| < +2,764 \quad (5.7)$$

$$-0,3532 < \mu_A < +0,4256 \quad (5.8)$$

$$-2,764 < \left| \frac{0,4003 - \mu_B}{0,0544 / \sqrt{10}} \right| < +2,764 \quad (5.9)$$

$$-0,3526 < \mu_B < +0,44448 \quad (5.10)$$

Considerando os graus de liberdades idênticos e iguais a 9, e fixando o grau de confiança em 98%, procuram-se valores para a variável normalizada F, tais que:

$$P_{AC}\left(\frac{1}{F_1}; 9,9\right) = 0,99 \quad P_{AC}(F_2; 9,9) = 0,99 \quad (5.11)$$

Os valores de  $F_1$  e  $F_2$  são obtidos na tabela da distribuição F -  $P_{AC}(F^*)$  (SCHWAAB E PINTO, 2007), para a probabilidade acumulada de 0,99, na coluna do grau de liberdade igual a 9, tem-se:

$$\frac{1}{4,8492} < F < 4,8492 \quad (5.12)$$

$$0,2062 < F < 4,8492 \quad (5.13)$$

Se as variâncias reais dos dois conjuntos de pesos A e B analisados são supostamente iguais, então:

$$F = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{1,7116 \times 10^{-3}}{2,9597 \times 10^{-3}} = 0,5783 \quad (5.14)$$

Portanto é possível afirmar com 98% de certeza que, no intervalo entre  $0,3532 < \mu_A, \mu_B < 0,4256$ , o método de impregnação da alumina de transição em meio aquoso apresenta ótima reprodutibilidade quando aplicado para o recobrimento da

estrutura monolítica, com desvio padrão de aproximadamente 5% para a média das amostras. Além disso, o teste F mostrou que as amostras apresentaram flutuações experimentais semelhantes, que podem ser atribuídas à perda de massa durante o corte e manuseio dos pedaços de monolito de corderita.

#### **5.1.2.6 Grau de aderência**

Os ciclos de imersão e tratamento térmico para a deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre a superfície da corderita foram repetidos até atingir 10% de aumento de peso do suporte devido a adição do recobrimento, resultando numa fina camada com uma dispersão homogênea ao longo de toda a superfície dos canais de corderita. O grau de aderência desta camada foi avaliado através da perda de peso da amostra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita após ser imersa em um banho de ultrassom.

Após 30 min de exposição as vibrações de um banho de ultrassom, a amostra  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita apresentou uma perda de peso de 1,3%. A literatura (WU *et al.*, 2005) reporta para esse teste uma perda de peso da ordem de 4,0% durante o mesmo período de imersão para estruturas monolíticas metálicas recobertas com alumina. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita foi exposta ao ultrassom novamente por mais 30 min, o que resultou numa perda de peso de 0,5%.

A diferença de perda de peso entre o período de imersão, 30 min iniciais e 30 min adicionais, foi muito pequena; ou seja, 0,8 % para a mesma amostra. De acordo com a literatura citada (WU *et al.*, 2005), a ótima aderência do recobrimento desta amostra pode ser atribuída a formação de complexos intermediários durante a decomposição térmica do seu precursor, aumentando a força das ligações entre a fase óxida e a corderita do suporte.

Estes resultados confirmam que a uréia é um método eficiente para a etapa de deposição de uma alumina de transição sobre o monolito de corderita, favorecendo uma dispersão homogênea e com ótima aderência.

### 5.1.3 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Corderita

As amostras de monolito cobertas com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram impregnadas com uma solução aquosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, conforme o procedimento descrito no item 4.1 do Capítulo 4 do presente trabalho. A Figura 5.6 apresenta a foto do catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita no após a realização de 2 ciclos de imersão com tratamento térmico, visando atingir um aumento de 6,0% do peso do suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita) devido a deposição de CuO. O resultado obtido experimentalmente atingiu um aumento de peso em função da adição de cobre sobre o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita de 7,5% pp.



**Figura 5.6:** CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita após calcinação a 500 °C.

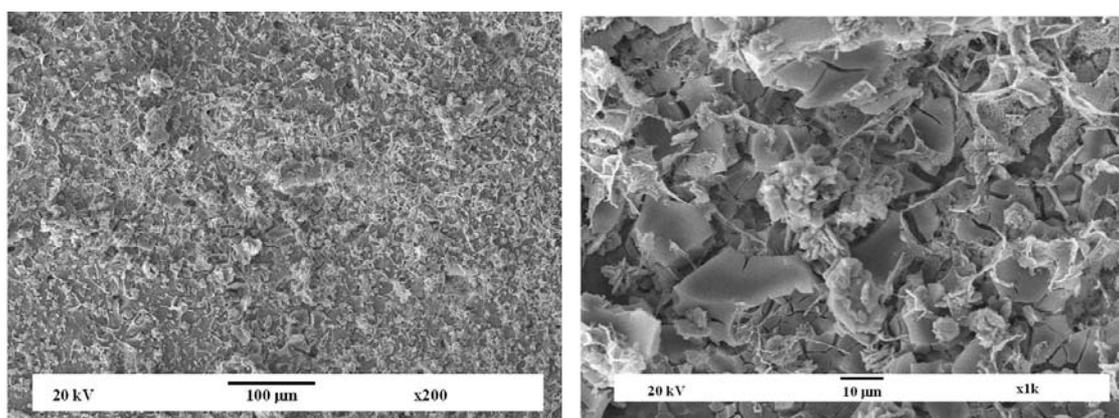
Visualmente, o catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresenta uma coloração escura nas extremidades e outra azul-esverdeada no corpo da peça. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por WAHLBERG *et al.* (1999), utilizando a mesma metodologia de preparação de catalisadores adotadas no presente trabalho. Cabe salientar, que o método adotado para a preparação destes catalisadores não ocasionou a obstrução dos canais, e todas as amostras apresentaram as mesmas características visuais.

#### 5.1.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

Para obter informações sobre a deposição das partículas de CuO sobre o suporte monolítico de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X. As amostras foram analisadas em pedaços pequenos, de aproximadamente 3 mm, na forma de canais e

placas, depositadas sobre uma fita dupla face de carbono afixadas num suporte de latão. Estas amostras foram metalizadas com ouro através da técnica de pulverização catódica, utilizando um metalizador.

As imagens obtidas por MEV, de forma convencional, são apresentadas na Figura 5.7, que foram geradas com aumentos de 200 e 1.000 vezes. O aumento de 200 vezes permitiu visualizar que foram depositadas partículas com morfologia similares ao longo de toda a superfície do suporte. Já o aumento de 1k mostra detalhes da morfologia destas partículas, confirmando os resultados apresentados na literatura (WAHLBERG *et al.*, 1999), que sugerem que as partículas de cobre depositadas sobre o suporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita tendem a se acumular em determinadas regiões da superfície deste suporte.

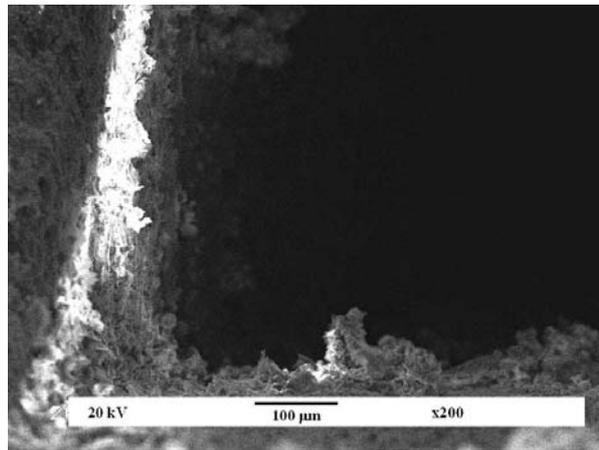


**Figura 5.7:** Detalhes do recobrimento do suporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita com CuO.

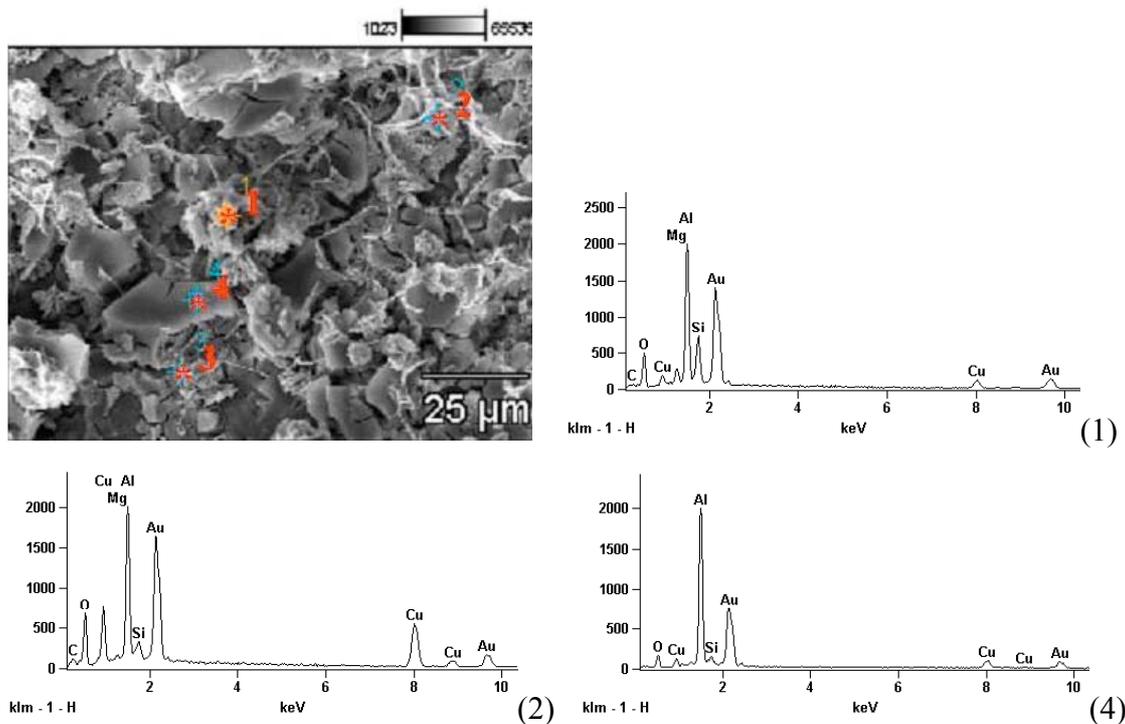
A Figura 5.8 foi gerada com um aumento de 200 vezes, e apresenta o detalhe da superfície do catalisador CuO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /corderita no interior do canal da estrutura monolítica. Nesta figura é possível observar que o sistema CuO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  formou uma camada sobre a superfície da corderita.

A Figura 5.9 apresenta os sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) para três diferentes pontos da imagem obtida por MEV com aumento de 1k. Esta figura foi escolhida por mostrar bem as diferentes características morfológicas das partículas depositadas sobre a superfície da alumina. O ponto 3 não é mostrado por apresentar uma morfologia muito semelhante a do ponto 2. Os pontos 1 e 4 apresentam sinais de cobre

com intensidade mais baixas. Este último sugere que, embora não seja possível visualizar com a aproximação utilizada, o cobre apresenta uma deposição homogênea ao longo de toda a superfície da corderita recoberta com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de modo que tenham sido formadas partículas de cobre com tamanhos menores do que a sensibilidade deste microscópio permite visualizar.



**Figura 5.8:** Detalhe da superfície interna do canal da estrutura monolítica cerâmica coberta com  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5.9:** Sinais dos detectores de energia dispersiva (EDS) de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

### 5.1.3.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

O catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi analisado na forma de pastilha compactada da peça de monolítico em pó. Os elementos identificados, bem como as quantidades determinadas por esta análise, em percentual mássico, são apresentados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5:** Composição química de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Elemento	Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /corderita (%pp)
CuO	7,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,8
SiO <sub>2</sub>	38,3
MgO	11,2

O catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou um teor mássico de CuO igual a 7,8%, após 2 ciclos de imersão e tratamento térmico. A relação mássica CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de aproximadamente 0,2. WAHLBERG *et al.* (1999), utilizando o mesmo método de impregnação úmida com ligante, prepararam catalisadores monolíticos de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita com um teor mássico de 6,0% de CuO.

### 5.1.3.3 Grau de aderência

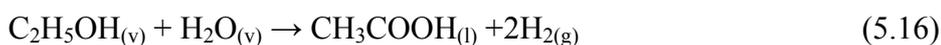
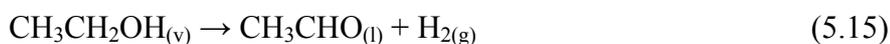
Os ciclos de imersão e tratamento térmico para a deposição de CuO sobre a superfície do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foram repetidos até atingir 6% de aumento de peso do suporte devido a adição do recobrimento. Dados anteriores da análise por MEV-EDS sugerem que este recobrimento tenha resultado numa fina camada com uma deposição homogênea ao longo de toda a superfície dos canais da estrutura monolítica. O grau de aderência desta camada foi avaliado através da perda de peso da amostra de CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita após ser imersa em um banho de ultrassom.

Após 30 min de exposição as vibrações de um banho de ultrassom, a amostra CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou uma perda de peso de 0,7%. Não foi encontrado dados na literatura sobre a realização deste teste com catalisadores estruturados com fase ativa de CuO para comparar os resultados obtidos.

#### 5.1.3.4 Dessorção de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol)

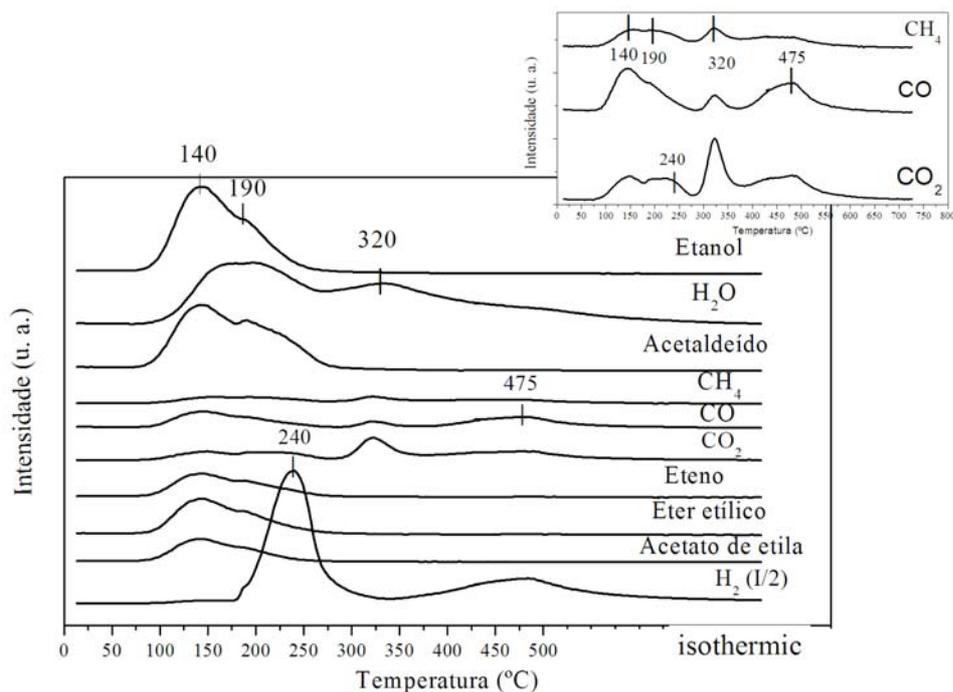
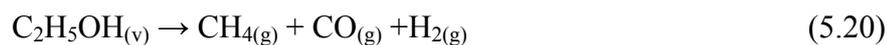
A dessorção a temperatura programada de etanol foi realizada como uma análise de caráter qualitativo, visando determinar os sítios ativos devido a presença de cobre e alumina na superfície do catalisador. Devido aos vários produtos visualizados nos perfis das amostras não é viável descontar a contribuição das fragmentações secundárias das massas observadas, o que implicaria em grandes erros. No entanto, os gráficos dos catalisadores submetidos a esta técnica apresentam o eixo das ordenadas na mesma escala, o que auxilia a comparação das intensidades dos produtos dessorvidos.

A Figura 5.10 apresenta o perfil de TPD após a adsorção de etanol sobre o catalisador Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita. Etanol dessorve em duas temperaturas, centralizadas em 140 e 190° C, ao mesmo tempo que se observa a formação de acetaldeído e H<sub>2</sub>, os quais são os principais produtos formados, e são atribuídos a reação de desidrogenação do etanol (Equação 5.15). Uma pequena dessorção de ácido acético e éter etílico foi observada nesta faixa de temperatura, indicando a ocorrência das reações de dessorção dissociativa com vapor d'água (Equação 5.16) e desidratação acoplada do etanol (Equação 5.17). Porém, nesta análise não foi detectada a presença de acetona.



A formação de eteno e H<sub>2</sub>O foi observada em torno de 140 °C, devido a reação de desidratação do etanol (Equação 5.18). Os gases CO e H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são observados entre 140° C e 240° C, e na temperatura de 300° C como produtos das reações de decomposição e reforma do etanol (Equações 5.19 e 5.20). Estes resultados sugerem que estas reações ocorram simultaneamente na fase gasosa e na superfície do catalisador com limitações atribuídas à transferência de massa. De modo que o efeito de transferência de massa pode causar o aumento na intensidade e o deslocamento do pico do perfil de H<sub>2</sub>.





**Figura 5.10:** Perfil de TPD de Etanol sobre Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Os resultados da dessorção de etanol sobre o catalisador monolítico de corderita Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzido confirmam as propriedades de desidrogenação do cobre. As análises de TPD de etanol realizados na literatura (BUSSI *et al.*, 1998) apresentaram resultados semelhantes sobre um catalisador contendo 10% de cobre. De acordo com estes dados pode-se afirmar que o cobre aumenta a seletividade para os produtos de desidrogenação, formando acetaldeído em temperaturas menores que 200° C.

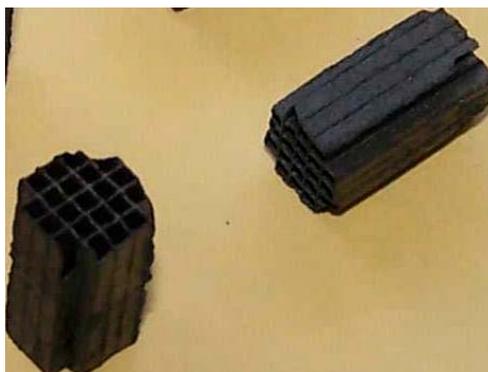
A adsorção e decomposição do etanol foi estudada sobre as superfícies dos metais de transição. Etanol adsorve dissociativamente através da quebra das ligações O-H como uma espécie etoxil (SALGE *et al.*, 2005). Estas espécies etoxil são posteriormente desidrogenadas formando acetaldeído, confirmando os resultados mostrados na Figura 5.10. Entretanto, segundo estes autores, as espécies etoxil desidrogenam preferencialmente através da quebra das ligações  $\beta$ -CH formando oxametallociclos, que se decompõem na forma de carbono adsorvido, hidrogênio e espécies oxigenadas. Estas espécies se recombinaem para formar gás de síntese, sugerindo que a desidrogenação através da quebra das ligações  $\beta$ -CH pode favorecer a formação de hidrogênio.

Os resultados de TPD de etanol apresentados por BALDANZA *et al.* (2000), sobre alumina em pó, mostraram alta seletividade para a desidratação do etanol, indicando que algumas das espécies etoxil desorvem como etanol e outras desidratam para formar eteno, e também observado por MCCABE e MITCHELL (1984). Segundo estes autores as propriedades ácidas dos catalisadores são os sítios ativos para a desidratação do etanol formando éter etílico e eteno. A alumina possui tanto sítios ácidos de Lewis que são envolvidos nas reações de álcoois formando éteres, como os sítios ácidos de Bronsted que promovem a dissociação do grupo hidroxila dos álcoois durante a formação de olefina (MCCABE e MITCHELL, 1984).

#### **5.1.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Corderita}$**

As amostras de monolito cobertas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram impregnadas com uma solução aquosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , conforme o procedimento descrito no item 4.1 do Capítulo 4 do presente trabalho. A Figura 5.11 apresenta a foto do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após a realização de 4 ciclos de imersão com tratamento térmico, visando atingir um aumento de 6,0% do peso do suporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ ) devido a deposição de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O resultado obtido experimentalmente atingiu um percentual nominal de aumento de peso do suporte em função da adição de cobalto sobre o catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  igual a 5,8% pp.

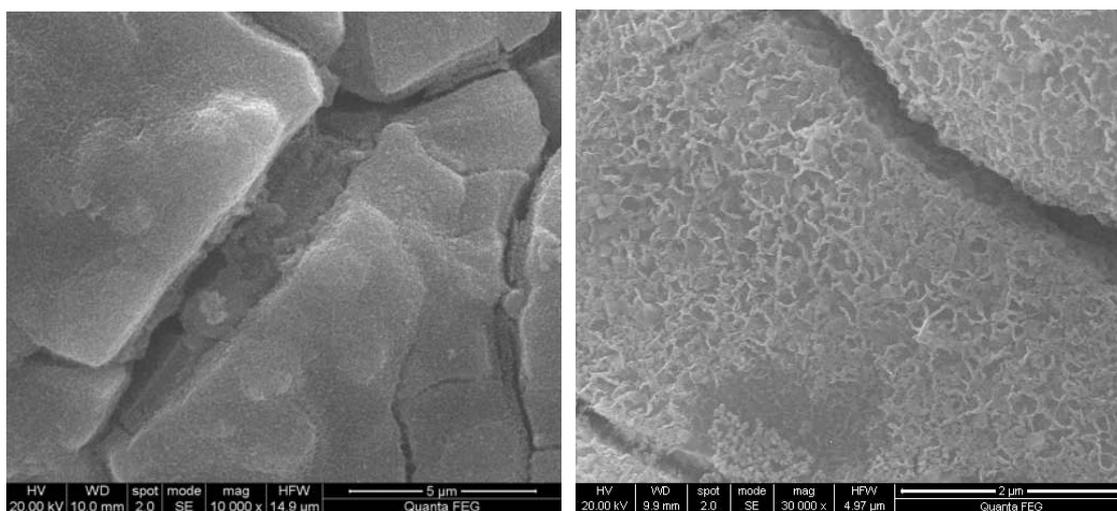
Visualmente, o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  apresenta uma coloração escura uniforme ao longo de todo o corpo da peça. Cabe salientar, que o método adotado para a preparação destes catalisadores não ocasionou a obstrução dos canais, e todas as amostras apresentaram as mesmas características visuais.



**Figura 5.11:**  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após calcinação a 500 °C.

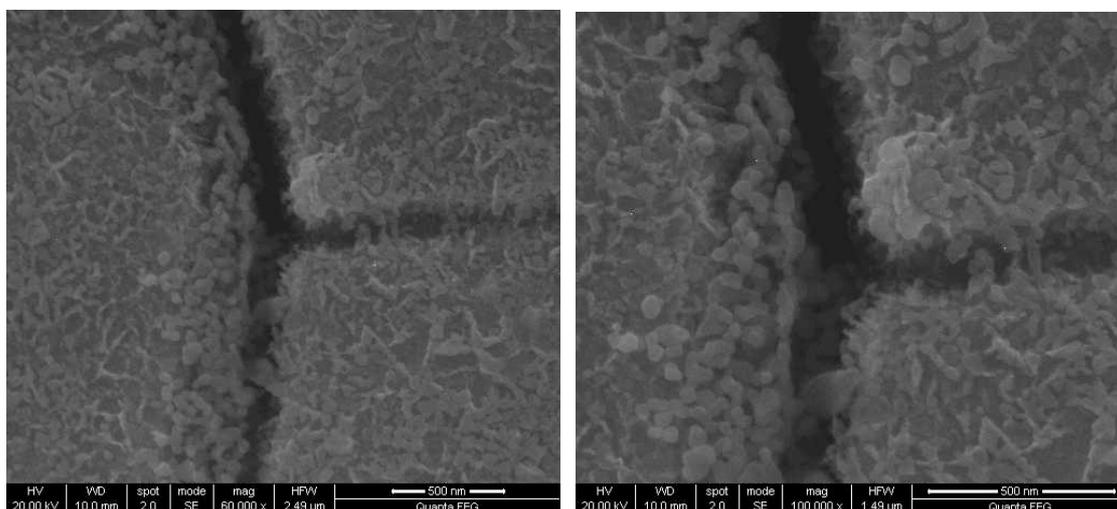
#### 5.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foram obtidas para a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  em pedaços pequenos, de aproximadamente 3 mm, na forma de canais depositados sobre uma fita dupla face de carbono afixados num suporte de alumínio. Estas imagens foram obtidas com a amostra pura, sem receber qualquer tipo de pré-tratamento. A Figura 5.12 apresenta aumentos de 10k e 30k. A morfologia da camada depositada sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  é quase imperceptível com o aumento de 10k. Já o aumento de 30k permite visualizar que formou uma camada com aspecto diferenciado sobre o suporte.



**Figura 5.12:** Imagens obtidas por MEV da superfície da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

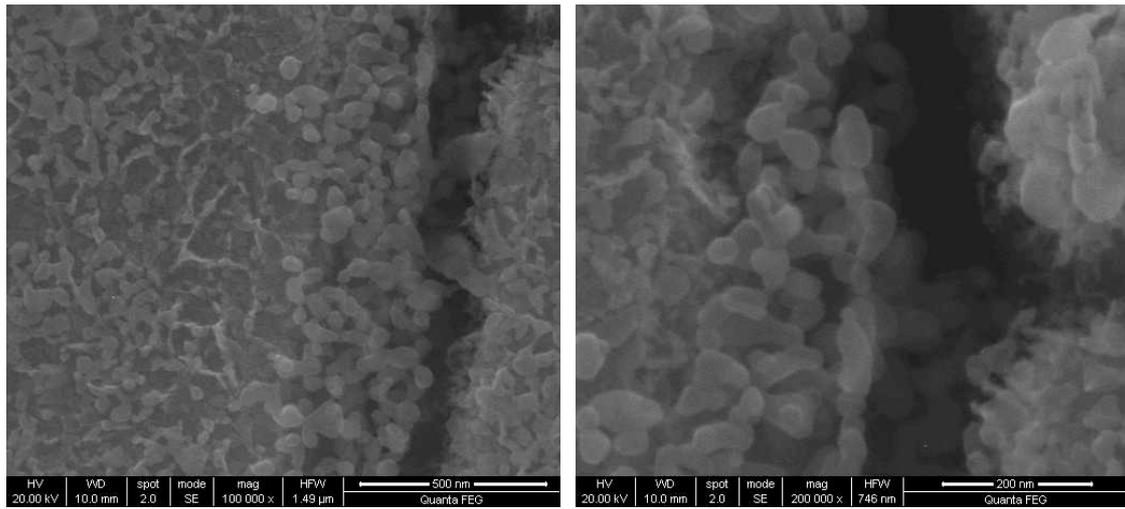
A Figura 5.13 foi gerada com aumentos de 60k e 100k para mostrar detalhes da morfologia da camada depositada sobre a superfície do suporte. Com o aumento de 100k pode-se observar detalhes da superfície de uma fissura do suporte, na qual ocorreu uma deposição homogênea de partículas com aspectos semelhantes.



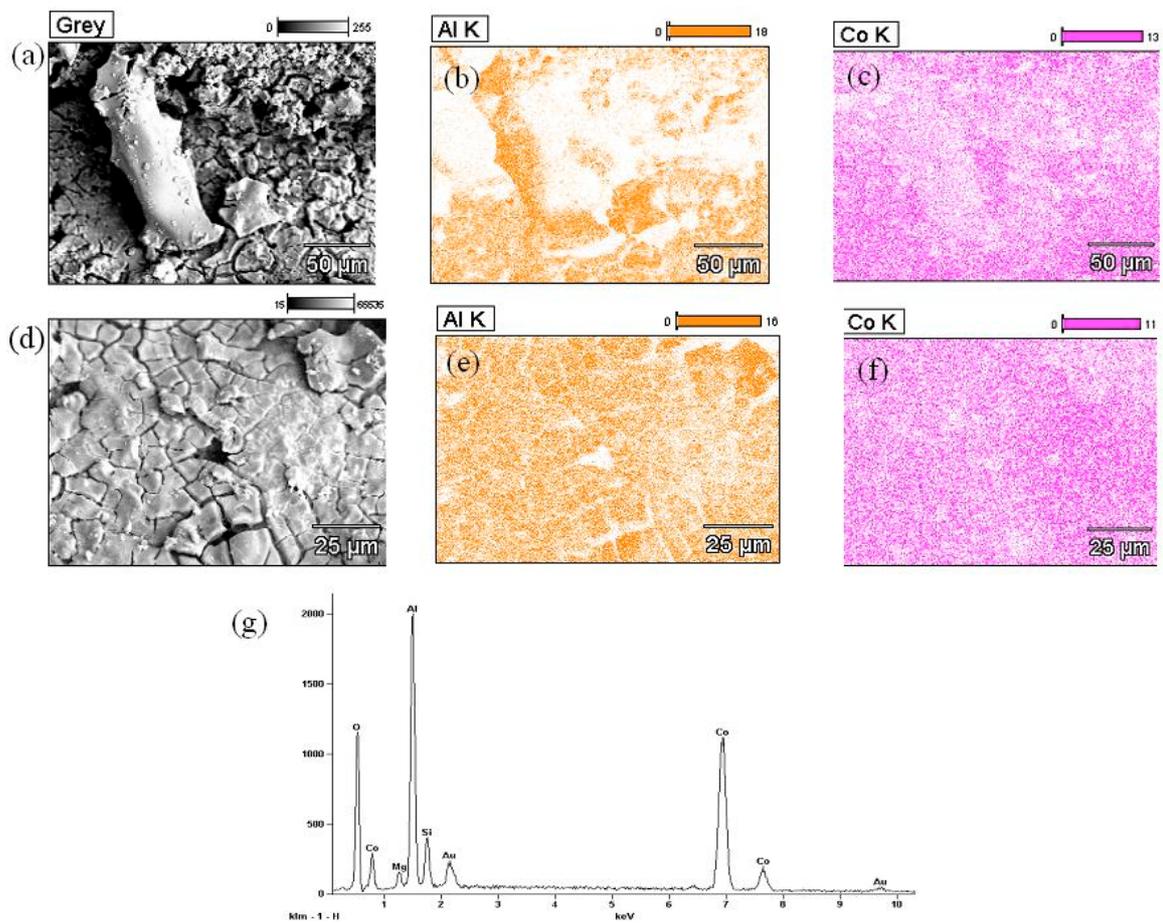
**Figura 5.13:** Imagem obtida por MEV de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

A Figura 5.14, gerada com aumentos de 100k e 200k, apresenta detalhes das partículas depositadas na fissura do suporte, mostrada na figura anterior. O aumento de 100k sugere que em toda a superfície do suporte foram depositadas partículas com morfologia similares àquelas apresentadas na imagem obtida com um aumento de 200 vezes. Sinais de detectores de energia dispersiva de raios-X (Figura 5.15-g) confirmam a presença de cobalto nestas partículas.

A Figura 5.15(a-f) apresenta o mapeamento da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . Observando esta figura é possível afirmar que o método de impregnação por etapas resulta em uma boa dispersão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de cobalto sobre a superfície da corderita. O somatório do sinal de detectores de energia dispersiva de raios-X (Figura 5.15-g) mostra que a superfície desta amostra é composta por principalmente partículas de cobalto e alumina depositadas sobre a corderita.



**Figura 5.14:** Imagem obtida por MEV de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .



**Figura 5.15:** Mapeamento com EDS de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

#### 5.1.4.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita foi analisada na forma de pastilhas compactadas da peça de monolito em pó. Os resultados obtidos das quantidades determinadas para os elementos identificados por esta análise são apresentados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6:** Composição química de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

Elemento	$\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita (%pp)
$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	42,6
$\text{SiO}_2$	39,7
$\text{MgO}$	11,0

O catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita apresentou um teor mássico real de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  igual a 6,7% após 4 ciclos de imersão e tratamento térmico. A relação mássica entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi de aproximadamente 0,2.

#### 5.1.4.3 Grau de aderência

Os ciclos de imersão e tratamento térmico para a deposição de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre a superfície do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita foram repetidos até atingir 6% de aumento de peso do suporte devido a adição do recobrimento. Dados anteriores da análise por MEV-EDS sugerem que este recobrimento tenha resultado numa fina camada com uma deposição homogênea ao longo de toda a superfície dos canais da estrutura monolítica. O grau de aderência desta camada foi avaliado através da perda de peso da amostra de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita após ser imersa em um banho de ultrassom.

Após 30 min de exposição as vibrações de um banho de ultrassom, a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita apresentou uma perda de peso de 0,6%. CASANOVAS *et al.* (2008) aplicaram esta técnica para catalisadores monolíticos de  $\text{Co}/\text{ZnO}$ , e os resultados mostraram que os catalisadores preparados por técnicas tradicionais utilizando sílica como ligante apresentaram uma perda de peso de 50% em menos de 1 min de exposição as vibrações de um banho de ultrassom, enquanto que as amostras preparadas pelo método de precipitação dos precursores devido a diminuição do pH pela decomposição

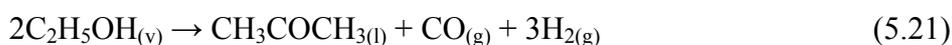
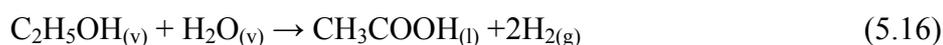
da uréia apresentaram uma perda de peso menor do que 4% durante o mesmo tempo de exposição de 30 min.

De acordo com estes autores, a ótima aderência do recobrimento do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita pode ser atribuída à formação de complexos intermediários durante a decomposição térmica do precursor desta amostra, os quais podem atuar como fortes agentes ligantes entre a fase óxida e a corderita.

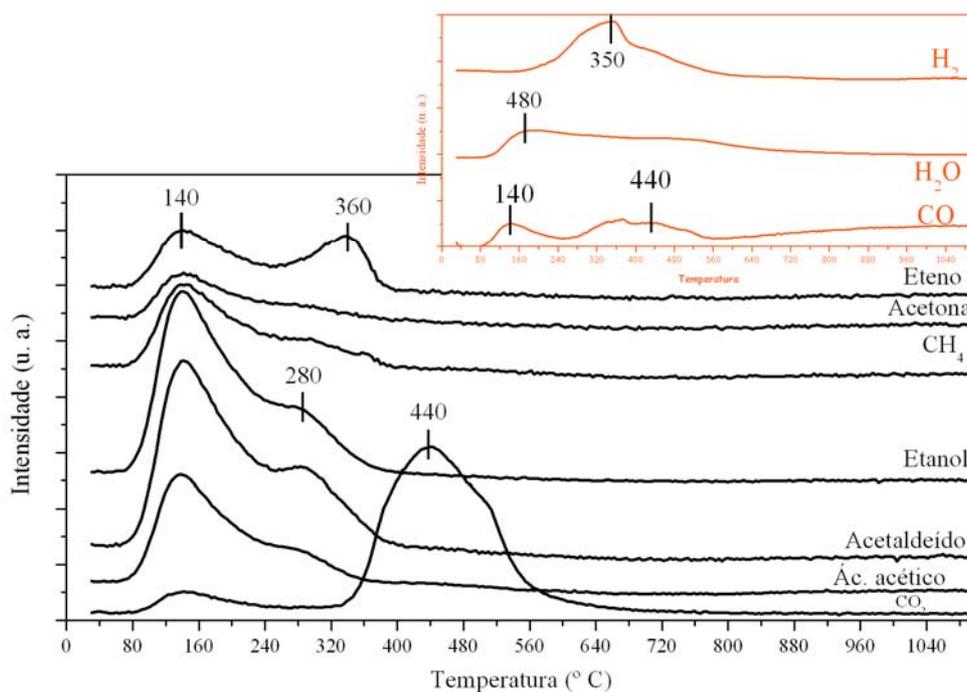
#### **5.1.4.4 Dessorção de etanol a temperatura programada (TPD-Etanol)**

A Figura 5.16 apresenta o perfil qualitativo de TPD após a adsorção de etanol sobre o catalisador  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. Etanol dessorve em duas temperaturas, centralizadas em 140 e 280° C. Na temperatura mais baixa, observa-se ao mesmo tempo a dessorção de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , acetaldeído, eteno e  $\text{CO}_2$ . Os picos simultâneos do  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  podem ser atribuídos as decomposições do acetaldeído e do etanol dessorvidos. Nesta temperatura também inicia-se a dessorção de  $\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo que em baixas temperaturas este catalisador favorece as reações de desidratação.

Uma pequena dessorção de ácido acético e acetona foi observada na temperatura de 140° C, devido a adsorção dissociativa com vapor d'água (Equação 5.16) e decomposição do etanol (Equação 5.21). Porém, não foi detectada a presença de etano e éter etílico durante toda a análise.



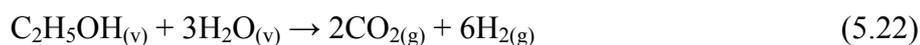
As condições para a reação de desidrogenação do etanol tornam-se favoráveis na temperatura de 280 °C, devido a presença de traços de acetaldeído e o início da dessorção de  $\text{H}_2$ . O  $\text{H}_2$  apresenta um pico centralizado na temperatura de 350° C, na qual também observa-se a dessorção de  $\text{CO}$  simultaneamente.



**Figura 5.16:** Perfil de TPD de Etanol sobre Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

Resultados similares foram encontrados na literatura (HAGA *et al.*, 1998) para o catalisador 7% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados mostraram que em baixas temperaturas, na faixa entre 122 e 187° C) e uma mistura etanol/água, os produtos dessorvidos foram: acetaldeído, CO e CH<sub>4</sub>. Na temperatura de 252° C apareceram os picos de CO e CH<sub>4</sub> simultaneamente, atribuídos a decomposição do etanol e do acetaldeído dessorvidos.

Em temperatura mais alta, centralizada em 440° C foi observado a dessorção de CO<sub>2</sub> e a presença de H<sub>2</sub> em menor intensidade, que podem ser atribuídas a reação de reforma a vapor do etanol (Equação 5.22), uma vez que a H<sub>2</sub>O apresentou um declínio na sua intensidade na temperatura a partir de 350° C. Além disso, a formação de CO<sub>2</sub> nesta temperatura pode ser atribuída a decomposição do grupo acetil, conforme sugerem HAGA *et al.* (1998).



A literatura (MATTOS E NORONHA, 2005 a) reporta que, em temperaturas em torno de 400° C sobre catalisadores de Co/CeO<sub>2</sub>, houve a dessorção de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Estes produtos podem ser formados a partir da decomposição das espécies etoxil adsorvidas, que ocorre normalmente em altas temperaturas. Além disso, foram

observadas as formações de CO e CO<sub>2</sub>, nesta temperatura. Neste caso, as espécies acetil sofrem facilmente decomposição e oxidação, levando a formação de espécies de carbonato que sofrem decomposição.

## 5.2 Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica foi realizada através da minimização da energia livre de Gibbs em função da temperatura para diferentes razões O<sub>2</sub>/EtOH (molar). Porém, não foram observadas diferenças significativas nos resultados. Portanto, serão apresentados neste trabalho apenas os resultados para a relação estequiométrica da razão O<sub>2</sub>/EtOH.

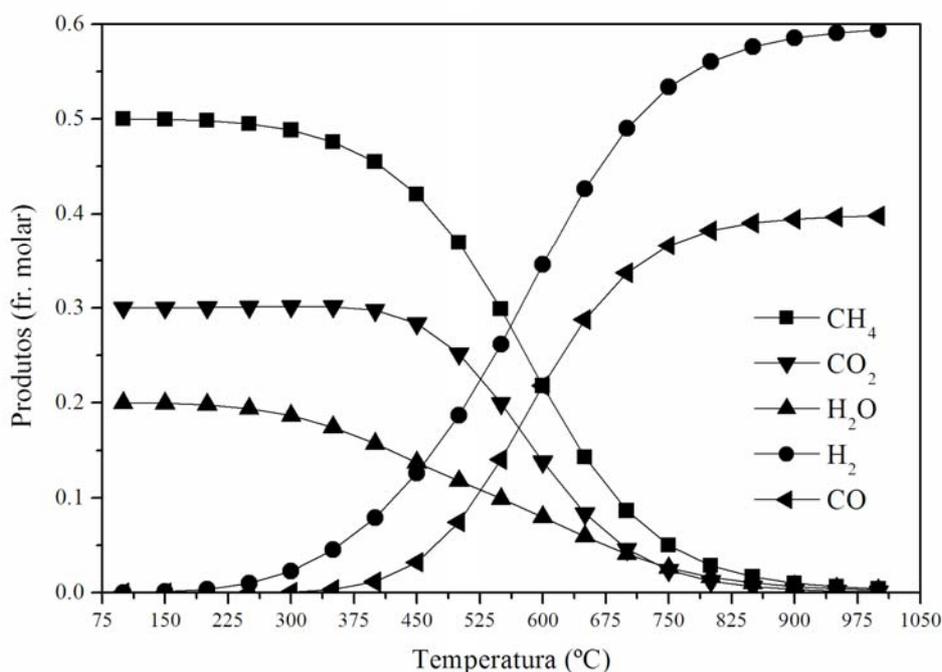
O método de minimização da energia livre de Gibbs tem como objetivo obter o número total de moles envolvidos no sistema reacional que minimizam o valor da energia livre de Gibbs (G) (Equação 5.23), quando a pressão e a temperatura são constantes, levando em consideração uma restrição do número de átomos, como mostra a Equação 5.24. Na Equação 5.23,  $\mu_i$  e  $n_i$  são o potencial químico e o número de moles da espécie  $i$ , respectivamente; enquanto que na Equação 5.24,  $a_{ki}$  é o número de átomos de  $k$  da espécie  $i$ , e  $b_k$  é o número de átomos de  $k$  da espécie  $i$  na alimentação.

$$G_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i = 0 \quad (5.23)$$

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = b_k \quad (5.24)$$

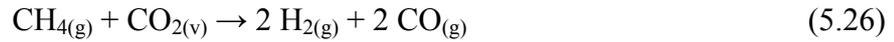
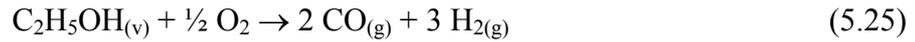
Para a realização destes cálculos foi utilizado o método de Equações de Estado com o pacote Peng-Robinson de parâmetros para os fluídos, do simulador ASPEN HYSIS<sup>®</sup> (2002) para um reator de equilíbrio. Na alimentação deste reator foi considerado oxigênio e etanol na razão estequiométrica. No equilíbrio, considerou-se que podem existir acetaldeído, eteno, hidrogênio, metano, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além de etanol e oxigênio. A formação de carbono não foi considerada neste trabalho, pois exige uma análise termodinâmica mais aprofundada.

No equilíbrio, tanto o oxigênio como o etanol foram totalmente convertidos. A distribuição de produtos em função da temperatura é apresentada na Figura 5.17. Nesta figura observa-se somente a presença de CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, de modo que, nas condições de equilíbrio avaliadas, a oxidação parcial do etanol tende a formar somente os compostos de decomposição, mais estáveis. A presença de H<sub>2</sub>O em baixas temperaturas sugere que a reação de desidratação do etanol (Equação 5.18) também seja favorecida.

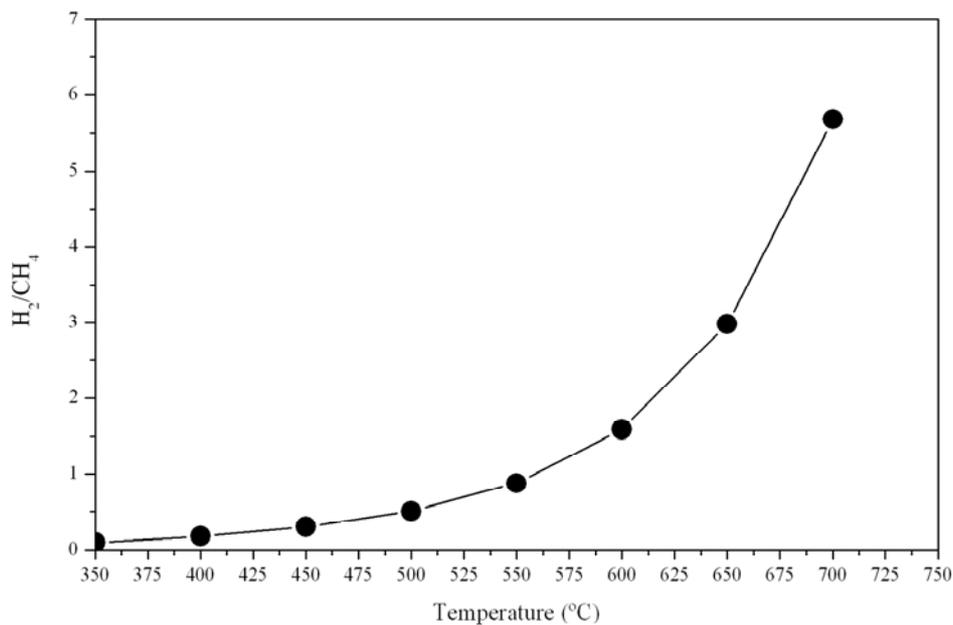


**Figura 5.17:** Análise termodinâmica: distribuição dos produtos na razão O<sub>2</sub>/EtOH estequiométrica.

Os compostos oxigenados, tais como CO e CO<sub>2</sub> são considerados como impurezas, porque eles não competem pelos átomos de hidrogênio (GARCIA E LABORDE, 1991). Do mesmo modo que acontece para o H<sub>2</sub>, a formação de CO aumenta a medida que a temperatura aumenta. Devido ao fato de que a reação de oxidação parcial do etanol (Equação 5.25) é favorecida em temperaturas mais elevadas, assim como a reação de reforma com vapor do metano (5.26). O equilíbrio termodinâmico mostrou que a razão H<sub>2</sub>/CO no equilíbrio atingiu o seu valor estequiométrico, igual a 1,5.



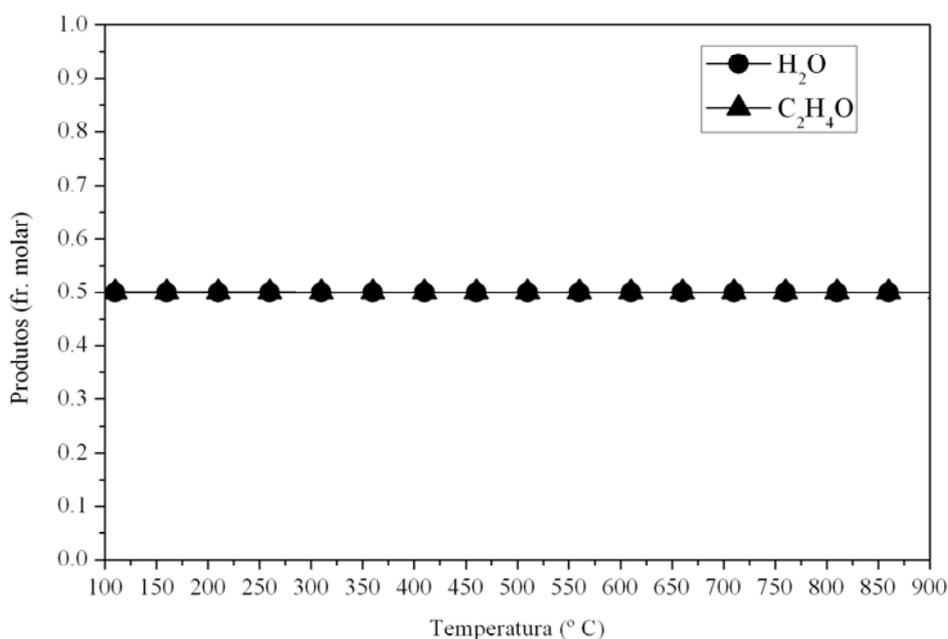
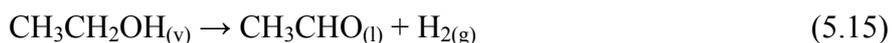
Em temperaturas acima de 500° C a quantidade de metano diminui significativamente, na mesma temperatura em que a formação de hidrogênio se torna importante. A razão molar  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , apresentada na Figura 5.18 em função da temperatura, apresentou o valor de 0,33, enquanto que na temperatura de 550° C esta relação atingiu o valor estequiométrico da reação de decomposição do etanol, igual a 1,0.



**Figura 5.18:** Análise termodinâmica: razão molar  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  em função da temperatura.

Para avaliar a formação de acetaldeído no equilíbrio termodinâmico, foi realizada a análise termodinâmica para a reação de desidrogenação do etanol (Equação 5.15). Para a realização destes cálculos foi utilizado o método de Equações de Estado com o pacote UNIQUAC (Virial) de parâmetros para os fluidos, do simulador ASPEN HYSIS® (2002) para um reator de equilíbrio. Na alimentação do reator de equilíbrio foi considerado somente etanol puro. No equilíbrio, foi considerado que podem existir acetaldeído, hidrogênio, e  $\text{H}_2\text{O}$ , além do etanol.

Como foi observado anteriormente, no equilíbrio, tanto o oxigênio como o etanol foram totalmente convertidos. A distribuição de produtos em função da temperatura é apresentada na Figura 5.19. Nesta figura observa-se que no equilíbrio a desidrogenação do etanol tende a formar somente acetaldeído e H<sub>2</sub>O em igual proporção. Neste caso, a formação de água, composto estável, pode ser atribuída a reação de oxidação do hidrogênio.



**Figura 5.19:** Análise termodinâmica: desidrogenação oxidativa.

### 5.3 Testes Catalíticos

Como teste de avaliação catalítica foi escolhida a reação de oxidação parcial do etanol, com o objetivo de avaliar a seletividade do catalisador monolítico para a produção de H<sub>2</sub> e a influência de algumas condições experimentais, como por exemplo, o efeito da variação da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol, da presença de H<sub>2</sub> na alimentação, da presença de H<sub>2</sub>O devido a utilização de etanol hidratado, e do tempo de residência. Além disso, foi avaliada a estabilidade dos catalisadores suportados em corderita através

da realização de testes de estabilidade em condições de ciclos repetitivos e de longa duração.

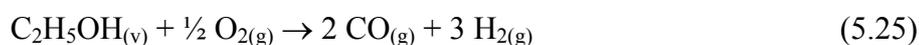
Os testes catalíticos foram realizados para os sistemas depositados sobre a estrutura monolítica de corderita. A seguir serão apresentados separadamente os resultados obtidos para os sistemas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita.

### **5.3.1 Monolito de Corderita**

Em temperaturas baixas, é possível obter conversões de etanol ligeiramente baixas devido a sua facilidade de sofrer a reação de desidrogenação. Além disso, o etanol decompõe-se facilmente em altas temperaturas, mesmo na ausência de catalisador (SALGE *et al.*, 2005). Para avaliar a eficiência dos catalisadores empregados neste trabalho para a reação de oxidação parcial do etanol, bem como a influência dos pequenos canais da estrutura monolítica, foram realizados alguns experimentos utilizando a estrutura monolítica de corderita pura.

#### **5.3.1.1 Efeito da razão molar O<sub>2</sub>/EtOH**

Partindo da estequiometria da reação de oxidação parcial, que dita que é necessário 1 mol de oxigênio para 2 moles de etanol para produzir CO e H<sub>2</sub> numa relação de 2:3, como mostra a Equação 5.25 (SALGE *et al.*, 2005), foi avaliado o efeito desta relação nos seguintes valores: 0,3; 0,5 e 0,8. Os testes foram realizados para diferentes concentrações relativas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na alimentação, enquanto que as vazões de etanol e da corrente de gás permaneceram constantes. A temperatura no forno foi mantida constante em 420° C. Uma vez que o O<sub>2</sub> é o reagente estequiometricamente limitante, a conversão de etanol aumentou com o aumento da razão O<sub>2</sub>/Etanol de 0,3 para 0,8, como mostra a Tabela 5.7.

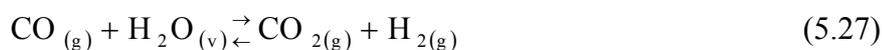


**Tabela 5.7:** Conversão do etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre a corderita, razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes.

O <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)						
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Etano	Acetaldeído
0,0	2,7	0,4	16,3	0,3	0,5	0,2	1,1	0,4	81,3
0,3	13,5	4,3	4,9	0,8	4,9	21,2	0,7	0,1	67,4
0,5	56,9	0,7	2,8	6,7	23,3	15,8	1,8	0,5	49,1
0,8	76,6	0,6	5,1	9,6	31,9	17,5	3,5	0,8	31,8

Em uma atmosfera deficiente de oxigênio houve a formação de praticamente acetaldeído e hidrogênio, em baixa conversão do etanol. Resultados semelhantes foram obtidos por SALGE *et al.* (2005), que afirmam que a formação de acetaldeído ocorre em fase gasosa, na ausência de catalisador. Portanto, cabe afirmar que a estrutura de canais fornece condições para que ocorram preferencialmente as reações em fase gasosa. Observando a relação CO<sub>2</sub>/CO conclui-se que no equilíbrio em fase gasosa esta razão é baixa, menor do que o seu valor no equilíbrio estequiométrico, favorecendo a formação de CO e limitando a formação de H<sub>2</sub>.

A adição de oxigênio altera a distribuição dos produtos. As quantidades de H<sub>2</sub> e acetaldeído diminuem com a presença de oxigênio, enquanto que as quantidades de CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> aumentam significativamente, de modo que nestas condições as reações de decomposição também são favorecidas. A relação CO<sub>2</sub>/CO mostra que o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água (Equação 5.27) favorece a formação de CO, com o aumento da relação O<sub>2</sub>/Etanol.



A alta seletividade para o CO também foi observada na literatura na ausência de catalisador. CHRISTENSEN *et al.* (2004) verificaram que a oxidação parcial sem a presença de catalisador, e razões O<sub>2</sub>/Etanol (molar) iguais a 0,5 e 1,0, produz um gás de síntese rico em CO, formando aproximadamente 10% (molar) de hidrogênio. Estes autores sugerem que em fase gasosa o hidrogênio produzido pode sofrer facilmente oxidação, devido a formação de uma quantidade de água significativamente maior do que o valor estimado no equilíbrio.

No final destes experimentos foi observada a formação de carbono, que se depositou após a estrutura monolítica de corderita sobre a lâ de quartzo. Este fato também foi observado na literatura (SALGE *et al.*, 2005), para a reação de reforma oxidativa com vapor sobre a estrutura de espuma cerâmica de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na temperatura de 900° C e tempo de residência de 200 ms.

### 5.3.2 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Corderita

A alumina possui dois tipos de sítios ácidos: os de Lewis (cátions Al<sup>3+</sup>) que se envolvem nas reações de éteres, e os de Bronsted que promovem a dissociação do grupo funcional dos álcoois durante a formação de olefinas. Tendo em vista a capacidade da alumina promover a desidratação do etanol devido a presença dos sítios ativos ácidos (MCCABE E MITCHELL, 1984); o suporte dos catalisadores,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, também foi avaliado para a reação de oxidação parcial do etanol, com o objetivo de avaliar a eficiência dos catalisadores empregados neste trabalho.

#### 5.3.2.1 Efeito da razão molar O<sub>2</sub>/EtOH

O efeito da relação molar O<sub>2</sub>/Etanol foi avaliado para o suporte dos catalisadores,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, utilizando as mesmas condições descritas anteriormente no item 5.3.1.1. A conversão do etanol se manteve baixa para todas as razões O<sub>2</sub>/Etanol avaliadas, apresentando pouca variação com o aumento da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol de 0,3 para 0,8, como mostra a Tabela 5.8.

**Tabela 5.8:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes.

O <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)							
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Etano	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	36,1	0,5	5,4	0,1	0,2	0,1	19,1	0,4	13,4	61,5
0,3	28,6	4,6	9,4	1,7	6,2	28,7	4,0	1,6	41,3	7,2
0,5	23,4	2,5	19,5	2,8	15,5	37,9	1,9	1,4	19,6	1,4
0,8	37,4	0,06	24,8	15,4	49,7	2,9	6,4	0,6	0,0	0,2

Em atmosfera deficiente de oxigênio, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita favoreceu as reações de desidratação acoplada e simples do etanol (Equações 5.17 e 5.18), formando principalmente éter etílico e eteno. Estes resultados eram de se esperar, uma vez que a literatura (MCCABE E MITCHELL, 1984) fornece evidências de que o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove a desidratação do etanol, devido à presença de sítios ativos ácidos. Uma baixa formação de acetaldeído foi observada em conjunto com a de hidrogênio, resultado da reação de desidrogenação do etanol em fase gasosa.



A adição de oxigênio ao etanol na corrente de entrada afetou significativamente a seletividade deste suporte. Um aspecto importante é a seletividade para o acetaldeído, que aumentou com a presença de baixa quantidade de oxigênio, e praticamente desapareceu quando esta quantidade aumentou para 0,8. Estes resultados sugerem que o aumento da razão O<sub>2</sub>/Etanol de 0,5 para 0,8 favorece a decomposição do acetaldeído em fase gasosa, devido ao aumento da seletividade para o H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO, em baixas temperaturas.

A seletividade para o hidrogênio apresentou um aspecto interessante. A relação H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> é aproximadamente duas vezes maior do que a relação estequiométrica para a reação de decomposição do etanol (Equação 5.20), quando a razão O<sub>2</sub>/Etanol é igual a 0,8. Este aumento na razão H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pode ser atribuído às reações em fase gasosa que favorecem a formação de radicais que se decompõem na superfície da alumina, aumentando assim a quantidade de hidrogênio.

Os resultados apresentados na Tabela 5.8 sugerem que em catalisadores monolíticos a estrutura de canais favorece as reações de decomposição em fase gasosa, formando radicais que podem facilmente se decompor em baixas temperaturas de reação, quando em contato com a superfície do suporte.

### **5.3.3 CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Corderita**

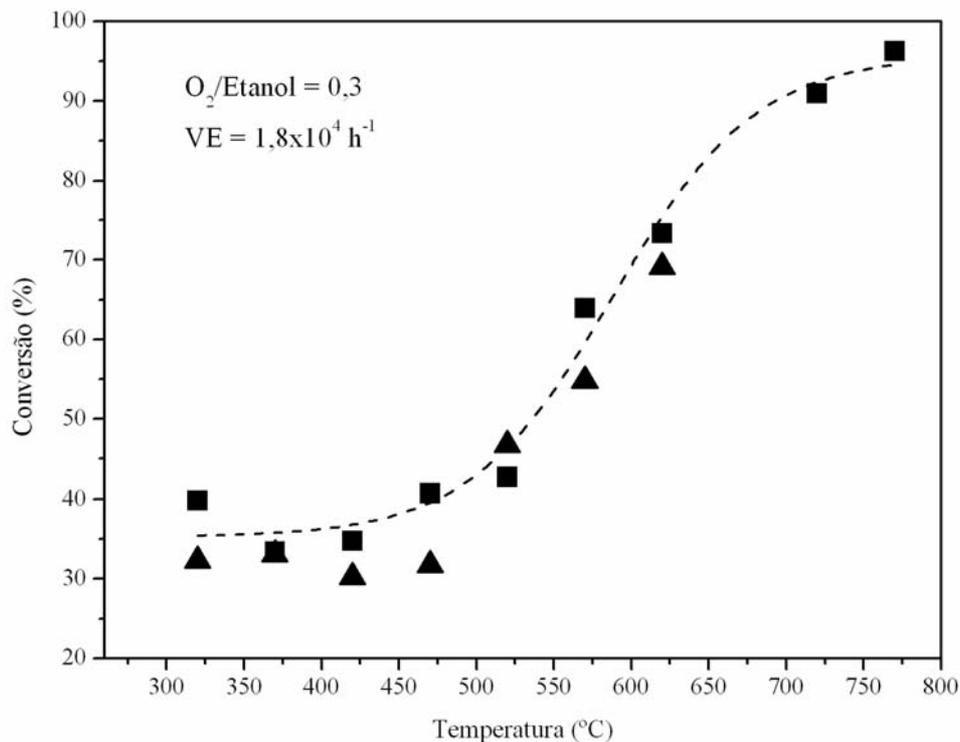
Como teste de avaliação catalítica foi escolhida a reação de oxidação parcial do etanol, visando avaliar a influência de condições experimentais tais como, razão molar O<sub>2</sub>/Etanol, presença de H<sub>2</sub> na alimentação, temperatura, utilização de etanol hidratado, e tempo de residência.

A estabilidade do catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi avaliada através da realização de testes de estabilidade em condições de ciclos repetitivos e de longa duração. No final dos experimentos foram realizadas análises com o objetivo de avaliar possíveis modificações na estrutura superficial deste catalisador como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e análise simultânea TG-DTA.

#### **5.3.3.1 Efeito da temperatura de reação**

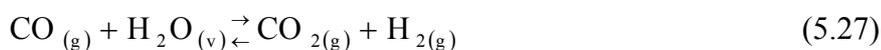
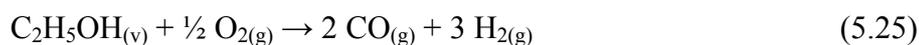
O efeito da temperatura de reação foi avaliado na faixa entre 260 e 770° C, com uma vazão total na entrada de 200 mLmin<sup>-1</sup>, equivalente a uma velocidade espacial de 1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,3. Os dados experimentais foram obtidos após 2 h de reação. O catalisador foi avaliado de duas formas: a primeira recebendo um pré-tratamento *in situ* de redução com um fluxo de H<sub>2</sub> puro de 50 mLmin<sup>-1</sup>, a 500° C por 2h a uma taxa de aquecimento de 10° Cmin<sup>-1</sup>, e a segunda, sem receber qualquer tratamento antes de dar início aos testes de avaliação catalítica.

Os resultados obtidos para a oxidação parcial de etanol na faixa de temperatura entre 320° C e 770° C são mostrados na Figura 5.20, na qual é possível observar que ambos os catalisadores, reduzido e o não reduzido, não apresentaram variações significativas no perfil de conversão. De modo que todos os outros testes cinéticos foram realizados para a amostra não reduzida. O catalisador não reduzido não apresentou sinais de desativação em todas as condições testadas, e toda vez que aumentava-se a temperatura de reação aumentava também a conversão do etanol.



**Figura 5.20:** Conversão do etanol na oxidação parcial em função da temperatura de reação: ▲ Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita (reduzido) e ■ CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita (calcinado).

A conversão do etanol iniciou a partir da temperatura de 320° C, e atingiu a conversão completa em 770° C. Na faixa entre 320 e 470° C a conversão do etanol é praticamente constante, porém de acordo com a distribuição dos produtos da reação de oxidação parcial do etanol, a seletividade para os produtos que contém carbono é de 50% de acetaldeído e 50% de CO, CO<sub>2</sub> e eteno, para uma conversão de etanol em torno de 30% (Tabela 5.9). Estes resultados sugerem que o acetaldeído e eteno são produtos primários formados a partir das reações de desidrogenação e desidratação do etanol, respectivamente (Equações 5.15 e 5.18). Já CO e CO<sub>2</sub> são produtos secundários formados a partir das reações de oxidação parcial do etanol e de deslocamento gás-água (Equações 5.25 e 5.27).

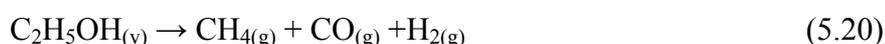


A reação de desidrogenação oxidativa do etanol que leva a formação de acetaldeído é considerada uma reação ácida e, na maioria das vezes, ocorre facilmente sobre catalisadores que contêm sítios básicos fortes, tais como  $O^{2-}$ ,  $O_2^-$  ou  $HOO^-$ , em baixas temperaturas de reação. Já o eteno é considerado um co-produto indesejável das reações de reforma e de oxidação parcial do etanol, podendo desativar o catalisador através da desidratação do etanol sobre os sítios ácidos do catalisador, os quais promovem a dissociação do grupo funcional dos álcoois durante a formação de olefinas. No entanto, na maioria dos catalisadores há a reforma do eteno (MCCABE E MITCHELL, 1984).

**Tabela 5.9:** Razão  $CO_2/CO$  e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre  $CuO/\gamma-Al_2O_3/corderita$  em baixas temperaturas, à velocidade espacial ( $1,8 \times 10^4 h^{-1}$ ) e razão  $O_2/Etanol$  (0,3) constantes.

T (°C)	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)	
			Eteno + CO + CO <sub>2</sub>	Acetaldeído
320	32,3	0,04	12,3	82,1
370	33,0	3,0	26,8	67,7
420	30,2	1,4	39,1	57,2
470	31,8	0,8	43,4	50,7

Em temperaturas altas (520 a 770° C) a conversão do etanol aumentou significativamente atingindo a conversão completa, como mostra a Figura 5.20, ocasionando uma modificação na distribuição dos produtos. A Tabela 5.10 mostra a seletividade dos produtos a base de carbono, constituída principalmente por  $CH_4$  e  $CO$ . A seletividade para o  $H_2$  também aumentou significativamente, provavelmente devido a reação de decomposição do etanol (Equação 5.20) em fase gasosa.



Estes resultados sugerem que o etanol adsorve sobre a superfície do catalisador  $CuO/\gamma-Al_2O_3/corderita$  na forma de espécie etoxil ( $CH_3CH_2O_{(a)}$ ) que rapidamente reage formando acetaldeído. Em seguida, o acetaldeído oxida-se formando acetatos ou decompõe-se, formando  $CO$  e  $CH_4$  em fase gasosa e altas temperaturas. O catalisador  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  não é utilizado nas reações de reforma, por este motivo a seletividade para o  $CH_4$  é maior do que a do  $H_2$ .

**Tabela 5.10:** Razão CO<sub>2</sub>/CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em altas temperaturas, à velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes.

T (°C)	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)					
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído
520	42,8	0,5	4,0	7,7	15,2	6,9	4,5	61,5
570	63,9	0,03	7,0	20,8	39,6	1,0	8,3	20,5
620	73,4	0,03	7,3	22,0	40,9	1,0	8,7	17,3
720	90,9	0,06	10,0	24,9	43,2	2,6	10,3	6,2
770	96,3	0,03	11,5	28,3	42,4	1,3	10,4	3,8

Neste trabalho, não foi observada a formação de acetato como um produto intermediário, já que não houve a formação de acetato nem aumento na formação de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por SHENG *et al.* (2002) com catalisadores de Rh-Pt/CeO<sub>2</sub>. A diminuição observada na produção de CO<sub>2</sub> pode ser, em parte, devido a reação de deslocamento gás-água (Equação 5.27), responsável por limitar a produção de hidrogênio, conforme será apresentado a seguir.

### 5.3.3.2 Efeito da razão molar O<sub>2</sub>/EtOH

A estequiometria da reação de oxidação parcial do etanol impõe que é necessário 1 mol de oxigênio para 2 moles de etanol para produzir CO e H<sub>2</sub>. O efeito desta relação foi avaliado utilizando as mesmas condições descritas anteriormente no item 5.3.1.1. Uma vez que o O<sub>2</sub> é o reagente estequiometricamente limitante, a conversão de etanol aumentou com o aumento da razão O<sub>2</sub>/Etanol de 0,3 para 0,8, como mostra a Tabela 5.11.

**Tabela 5.11:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes.

O <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)						
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	58,9	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	64,4	2,2	32,6
0,3	34,7	1,3	1,6	0,9	7,9	10,4	24,2	54,8	0,0
0,5	51,3	1,2	2,2	1,0	13,0	15,2	18,7	49,9	0,0
0,8	78,3	0,9	2,7	3,3	18,8	17,4	4,8	52,9	0,0

Em uma atmosfera deficiente de oxigênio, este catalisador favoreceu a desidratação do etanol, produzindo eteno e éter etílico. Fato que era de se esperar, uma vez que a literatura (MCCABE E MITCHELL, 1984) fornece indícios de que acidez da alumina em catalisadores de cobre contribui para a formação de eteno e éter etílico.

A adição de oxigênio ao etanol na corrente de entrada do reator afeta significativamente a distribuição dos produtos. Um aspecto importante foi que enquanto a quantidade de éter nos produtos foi de aproximadamente 30% na ausência de O<sub>2</sub>, ele desapareceu completamente na presença deste na alimentação. Em seu lugar, foram produzidos mais acetaldeído e CO<sub>2</sub>. A formação de eteno diminuiu a quase alguns traços na presença de O<sub>2</sub>, levando a decomposição do eteno, que pode levar a formação de acetato de etila. Porém, como a formação de acetato não foi observada e sim, a formação de CO<sub>2</sub>, pode-se dizer que se houve a formação de acetatos, estes foram consequentemente decompostos a CO<sub>2</sub>.

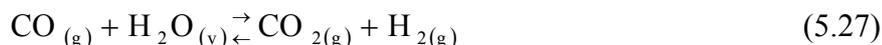
A ausência de eteno e éter etílico é uma clara evidência de que o CuO favorece a desidrogenação de álcoois primários a acetaldeído na presença de O<sub>2</sub> na alimentação. Em baixas temperaturas, este acetaldeído não se decompõe para a formação de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> na superfície do CuO.

#### ***5.3.3.3 Efeito da adição de H<sub>2</sub>***

Para avaliar se o H<sub>2</sub> produzido pela reação de oxidação parcial do etanol estava sendo consumido para a formação de etano e metano, ou se o sistema catalítico estava sofrendo redução durante a reação; foi adicionado H<sub>2</sub> a mistura de reagentes na alimentação, em diferentes razões molares H<sub>2</sub>/Etanol. A relação O<sub>2</sub>/Etanol foi mantida constante em 0,3, enquanto que o fluxo volumétrico total foi mantido em 0,093 gscm<sup>-3</sup>. Os resultados são apresentados na Tabela 5.12. A quantidade de H<sub>2</sub> na saída do reator, determinada por cromatografia de gás, permaneceu constante. Ou seja, a quantidade analisada na alimentação foi idêntica a quantidade identificada na saída do reator.

Conforme foi apresentado na Tabela 5.12, o aumento na quantidade de H<sub>2</sub> na alimentação de 0,0 para 2,0 não ocasionou mudanças significativas na conversão do etanol, mas levou a uma diminuição sistemática na razão CO<sub>2</sub>/CO, devido a reação de deslocamento gás-água (Equação 5.27). A possível hidrogenação do eteno formando

etano não foi observada, uma vez que a seletividade para o etano permaneceu menor do que 0,5%.



**Tabela 5.12:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar H<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C), velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes.

H <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)					
			CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	50,3	1,4	1,1	9,3	12,9	15,2	54,7	6,6
1,0	54,6	0,3	3,3	16,0	5,2	11,4	59,2	4,5
2,0	54,9	0,4	2,7	14,2	5,1	11,7	60,2	---

A literatura (JACOBS *et al.*, 2007) reporta que a diminuição da razão entre as seletividades dos produtos CO<sub>2</sub>/CO com a adição do H<sub>2</sub>, se dá provavelmente à intensa reação de deslocamento gás-água, sugerindo que para estas condições experimentais, esta reação favorece a formação de CO limitando a quantidade de H<sub>2</sub> formada.

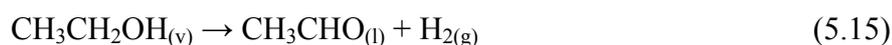
#### 5.3.3.4 Efeito da adição de H<sub>2</sub>O

A estequiometria da reação de reforma com vapor do etanol impõe que são necessários 3 moles de água por mol de etanol para produzir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e que menos do que 2 moles de água são necessários para realizar a reforma oxidativa (SALGE *et al.*, 2005). O efeito da presença de H<sub>2</sub>O na mistura reacional foi avaliada substituindo etanol absoluto (P. A.) por etanol hidratado 95% vol. (P. A.). A relação molar H<sub>2</sub>O/Etanol foi de 0,2, o que corresponde a 86% (molar) de etanol na fase líquida. A razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variou entre 0,3 e 0,8. O fluxo volumétrico foi mantido constante em 0,093 gscm<sup>-3</sup> e a temperatura de reação mantida em 420° C. Os resultados são apresentados na Tabela 5.13.

Em uma atmosfera deficiente de oxigênio o etanol hidratado apresentou uma conversão relativamente baixa, tendo como principais produtos eteno e éter etílico. O catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como já era de se esperar, favoreceu as reações de desidratação acoplada e simples do etanol (Equações 5.17 e 5.18).



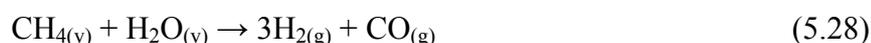
A adição de O<sub>2</sub> na alimentação favoreceu a reação de desidrogenação oxidativa, formando acetaldeído (Equação 5.15), e provocou a diminuição da seletividade para o éter etílico e o eteno. A seletividade para o éter caiu a zero quando aumentou-se a razão O<sub>2</sub>/Etanol para 0,5.



**Tabela 5.13:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre o CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol variável, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes.

O <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)						
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	22,5	1,4	1,4	0,03	0,05	0,07	37,5	4,4	56,6
0,3	41,3	0,7	3,3	3,8	12,0	8,7	16,3	46,3	9,1
0,5	39,1	0,9	6,5	5,2	15,7	13,5	6,3	52,5	0,0
0,8	59,6	0,2	22,4	9,4	30,8	4,7	4,2	27,9	0,0

O aumento da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol de 0,5 para 0,8 resultou em um aumento na seletividade para o gás de síntese e diminuiu a seletividade para o acetaldeído. Nesta condição, cabe afirmar que pode ocorrer a formação de radicais que se decompõe na superfície do catalisador. Além disso, a quantidade de água presente no etanol favorece a reação de reforma do CH<sub>4</sub> (Equação 5.28) em fase gasosa, aumentando a quantidade de H<sub>2</sub> formada.



### 5.3.3.5 Efeito da velocidade espacial

Para avaliar as possíveis limitações devido a transferência de massa e investigar o efeito na distribuição dos produtos, alguns experimentos foram realizados modificando a vazão total da alimentação, enquanto a sua composição e a temperatura de reação permaneceram constantes. Limitações na unidade experimental determinaram a faixa de velocidade espacial investigada (18000–36000 h<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos

para a temperatura de 420° C para a conversão do etanol e distribuição dos produtos em função da velocidade espacial ( $\text{h}^{-1}$ ), definido nas condições da reação, são apresentados na Tabela 5.14.

**Tabela 5.14:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita, velocidade espacial variável, à temperatura (420° C) e razão  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  (0,3) constantes.

VE ( $\text{h}^{-1}$ )	$X_{\text{Etanol}}$ (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)					
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído
$1,8 \times 10^4$	34,7	1,3	1,6	0,9	7,9	10,4	24,2	54,8
$3,6 \times 10^4$	45,6	0,4	3,1	6,3	16,4	6,9	16,3	50,4

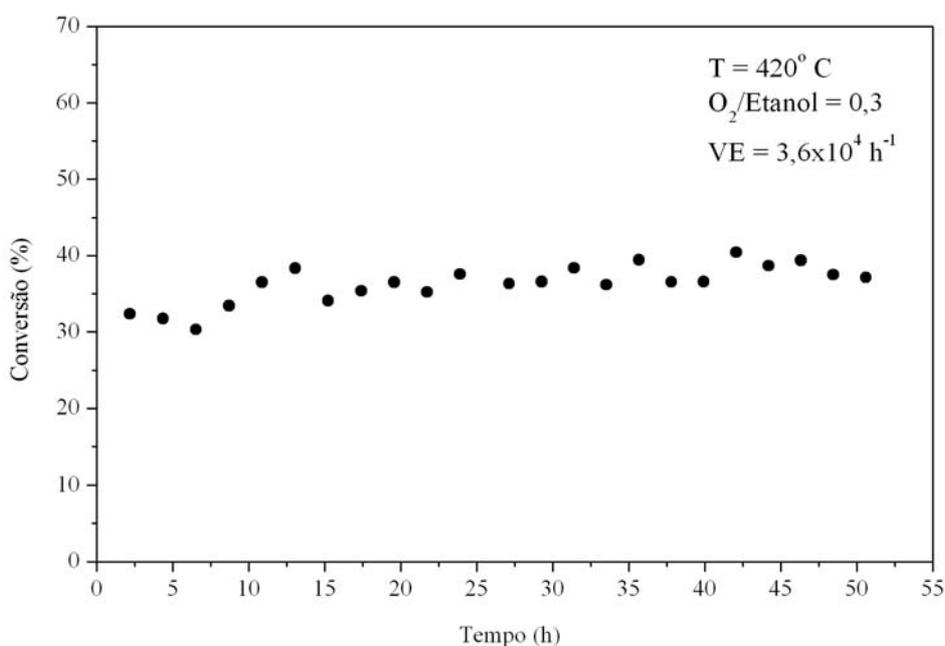
Nesta temperatura, é possível observar a partir da conversão do etanol que há limitações devido a transferência de massa em fase gasosa, uma vez que houve um aumento na seletividade para os produtos da reação de decomposição do etanol (H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>). Cálculos no equilíbrio termodinâmico mostraram que a razão molar H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na temperatura de 420° C é igual a 0,33. Nos experimentos realizados sobre  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita, esta razão apresentou um valor muito próximo ao valor no equilíbrio, de 0,49, quando a velocidade espacial foi de  $3,6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ . Além disso, a razão molar CO<sub>2</sub>/CO atingiu um valor menor do que 1, sugerindo que no equilíbrio prevalece a reação reversa de deslocamento gás-água, favorecendo a formação de CO.

Dados da literatura (CHRISTENSEN *et al.*, 2004) que apresentam evidências de que a reação de oxidação parcial do etanol em fase gasosa produz um gás de síntese rico em CO, cálculos do equilíbrio termodinâmico e os resultados apresentados na Tabela 5.14 evidenciam efeitos de transferência de massa, principalmente para a velocidade espacial mais alta ( $3,6 \times 10^4$ ). Neste caso, o aumento da vazão de entrada do reator aumenta a taxa de difusão no filme gasoso no interior dos canais do catalisador monolítico, e conseqüentemente ocorre um aumento na conversão do etanol.

### 5.3.3.6 Estabilidade do catalisador

Informações sobre a estabilidade dos catalisadores monolíticos são escassas na literatura. Porém, há registro de formação de carbono em catalisadores estruturados de ródio durante os experimentos para a oxidação parcial do etanol (LIGURAS *et al.*, 2003).

A Figura 5.21 apresenta o resultado do teste de estabilidade para o catalisador Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzido, nas seguintes condições: temperatura de reação de 420° C, vazão total de entrada de 335 mLmin<sup>-1</sup> e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,3. O teste de estabilidade foi feito após o uso durante 30 dias deste catalisador em diferentes condições de temperatura, vazão e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol. Consequentemente, este teste de estabilidade sugere que este catalisador é muito promissor, uma vez que nenhuma formação significativa de coque foi observada. A conversão do etanol permaneceu constante com o tempo de reação por 50 h sob as mesmas condições de vazão, temperatura e relação O<sub>2</sub> e etanol. O fato mais interessante neste teste é que a distribuição de produtos (não serão apresentados) permaneceu praticamente constante ao longo do tempo que o catalisador permaneceu em linha.



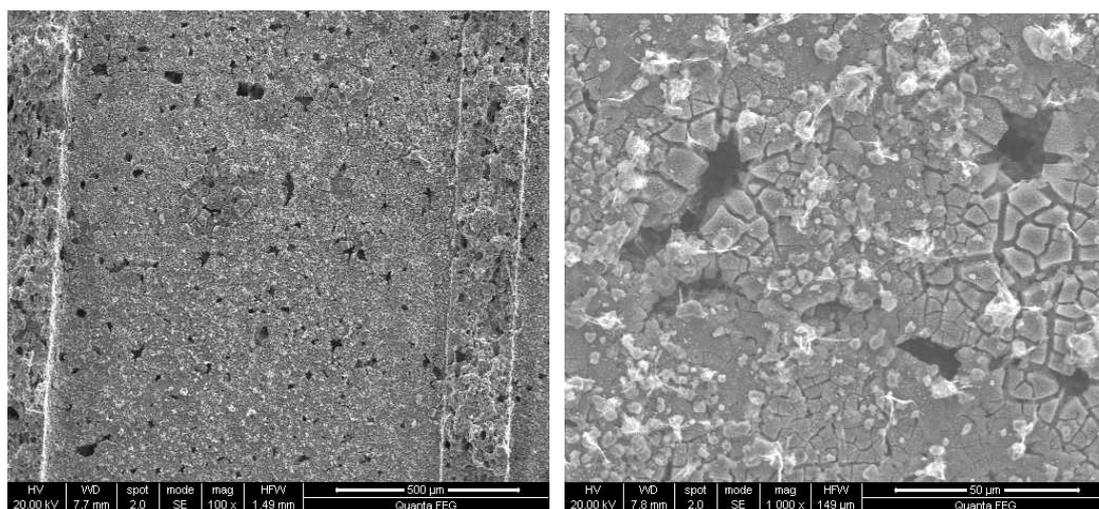
**Figura 5.21:** Conversão do etanol sobre CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função do tempo.

Ao retirar o reator da unidade experimental, o catalisador monolítico CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, tanto a amostra reduzida quanto a somente calcinada, estava intacto com uma coloração preta, os únicos sinais de formação de carbonos foram encontrados sobre a lã de quartzo utilizada para apoiar o catalisador dentro do reator. As amostras não apresentaram variação de peso após os experimentos.

Análise térmica TG-DTA simultânea foi realizada para avaliar a resistência deste catalisador à formação de carbono. Geralmente esta análise é realizada porque os resultados esperados sugerem que picos exotérmicos das curvas de DTA são atribuídos a combustão do carbono depositado, enquanto que os picos em diferentes temperaturas correspondem as diferentes propriedades do carbono.

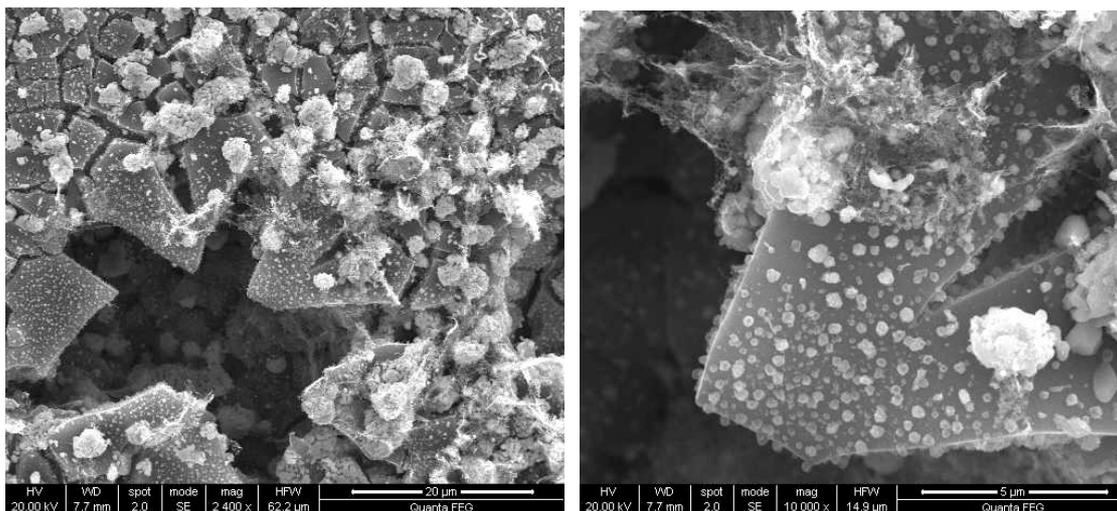
Os resultados da análise térmica TG-DTA simultânea para o catalisador monolítico  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  reduzido não apresentaram qualquer alteração significativa tanto nas medidas de variação de peso como na intensidade da corrente do DTA. Este resultado confirma a ótima resistência do cobre à formação de carbono.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) confirmam que não há indícios de deposição de carbono na superfície deste catalisador. As amostras foram analisadas em pedaços pequenos, de aproximadamente 3 mm, na forma de placa, depositada sobre uma fita dupla face de carbono afixadas num suporte de alumínio. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 5.22, que foram geradas com aumentos de 100 vezes e 1k. Esta figura mostra que a superfície do catalisador não apresentou alterações significativas. O aumento de 1k mostra que as cavidades da superfície da corderita não foram totalmente preenchidas com o recobrimento de  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5.22:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  reduzido após os experimentos.

A Figura 5.23 foi gerada com aumentos de 2k e 10k para mostrar detalhes da morfologia no interior das cavidades da corderita. Nesta figura pode-se observar que o interior da cavidade apresenta morfologia semelhante a superfície do canal, e que partículas de CuO (confirmadas pelo sinal do detector de energia dispersiva, EDS) apresentam ótima deposição, ao longo de toda a superfície do suporte. Confirmando assim, os resultados obtidos com o catalisador novo, apresentados na seção 5.1.3.1.

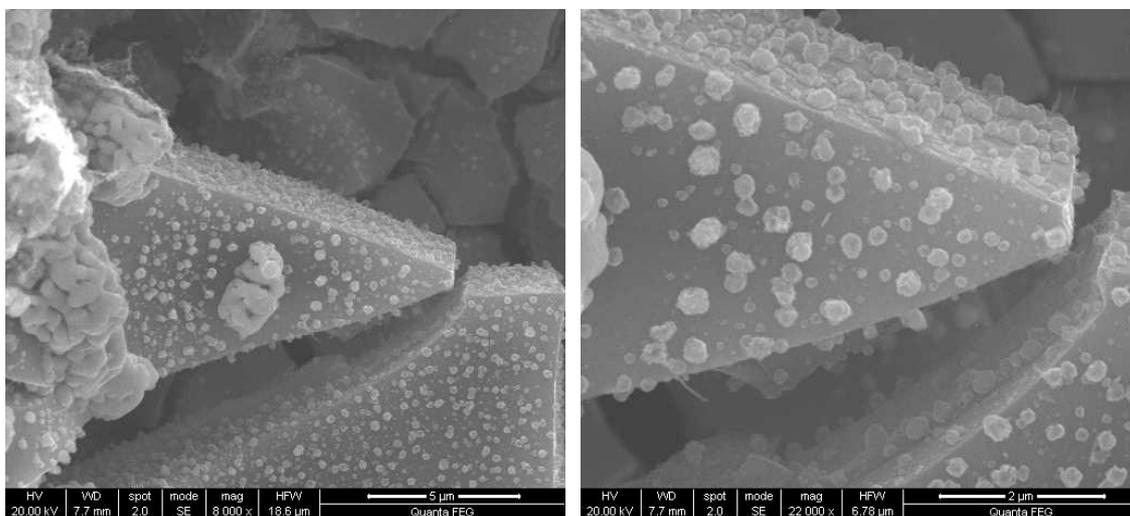


**Figura 5.23:** Imagens por MEV do catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita reduzido após os experimentos: detalhes da cavidade do suporte cerâmico.

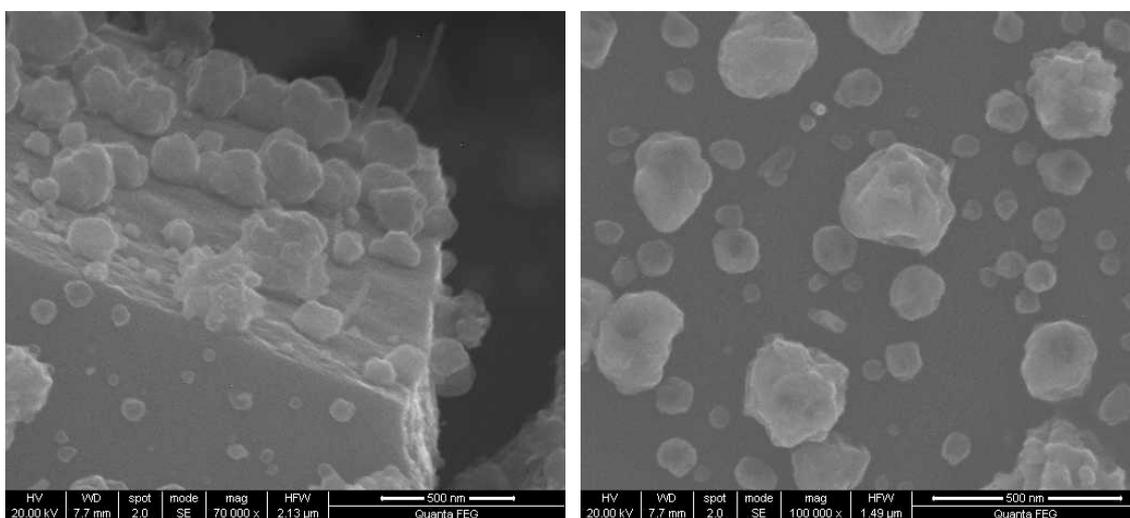
A Figura 5.24 foi gerada com aumentos de 8k e 22k para mostrar detalhes da morfologia na superfície da alumina. Com o aumento de 22k pode-se observar que as partículas de CuO (confirmadas pelo sinal do detector de energia dispersiva, EDS) se depositaram inclusive nas fissuras da superfície da alumina. Estas imagens confirmam que o método de preparação é eficiente e que não houve alteração da superfície do catalisador após a reação.

A Figura 5.25 foi gerada com aumentos de 70k e 100k para mostrar detalhes da morfologia das partículas de CuO (confirmadas pelo sinal do detector de energia dispersiva, EDS) na superfície da alumina. Com o aumento de 100k pode-se observar que as partículas estão bem aderidas a alumina, de modo que apresentam uma deposição homogênea ao longo da superfície do suporte. Com estas imagens é possível perceber as diferenças na morfologia destas partículas, onde algumas apresentam sinais de serem um conjunto de partículas sobrepostas. As imagens sugerem que estas partículas

apresentam ordem de grandeza de 200 nm, podendo até apresentar partículas pequenas, menores do que 10 nm.



**Figura 5.24:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  reduzido após os experimentos: detalhes da fissura da superfície de alumina.



**Figura 5.25:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  reduzido após os experimentos: detalhes da morfologia das partículas depositadas.

### 5.3.4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Corderita}$

O catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  também foi avaliado para a reação de oxidação parcial do etanol, visando avaliar a influência de condições experimentais tais

como, razão molar O<sub>2</sub>/Etanol, presença de H<sub>2</sub> na alimentação, temperatura, utilização de etanol hidratado, e tempo de residência.

A estabilidade do catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita também foi avaliada através da realização de testes de estabilidade em condições de ciclos repetitivos e de longa duração. No final dos experimentos foram realizadas análises com o objetivo de avaliar possíveis modificações na estrutura superficial deste catalisador como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e análise simultânea TG-DTA.

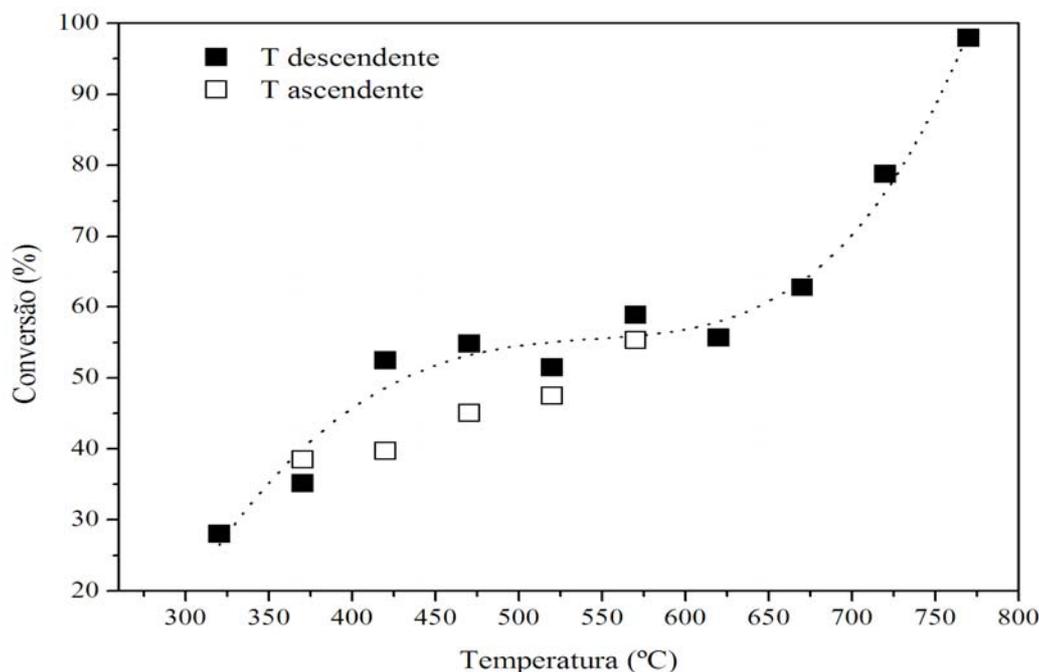
#### **5.3.4.1 Efeito da temperatura de reação**

O efeito da temperatura de reação foi avaliado na faixa entre 260° C e 770° C, com uma vazão total na entrada de 200 mLmin<sup>-1</sup>, e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,3, equivalente a uma velocidade espacial de 1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup> e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,3. Os dados experimentais foram obtidos após 2 h de reação. O catalisador foi avaliado de duas formas: a primeira com uma rampa ascendente de temperatura na faixa entre 370° C e 570° C, e a segunda, após abaixar a temperatura de reação para 320° C, subindo progressivamente até 770° C. Este catalisador não foi reduzido antes de dar início aos testes de avaliação catalítica.

A Figura 5.26 apresenta os resultados obtidos para a reação de oxidação parcial do etanol na faixa de temperatura entre 320° C e 770° C com o catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, na qual pode-se observar que este catalisador apresentou uma pequena diferença entre as conversões as temperaturas ascendente e descendente, indicando que o catalisador sofre ativação nas condições da reação. Este catalisador não apresentou sinais de desativação nas condições testadas, e toda vez que se aumentava a temperatura de reação aumentava também a conversão do etanol.

A conversão do etanol iniciou a partir da temperatura de 320° C, e atingiu a conversão total em 770° C. Na faixa entre 320 e 420° C a conversão do etanol praticamente dobrou, devido a ativação do catalisador. A distribuição dos produtos da reação de oxidação parcial do etanol, apresentada na Tabela 5.15, mostra claramente que nas temperaturas mais baixas, quando a conversão do etanol é baixa, em torno de

30%, tem-se uma alta seletividade para os produtos das reações de desidrogenação e desidratação: acetaldeído, eteno e éter etílico.



**Figura 5.26:** Conversão do etanol na oxidação parcial sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita em função da temperatura de reação, a velocidade espacial ( $1,8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ) e razão  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  (0,3) constantes.

Já na temperatura de  $420^\circ \text{C}$ , houve um considerável aumento na conversão do etanol, provocando uma modificação na distribuição dos produtos e a ativação do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita. A razão entre as seletividades dos produtos  $\text{CO}_2/\text{CO}$  diminuiu significativamente, indicando que o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água (Equação 5.27) foi deslocado de modo a favorecer o aumento da seletividade para o CO.

Ao contrário do que a literatura reporta, houve a formação de grande quantidade de acetaldeído. SAHOO *et al.* (2007) mostraram a presença de alguns traços de acetaldeído sobre catalisador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , na faixa entre 0,05 a 0,1% (molar), para conversões de etanol na faixa entre 10% e 40%. Além disso, estes autores observaram que acima de 40%, não foi observado a formação de acetaldeído. Fato que confirma que a reação de desidrogenação do etanol para formar acetaldeído, nas condições experimentais empregadas, ocorre em fase gasosa.

Em altas temperaturas (520° C a 770° C) a conversão do etanol manteve-se aproximadamente constante até a temperatura de 670 °C. Atingindo a conversão completa do etanol na temperatura de 770° C, como mostra a Figura 5.26. Na faixa de temperatura entre 520° C e 620° C, nas quais a conversão do etanol manteve-se aproximadamente constante, a modificação observada na distribuição dos produtos (Tabela 5.16) dá indícios de que nestas condições ocorra efeitos de transferência de massa em filme gasoso.

**Tabela 5.15:** Razão CO<sub>2</sub>/CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em baixas temperaturas, à velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes.

T (°C)	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)	
			Eteno + Éter éster + CO + CO <sub>2</sub>	Acetaldeído
320	28,1	4,4	26,7	82,6
370	35,2	3,3	23,6	74,7
420	52,5	0,4	44,1	50,3

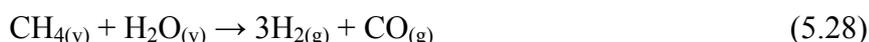
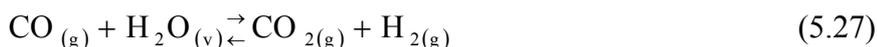
Na faixa de temperatura entre 520° C e 620° C a seletividade para os produtos constituídos por carbono são, principalmente, CH<sub>4</sub> e CO, possivelmente devido ao favorecimento da reação de decomposição do acetaldeído na superfície do catalisador. A literatura (SAHOO *et al.*, 2007) reporta que em temperaturas acima de 500° C a seletividade para o CO e CH<sub>4</sub> aumenta progressivamente com a temperatura, como pode ser observado na Tabela 5.16.

**Tabela 5.16:** Razão CO<sub>2</sub>/CO e distribuição de produtos da reação de oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em altas temperaturas, à velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) e razão O<sub>2</sub>/Etanol (0,3) constantes.

T (°C)	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)					
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído
520	51,5	0,4	10,3	7,9	14,2	5,7	8,4	52,6
570	58,8	0,3	14,1	13,1	20,5	5,6	4,4	41,7
620	55,7	0,2	18,8	17,9	28,9	6,2	7,1	18,4
670	62,8	0,1	18,6	19,3	33,0	4,4	6,8	15,4
720	78,8	0,1	20,6	21,9	34,8	3,2	7,1	9,9
770	97,6	0,1	27,6	21,9	37,5	2,9	6,3	1,8

Ao contrário do que reporta a literatura (SAHOO *et al.*, 2007), observa-se claramente uma diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> formada (Tabela 5.16), indicando

que o equilíbrio da reação deslocamento gás-água está deslocado de modo a favorecer a formação de CO (Equação 5.27). Além disso, de acordo com a estequiometria da reação de decomposição do etanol, a proporção entre H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> formados deveria ser equivalente. No entanto, a seletividade para o metano é mais baixa do que a do H<sub>2</sub>, sugerindo que pode estar ocorrendo paralelamente a reação de reforma a vapor do metano (Equação 5.28), contribuindo para um aumento significativo para a seletividade para o H<sub>2</sub>.



A formação de éter etílico só foi observada em baixas temperaturas, nas quais as reações de desidratação do etanol são favorecidas; não sendo observada em temperaturas acima de 520° C. Já a formação de eteno diminuiu com o aumento da temperatura, se mantendo num valor constante; o contrário do que é reportado na literatura (SAHOO *et al.*, 2007), onde não foi observada a formação de eteno em temperaturas acima de 400° C.

#### 5.3.4.2 Efeito da razão molar O<sub>2</sub>/EtOH

De acordo com a literatura o cobalto é ativo para a reação de desidrogenação do etanol, formando acetaldeído, que por sua vez sofre reforma com vapor. Os resultados apresentados por PEREIRA *et al.* (2008) demonstram que o óxido de cobalto, responsável pela ativação catalítica da reação de desidrogenação do etanol, se reduz a cobalto metálico nas condições da reação, o qual é capaz de realizar a reforma tanto do etanol como do acetaldeído. Porém, na presença de oxigênio é esperado que haja a oxidação das partículas superficiais de cobalto, favorecendo a produção de acetaldeído. E assim, evitando a sua posterior reforma nas condições experimentais da reforma oxidativa com vapor.

O efeito da relação molar O<sub>2</sub>/Etanol foi avaliado utilizando as mesmas condições descritas anteriormente no item 5.3.1.1. Do mesmo modo que foi observado no item 5.3.3.2, a conversão do etanol aumentou com o aumento da razão O<sub>2</sub>/Etanol de 0,3 para 0,8, como mostra a Tabela 5.17. Em uma atmosfera deficiente de oxigênio, este catalisador favoreceu a desidratação do etanol, produzindo eteno e éter etílico. Fato que

era de se esperar, uma vez que a acidez da alumina contribui para a formação de eteno, éter etílico e, conseqüentemente, pode ocasionar a deposição de coque (SONG *et al.*, 2007).

**Tabela 5.17:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita em função da razão molar  $\text{O}_2$ /Etanol variável, à temperatura ( $420^\circ\text{C}$ ) e velocidade espacial ( $1,8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ ) constantes.

$\text{O}_2$ /Etanol	$X_{\text{Etanol}}$ (%)	$\text{CO}_2/\text{CO}$	Seletividade (% molar)						
			$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	42,3	2,0	3,8	0,03	0,05	0,1	23,1	8,8	63,9
0,3	52,4	0,4	2,7	2,5	13,8	4,9	13,0	50,3	12,5
0,5	71,8	0,5	4,5	2,8	14,9	7,2	19,6	41,8	8,9
0,8	83,5	1,3	14,2	1,6	11,0	13,7	26,0	29,1	4,3

A adição de oxigênio ao etanol na corrente de entrada do reator afeta significativamente a distribuição dos produtos. A quantidade de eteno e éter etílico diminuiu a medida que acetaldeído passou a ser o principal produto constituído de carbono desta reação. A seletividade para o  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  aumentou com a adição de oxigênio, enquanto a seletividade para o  $\text{CH}_4$  não atingiu valores significativos. Estes resultados sugerem que a adição de oxigênio favorece a reação direta de deslocamento gás-água (Equação 5.27) e a reforma a vapor do metano (Equação 5.28), aumentando a seletividade para o  $\text{CO}_2$  e o hidrogênio, respectivamente.

#### 5.3.4.3 Efeito da adição de $\text{H}_2$ na alimentação

Hidrogênio foi adicionado a mistura de reagentes na alimentação em diferentes razões molares  $\text{H}_2$ /Etanol, conforme foi descrito no item 5.3.3.3 do presente trabalho. Os resultados para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita são apresentados na Tabela 5.18.

Conforme é apresentado na Tabela 5.18, a conversão do etanol diminuiu com o aumento na quantidade de  $\text{H}_2$  na alimentação de 0,0 para 2,0, levando a um aumento na razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . A possível hidrogenação do eteno formando etano não foi observada, uma vez que a seletividade para o etano permaneceu em torno de 1,0%. A reação inversa de deslocamento gás-água (Equação 5.27) também não foi favorecida, pois não foi observado um aumento progressivo na formação de  $\text{H}_2$ .

**Tabela 5.18:** Conversão de etanol e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita em função da razão molar  $\text{H}_2$ /Etanol, à temperatura ( $420^\circ\text{C}$ ), velocidade espacial ( $1,8 \times 10^4\text{ h}^{-1}$ ) e razão  $\text{O}_2$ /Etanol (0,3) constantes.

$\text{H}_2$ /Etanol	$X_{\text{Etanol}}$ (%)	$\text{CO}_2/\text{CO}$	Seletividade (% molar)					
			$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	52,4	0,4	2,6	14,2	5,0	13,4	51,7	12,8
1,0	33,1	2,9	1,9	8,9	25,6	9,2	31,6	20,6
2,0	28,4	3,4	2,4	6,6	22,4	3,7	55,2	8,8

Levando em consideração a diminuição da conversão do etanol sobre a superfície do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita; a diminuição significativa da seletividade para o eteno e  $\text{CO}$ , e o aumento na seletividade para o  $\text{CO}_2$  é possível sugerir que a adição de  $\text{H}_2$  na alimentação promove indiretamente através da reação de Boudouard (Equação 5.33) a deposição de carbono na superfície deste catalisador. Além disso, pode ocorrer simultaneamente a de decomposição do eteno. Adicionando ao fato de que o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não apresenta características de um óxido redutor, esta deposição na superfície metálica pode ocasionar a desativação o catalisador.

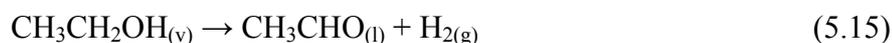


#### 5.3.4.4 Efeito da adição de $\text{H}_2\text{O}$ na alimentação

Para avaliar a influência da presença de água na alimentação, etanol absoluto (P. A.) foi substituído por etanol hidratado 95% (P. A.). As condições experimentais utilizadas foram idênticas àquelas descritas no item 5.3.3.4. Os resultados obtidos para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita são apresentados na Tabela 5.19.

Em uma atmosfera deficiente de oxigênio o etanol hidratado apresentou uma baixa conversão, formando principalmente  $\text{H}_2$  e acetaldeído. Este resultado já era esperado uma vez que o  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  é muito ativo para a reação de desidrogenação; e a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  do etanol hidratado aumenta a seletividade para o  $\text{H}_2$ , pois tanto a água como o etanol contribuem para a produção do mesmo (SALGE *et al.*, 2005). Além disso, a alta razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$  nos produtos sugere que a reação inversa de deslocamento gás-água (Equação 5.27) é favorecida.

A presença de O<sub>2</sub> na alimentação favoreceu a desidrogenação oxidativa do etanol hidratado (Equação 5.15), aumentando a sua conversão, sem alterar a seletividade para o acetaldeído. A razão CO<sub>2</sub>/CO próxima ou igual a 1 sugere que foi atingido o equilíbrio para a reação de deslocamento gás-água (Equação 5.27), limitando a formação de H<sub>2</sub>.



**Tabela 5.19:** Conversão de etanol hidratado e distribuição de produtos da oxidação parcial do etanol sobre Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita em função da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol, à temperatura (420° C) e velocidade espacial (1,8x10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>) constantes.

O <sub>2</sub> /Etanol	X <sub>Etanol</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /CO	Seletividade (% molar)						
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Eteno	Acetaldeído	Éter etílico
0,0	2,6	2,8	23,2	0,6	1,1	3,1	8,5	50,5	12,5
0,3	45,2	1,0	5,6	4,2	12,7	12,1	8,3	50,6	6,1
0,5	61,8	0,8	9,8	5,1	15,6	11,7	8,5	47,3	1,4
0,8	78,5	0,5	19,9	8,7	18,9	9,8	4,2	38,1	0,0

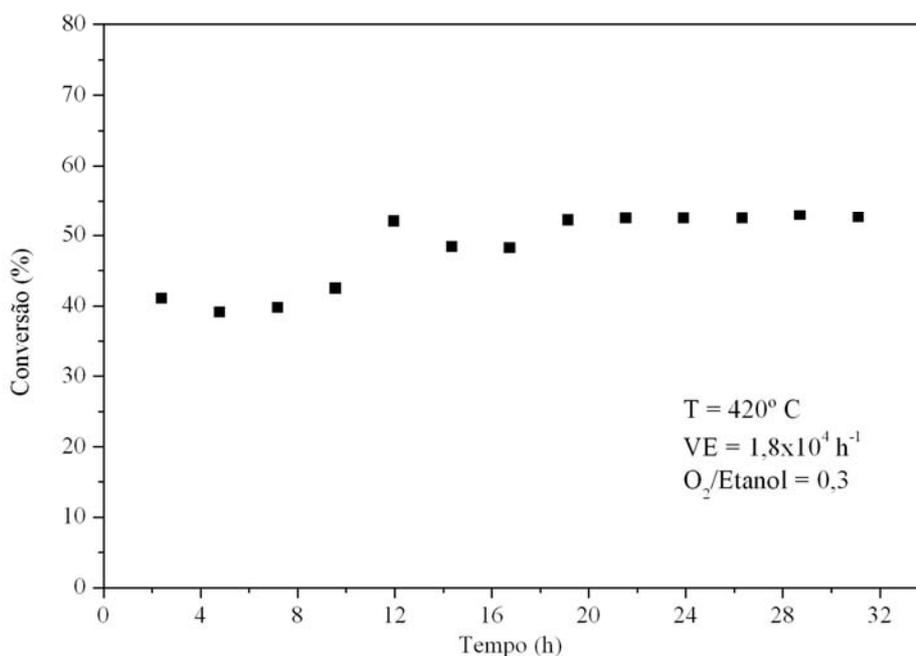
Na razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,8 houve uma mudança significativa na distribuição dos produtos. A presença de maior quantidade de O<sub>2</sub> aumentou a seletividade para o H<sub>2</sub> e o CO, diminuindo a seletividade para o acetaldeído. Neste caso, aumenta a quantidade de radicais formados que sofrem reforma a vapor na superfície do cobalto.

A literatura (SONG *et al.*, 2007) reporta que baixas proporções entre água e etanol provocam o aumento da seletividade para o hidrogênio em catalisadores de cobalto, uma vez que o equilíbrio das reações de deslocamento gás-água (Equação 5.32) e de reforma do metano com vapor (Equação 5.24) é deslocado para a esquerda com o aumento da concentração de água nos reagentes.

#### 5.3.4.5 Estabilidade do catalisador

A Figura 5.27 apresenta o resultado do teste de estabilidade para o catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, nas seguintes condições: temperatura de reação de 420 °C, vazão volumétrica constante em 0,093 gscm<sup>-3</sup> e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,3. O teste de estabilidade foi feito após o uso deste catalisador por 30 dias, sob diferentes condições de temperatura de reação e razão O<sub>2</sub>/Etanol (molar).

Este catalisador não apresentou sinais de desativação durante as 30 h em que permaneceu em linha. Uma pequena variação pode ser observada durante os primeiros 600 minutos em linha, sofrendo uma leve ativação. Porém, após 1000 min a conversão se estabilizou permanecendo constante até o final do teste. Embora este catalisador não tenha apresentado sinais de desativação, foi observada a formação de uma grande quantidade de carbono no final dos experimentos. Resultando num aumento de peso de 89,3% sobre o peso do catalisador.



**Figura 5.27:** Conversão do etanol na oxidação parcial sobre  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita em função do tempo.

De modo geral, a conversão do etanol para produzir hidrogênio se dá em uma rota de reações paralelas, que podem se comportar da seguinte maneira: a primeira, partindo da reação de desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído, que em seguida se decompõe em metano, que por sua vez sofre reforma com vapor; e a segunda, através da reação de desidratação do etanol, formando eteno, que por sua vez se decompõe pela quebra das ligações C-C ou pela formação de coque. Neste contexto, os catalisadores com base de cobalto como, por exemplo,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}/\text{MgO}$  e  $\text{Co}/\text{SrTiO}_3$  são muito ativos e seletivos para a reação de reforma com vapor do etanol. Porém, estes catalisadores apresentam o inconveniente de sofrer desativação por

deposição de coque, através da habilidade do cobalto de quebrar as ligações C-C (WANG *et al.*, 2008).

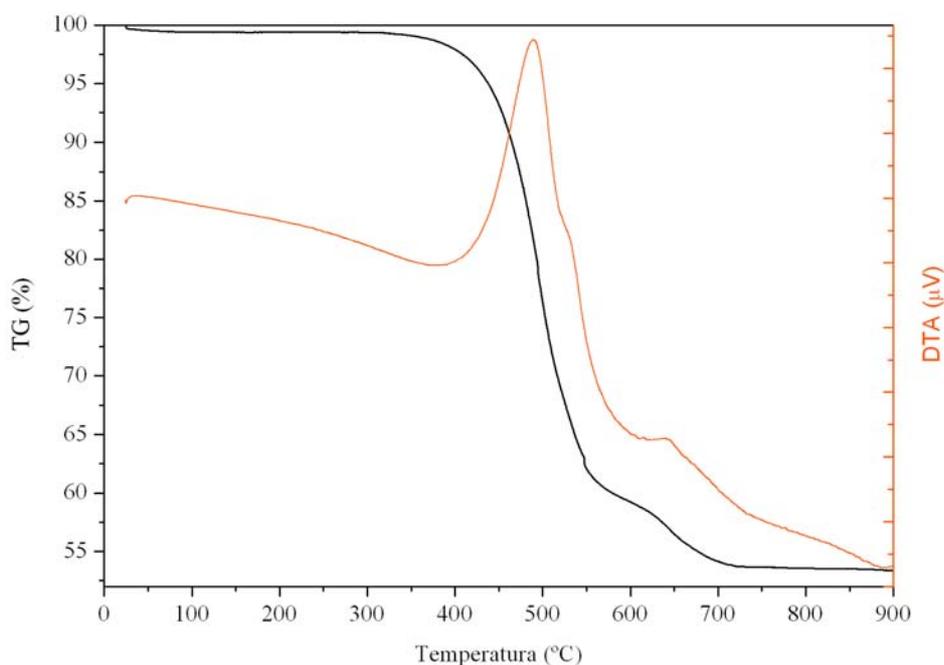
A desativação dos catalisadores pode ser atribuída a dois fenômenos distintos, o primeiro através da formação de carbetos e, o segundo, devido ao recobrimento da superfície do catalisador com carbono. De modo que, esta camada superficial de carbono dificultaria o contato entre a fase gasosa e as partículas do catalisador, prejudicando a atividade catalítica (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Na literatura (LIGURAS *et al.*, 2003 e LIGURAS *et al.*, 2004a,b) há registros de testes de estabilidade para os catalisadores monolíticos quando empregados para a reação de reforma oxidativa do etanol. O catalisador Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou uma significativa estabilidade durante o período de 77 h que permaneceu em linha. A conversão do etanol permaneceu constante durante todo o período. O único sinal de envelhecimento observado foi uma pequena variação na seletividade para o CO e o CO<sub>2</sub>. No final deste teste, a quantidade de carbono depositada foi estimada em 0,08 g de carbono por cada litro de etanol processado.

No final dos experimentos foram realizadas análises texturais do carbono depositado sobre o catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, que teve a sua estrutura cerâmica descaracterizada, virando um pó de coloração preta. As análises realizadas foram: análise térmica TG-DTA simultâneas, difração de raios-X (DRX) com refinamento do perfil utilizando o método Rietveld (RIETVELD, 1969), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia RAMAN.

A análise térmica TG-DTA simultânea foi realizada para avaliar a resistência deste catalisador à formação de carbono. Geralmente esta análise é realizada porque os resultados esperados sugerem que picos exotérmicos das curvas de DTA são atribuídos a combustão do carbono depositado, enquanto que os picos em diferentes temperaturas correspondem as diferentes propriedades do carbono. Estruturas amorfas compostas por partículas grandes ou agregadas são caracterizadas como materiais estáveis e podem se decompor em altas temperaturas (MUSUMECI *et al.*, 2007).

Os resultados da análise térmica TG-DTA simultânea para o catalisador monolítico  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  são apresentados na Figura 5.28, na qual pode-se observar que houve uma perda de massa de total de 55% na faixa de temperatura entre  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , correspondente a um pico exotérmico em aproximadamente  $500^\circ\text{C}$  e outro com menor intensidade em aproximadamente  $650^\circ\text{C}$ . Este resultado sugere que uma grande quantidade do carbono depositado sobre a superfície do catalisador é mais reativo, apresentando características de uma estrutura menos estável de carbono, como por exemplo, estruturas filamentosas.

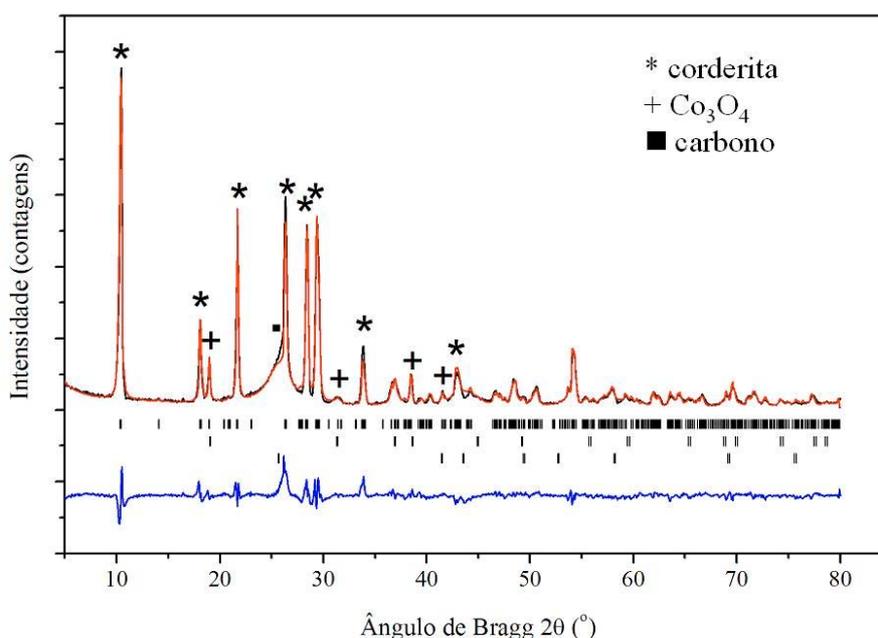


**Figura 5.28:** Análise simultânea TG-DTA para o catalisador monolítico  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

Na temperatura de aproximadamente  $650^\circ\text{C}$ , em menor intensidade, observa-se um pico que pode ser atribuído à presença de carbono grafítico. Uma vez que não foi observada a desativação do catalisador, pode-se dizer que esta pequena quantidade, aproximadamente 10%, não foi capaz de comprometer o desempenho do catalisador. Além disso, os resultados sugerem que a grande parte das partículas de cobalto se encontram encapsuladas pelas estruturas filamentosas de carbono.

A análise por difração de raios-X foi realizada para avaliar possíveis variações na estrutura cristalina do suporte após a reação de oxidação parcial do etanol. O

difratograma do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita utilizado nos testes catalíticos e aquele obtido por refinamento são apresentados na Figura 5.29. No difratograma do catalisador usado foram identificadas três fases: corderita,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e carbono. O difratograma foi calculado de acordo com dados da literatura (HOCELLA *et al.*, 1979; LIU E PREWIT, 1990; TRUCANO E CHEN, 1975, para as três fases respectivamente), utilizando o programa FULLPROF, versão 4.4 (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2009). A linha em preto representa o difratograma dos dados experimentais, a linha vermelha o difratograma dos dados estimados pelo modelo de três fases e a linha azul a diferença entre os dois difratogramas. Nesta última, visualiza-se uma maior diferença no pico relativo a difração do carbono, devido a aproximação realizada utilizando dados da grafita de forma a permitir quantificar o carbono depositado, não sendo possível identificar a natureza deste carbono.



**Figura 5.29:** Difratograma do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita após os testes catalíticos.

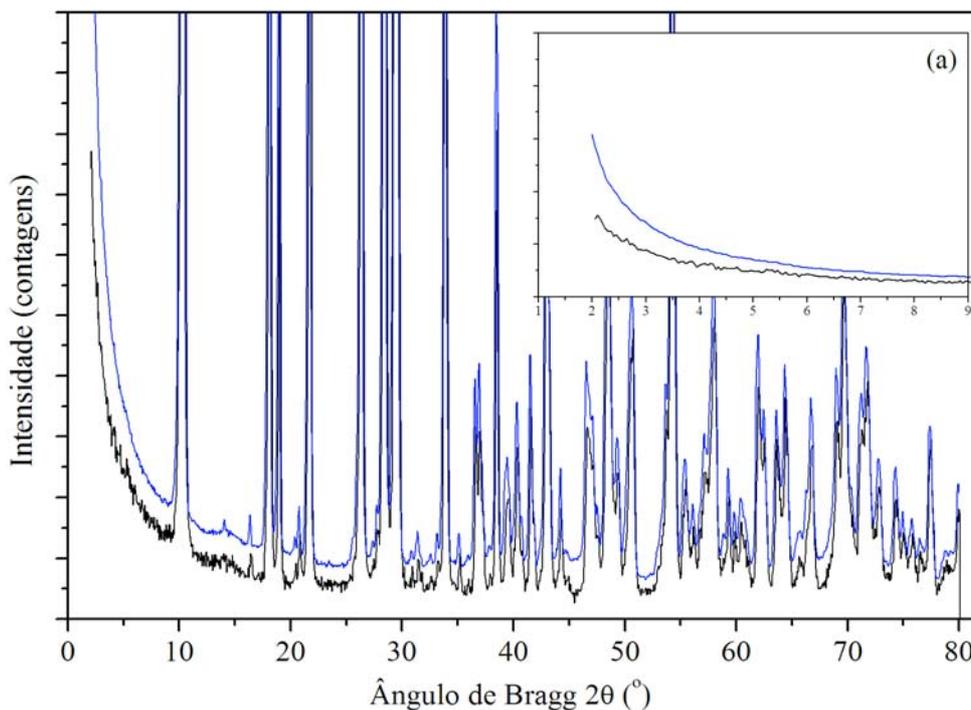
Na Figura 5.29 pode-se observar que o difratograma é dominado pelos picos de difração em aproximadamente 10°, 18°, 23°, 28°, 29°, 33°, 39° e 43° na escala 2θ do ângulo de Bragg, assinalado com '\*', relativos a fase cristalina da corderita. Os picos de difração em aproximadamente 19°, 31°, 38° e 44° na escala 2θ do ângulo de Bragg, assinalado com '+' são relativos ao óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O pico de difração

característico da presença de carbono na amostra ocorre em  $26^\circ$  na escala  $2\theta$  do ângulo de Bragg. Com base nos cálculos realizados pode-se constatar que houve a formação de grande quantidade de carbono nesta amostra, com percentual mássico igual a 33%, e todo o cobalto identificado está na forma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuja quantidade coincidiu com o percentual determinado por fluorescência de raios-X da amostra sem uso, e igual a 6%. Não houve perda de fase ativa após os testes de atividade catalítica.

A literatura reporta estudos sobre a formação de carbono sobre catalisadores  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  por difração de raios-X (PINHEIRO *et al.*, 2002). Os resultados mostraram que, após a reação, a principal variação entre o difratograma do catalisador novo e o do catalisador usado foi o aparecimento das bandas atribuídas ao carbono. Além disso, mesmo que os experimentos tenham sido realizados até a desativação completa destes catalisadores, nenhuma variação na fase do cobalto foi observada.

O difratograma do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  (linha azul) e do monolito de corderita pura sem qualquer tratamento (linha preta) são apresentados na Figura 5.30, na qual pode-se observar que a estrutura cristalina da corderita se mantém intacta, tanto depois da deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como após a reação de oxidação parcial do etanol (Figura 5.29). Além disso, cabe mostrar que embora a estrutura cristalina da corderita não tenha sido modificada pela deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pode-se observar no difratograma de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ , detalhe da Figura 5.30(a), uma inclinação mais acentuada na linha de base, devido ao desenvolvimento da porosidade e de maior área superficial.

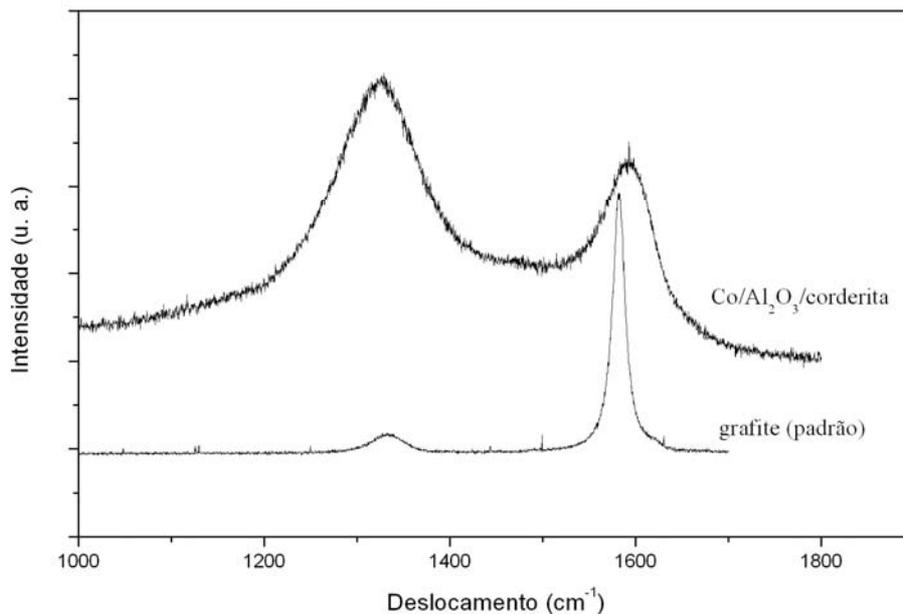
O cobalto após ser submetido a altas temperaturas pode reagir com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{SiO}_2$  presentes na estrutura cristalina. Os sítios de  $\text{MgO}$  também são suscetível ao ataque de metais como o cobalto e o ferro. Porém, de acordo com o difratograma apresentado na Figura 5.29 não há indícios de que o cobalto tenha reagido com o suporte e provocado a sua degradação. Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X pode-se dizer que o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  foi destruído devido a força mecânica provocada pelo crescimento dos filamentos de carbono.



**Figura 5.30:** Difratograma do suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita.

A análise por espectroscopia RAMAN apresentou duas bandas na região entre  $1000$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às bandas D e G, equivalentes aos carbonos  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$ , respectivamente. A Figura 5.31 apresenta o espectro obtido para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita utilizado nos testes catalíticos, no qual as duas bandas, atribuídas as bandas D e G, são centralizadas em  $1300$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com a literatura (DERVISHI *et al.*, 2007), a banda D está associada aos defeitos e impurezas presentes nas nanofibras de carbono, enquanto que a banda G corresponde ao estiramento das ligações C-C no plano do grafeno. A intensidade relativa das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) indicam o grau de grafitação dos carbonos depositados sobre uma determinada superfície. Para a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita, esta relação apresentou o valor de 1,2, sugerindo que o carbono depositado nesta superfície apresentou uma estrutura muito defeituosa.

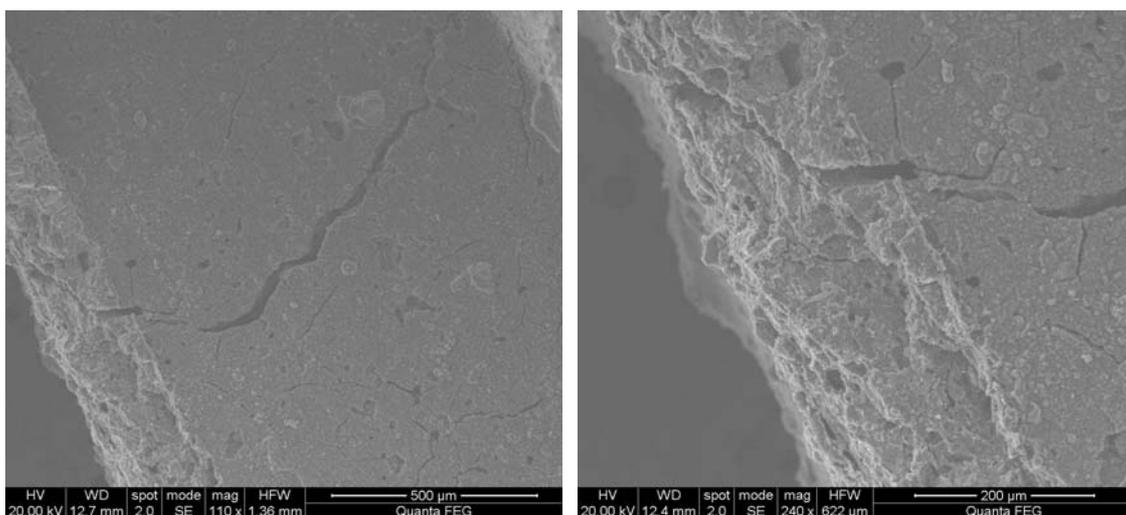


**Figura 5.31:** Espectro de RAMAN do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ , utilizado nos testes catalíticos.

Os experimentos com o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  com etanol hidratado foram realizados na temperatura de 420° C e razão  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  (molar) variando entre 0,3 e 0,8, com fluxo volumétrico total igual a 0,093 gscm<sup>-3</sup>. Nestas condições o catalisador apresentou sinais de degradação, apresentando uma estrutura frágil e quebradiça. Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) da superfície deste catalisador confirmam a presença de carbono estruturado, sugerindo que o crescimento estas estruturas sejam responsáveis pela degradação da estrutura monolítica.

A literatura (WANG *et al.*, 2008) reporta que coque é transformado em filamentos de carbono durante a reação de reforma com vapor do etanol sobre  $\text{Co}/\text{CeO}_2$ , em temperaturas acima de 500° C. Estes filamentos crescem para fora da partícula do catalisador provocando um leve encapsulamento da mesma, de modo a não depositar uma camada superficial de carbono sobre a superfície do catalisador. Assim, a desativação do catalisador torna-se insignificante nas temperaturas entre 500 e 550° C, mesmo formando uma grande quantidade de carbono não grafítico.

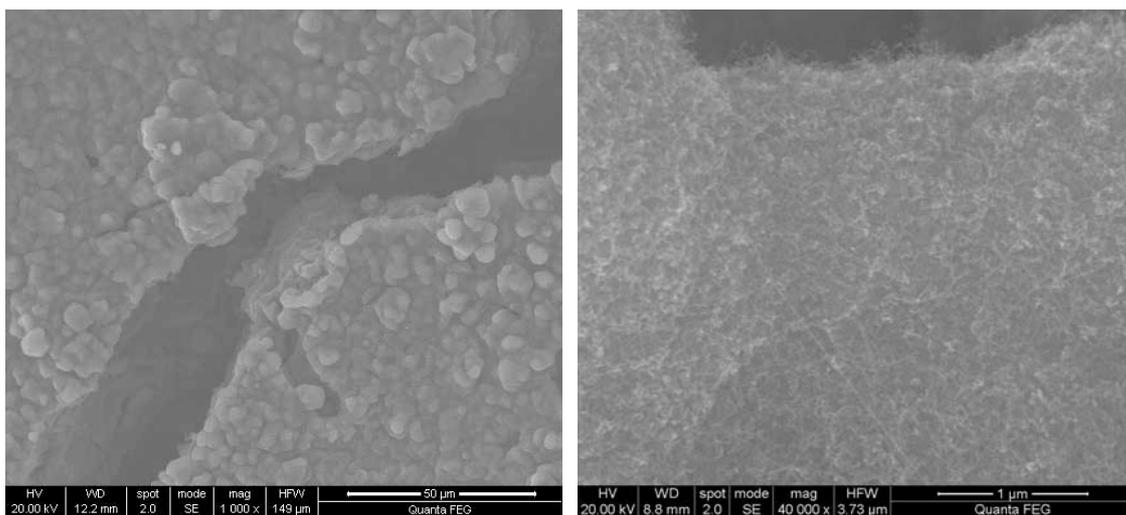
As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) em pedaços pequenos, de aproximadamente 3 mm, na forma de placa, depositada sobre uma fita dupla face de carbono afixadas num suporte de alumínio. As imagens obtidas são apresentadas nas figuras a seguir. A Figura 5.32 foram geradas com aumentos de 110 e 240 vezes. Esta figura mostra que a superfície do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  apresentou muitas rachaduras após o experimento com etanol hidratado.



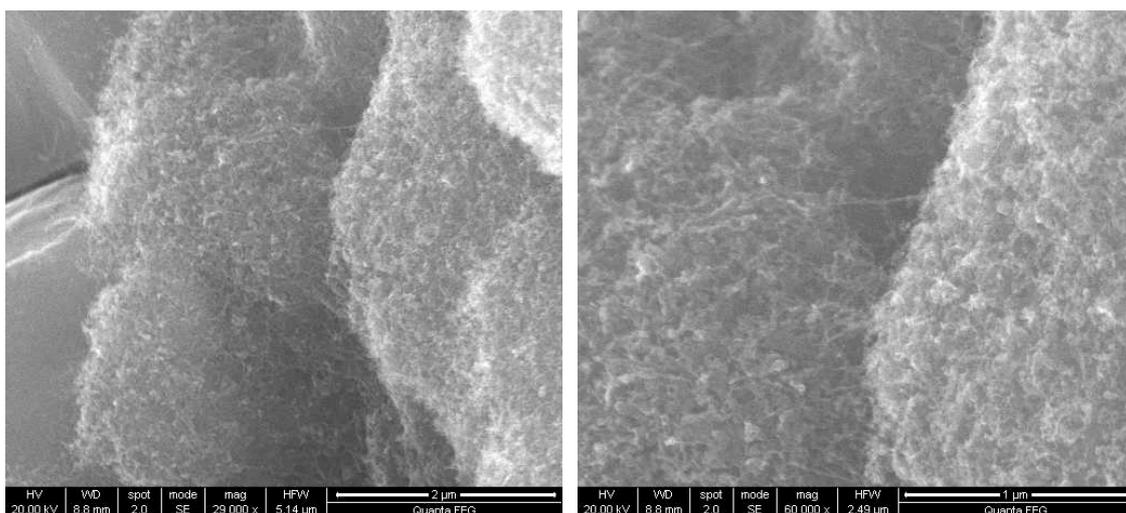
**Figura 5.32:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após os experimentos com etanol hidratado.

A Figura 5.33 foi gerada com aumentos de 1k e 40k para mostrar detalhes da morfologia na superfície do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após a reação. Com o aumento de 1k pode-se observar que a morfologia da superfície permanece semelhante a da superfície do catalisador sem uso. O aumento de 40k mostra que esta superfície está toda recoberta com carbono estruturado (confirmadas por detectores de energia dispersiva de raios-X, EDS).

A Figura 5.34 foi gerada com aumentos de 29k e 60k para mostrar detalhes da morfologia da superfície no interior das rachaduras. Com o aumento de 60k pode-se observar que filamentos de carbono formaram redes na superfície no interior das rachaduras do catalisador (confirmadas pelo sinal do detector de energia dispersiva, EDS). Estas imagens confirmam a presença de carbono e sugerem que o crescimento destas estruturas provocam a quebra do catalisador monolítico e posterior deterioração.



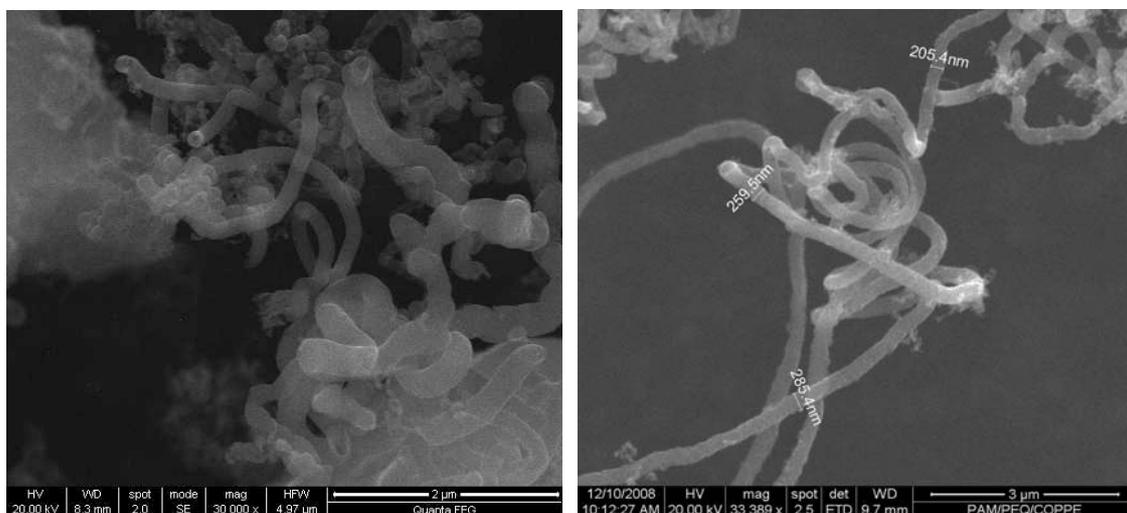
**Figura 5.33:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após os experimentos com etanol hidratado: detalhes das rachaduras do suporte cerâmico.



**Figura 5.34:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  após os experimentos com etanol hidratado: detalhes do interior da rachadura do suporte cerâmico.

A Figura 5.35 foi gerada com aumentos de aproximadamente 30k para mostrar detalhes de uma amostra das estruturas de carbono formadas (confirmadas pelo sinal do detector de energia dispersiva, EDS) sobre a superfície do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  utilizado nos experimentos de atividade catalítica. Com este aumento é possível visualizar que as estruturas de carbono formadas apresentam características

morfológicas de nanofibras de carbono como, por exemplo, estrutura defeituosa e muito sinuosa, e diâmetros de tubo da ordem de 200 nm.



**Figura 5.35:** Imagens por MEV do catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /corderita após os experimentos com etanol hidratado: detalhes da nanofibra de carbono formada após os experimentos de atividade catalítica.

## 5.4 Discussões

### 5.4.1 Caracterizações dos catalisadores novos

O método de recobrimento da estrutura monolítica em etapas, iniciando pela obtenção e deposição de uma alumina com características da fase  $\gamma$ , seguido pela deposição do precursor da fase ativa (nitrato de cobre e de cobalto) em meio aquoso, se mostrou muito adequado para este fim. Este método obteve resultados muito bons no que se refere a reprodutibilidade, dispersão e aderências das fases óxidas, como mostraram as análises estatísticas, por microscopia eletrônica de varredura e do grau de aderência. A análise estatística mostrou que este método apresenta uma ótima reprodutibilidade com um desvio padrão baixo, da ordem de 5% para a média de peso das amostras; e, flutuações experimentais semelhantes, que podem ser atribuídas a perda de massa durante a manipulação dos pedaços de corderita durante a etapa de imersão.

A baixa perda de peso das amostras após a exposição as vibrações do ultrassom pode ser explicada através da formação de complexos intermediários devido ao

tratamento térmico que agem como um mecanismo de resistência ao impacto. Resultando em uma forte interação entre as partículas de alumina e a corderita, bem como entre as partículas de alumina e de CuO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. As imagens por microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.14 e 5.24) confirmam estes resultados que mostram com detalhes as partículas depositadas sobre a superfície do suporte.

Os resultados de TPD (dessorção a temperatura programada) do etanol mostraram que os catalisadores estudados, Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentam capacidade para produzir hidrogênio em baixas temperaturas de reação. O catalisador monolítico de cobre apresentou nas temperaturas entre 140° C e 190° C sítios ativos para a desidratação do etanol, assim como para a desidrogenação do etanol formando H<sub>2</sub> e acetaldeído. Já o catalisador Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, na mesma faixa de temperatura, apresentou sítios ativos para a decomposição do etanol, eteno e acetaldeído, produzindo CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Estes resultados mostram a capacidade dos catalisadores Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita promover a dissociação do grupo hidroxila e de quebrar as ligações C-C, respectivamente.

A reação de decomposição do etanol foi favorecida na temperatura de 300° C para o Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita. Nesta temperatura, o Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou sítios ativos para a desidrogenação do etanol. Em temperaturas acima de 400° C o Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita apresentou sítios ativos para a reação de reforma a vapor do etanol, acetaldeído e metano, devido a dessorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

De modo geral, os resultados da dessorção a temperatura programada do etanol sugerem, de acordo com a literatura consultada (SALGE *et al.*, 2005), que o etanol adsorve dissociativamente sobre a superfície de metais de transição através da quebra das ligações O-H como uma espécie etoxil. Estas espécies etoxil são posteriormente desidrogenadas formando acetaldeído. Entretanto, na superfície do cobalto o acetaldeído se decompõe, formando CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, através da quebra das ligações C-C.

#### **5.4.2 Caracterização dos catalisadores usados**

Os catalisadores CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foram avaliados quanto a sua atividade catalítica e estabilidade para a reação de oxidação

parcial do etanol durante aproximadamente 30 dias em uma unidade experimental. Após este período, os catalisadores foram removidos do reator e análises de caracterizações foram realizadas.

Ao retirar o catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  da unidade experimental estava visualmente intacto com uma coloração preta. Os resultados das análises térmicas simultânea TG-DTA e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a boa resistência do cobre à formação de carbono. As imagens por MEV indicaram que a morfologia da superfície do catalisador se manteve intacta após os testes de atividade catalítica, não apresentando sinais de degradação e sinterização das partículas da fase ativa.

Já o  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  apresentou a formação de uma grande quantidade de carbono no final dos experimentos. Resultando num aumento de peso de 89,3% sobre o peso do catalisador. A literatura (WANG *et al.*, 2008) sugere que a deposição de coque ocorre devido a habilidade do cobalto de quebrar as ligações C-C. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que em altas temperaturas e na presença alta razão  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  há o favorecimento da decomposição de radicais  $\text{CH}_x$  na superfície do catalisador, aumentando a formação de  $\text{H}_2$  e possibilitando a deposição de coque.

No final dos experimentos foram realizadas análises texturais do carbono depositado sobre o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ , que teve a sua estrutura cerâmica descaracterizada, virando um pó de coloração preta. Este catalisador apresentou uma perda de peso total de 55% devido a deposição de carbono. Os resultados da análise térmica TG-DTA simultânea sugerem que a maior parte do carbono depositado sobre a superfície do catalisador apresenta a propriedade de carbono estruturado menos estável. Este resultado evidencia a presença de carbono filamentosos, uma vez que a quantidade de coque depositada não foi capaz de comprometer o desempenho do catalisador.

A espectroscopia RAMAN do  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  resultou em um espectro com as bandas D e G centralizadas em  $1300$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , equivalentes aos carbonos  $\text{sp}^3$

e  $sp^2$ , respectivamente. Apresentando um valor de 1,2 para a relação  $I_D/I_G$ , sugerindo que o carbono depositado nesta superfície apresenta uma estrutura muito defeituosa.

A análise por difração de raios-X mostrou que o difratograma foi dominado pelos picos de difração relativos a fase cristalina da corderita. De modo que a estrutura cristalina da corderita se manteve intacta, tanto depois da deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como após a reação de oxidação parcial do etanol. Também não foi observado nenhuma interação entre cobalto e suporte, uma vez que o cobalto, após ser submetido a altas temperaturas, pode reagir com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a  $\text{SiO}_2$  ou atacar os sítios de  $\text{MgO}$  presentes na estrutura cristalina da corderita. Outro aspecto importante que cabe ressaltar é o fato de que não houve perda de fase ativa após os testes de atividade catalítica, e todo o cobalto identificado está na forma de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , cuja quantidade coincidiu com o percentual determinado por fluorescência de raios-X da amostra sem uso: igual a 6%.

Análises por microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X mostraram que os sinais de degradação podem ser vistos após os experimentos realizados com etanol hidratado na temperatura de  $420^\circ\text{C}$ , nos quais o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  apresentou uma estrutura frágil e quebradiça e a presença de carbono filamentosos. Estas análises mostraram evidências de que as estruturas de carbono formadas apresentam características morfológicas de nanofibras de carbono como, por exemplo, estrutura defeituosa e muito sinuosa, e diâmetros de tubo da ordem de 200 nm. Com base nestes resultados, bem como os obtidos por difração de raios-X, pode-se dizer que o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  foi destruído devido a força mecânica provocada pelo crescimento das nanofibras de carbono.

### **5.4.3 Testes catalíticos**

Como teste de avaliação catalítica foi escolhida a reação de oxidação parcial do etanol, visando avaliar a seletividade dos catalisadores monolíticos para a produção de hidrogênio e a influência das condições experimentais tais como, razão molar  $\text{O}_2/\text{Etanol}$ , presença de  $\text{H}_2$  na alimentação, temperatura, e utilização de etanol hidratado.

Utilizar uma bomba de pulso para alimentar o reagente líquido em um vaporizador pode resultar em variações experimentais que comprometam a interpretação dos resultados experimentais. Entretanto, um bom controle da temperatura da corrente de reagentes pode contornar este problema. A melhor forma de avaliar possíveis variações na alimentação devido ao fluxo em pulsos durante a realização do experimento cinético é através de flutuações na temperatura da linha que alimenta o reator, após a reação atingir o estado estacionário (DIETZ *et al.*, 1996). Durante os experimentos realizados para a elaboração do presente trabalho, nenhuma variação na temperatura devido ao fluxo em pulso foi observada.

#### **5.4.3.1 Efeito do recobrimento da estrutura monolítica**

O etanol apresenta a facilidade de se decompor em altas temperaturas, mesmo na ausência de catalisador. Além disso, é possível obter conversões de etanol ligeiramente baixas em baixas temperaturas de reação, devido a sua facilidade de liberar hidrogênio (SALGE *et al.*, 2005).

Os resultados mostraram que em uma atmosfera deficiente de oxigênio, na ausência de catalisador (utilizando somente a estrutura monolítica de corderita) confirmou-se o fato de que a reação de desidrogenação do etanol para formar acetaldeído ocorre em fase gasosa. Portanto, cabe afirmar que a estrutura de canais fornece condições para que ocorram preferencialmente as reações em fase gasosa. Observando a relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  conclui-se que no equilíbrio em fase gasosa esta razão é baixa, menor do que o seu valor no equilíbrio estequiométrico, favorecendo a formação de CO e limitando a formação de  $\text{H}_2$ .

A adição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  favoreceu as reações de desidratação, formando eteno e éter etílico. Estes resultados eram de se esperar, uma vez que a literatura (MCCABE E MITCHELL, 1984) fornece evidências de que o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promove a desidratação do etanol, devido a presença de sítios ativos ácidos. O fato de depositar CuO sobre o suporte não modificou as propriedades ácidas da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de modo que em atmosfera deficiente de oxigênio, o catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  favoreceu as reações de a

desidratação do etanol, produzindo eteno e éter etílico. O mesmo comportamento foi observado para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

A adição de oxigênio alterou a distribuição dos produtos. Com a estrutura monolítica sem catalisador as quantidades de  $\text{H}_2$  e acetaldeído diminuíram com a presença de oxigênio, enquanto que as quantidades de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  aumentaram significativamente, de modo que nestas condições as reações de decomposição também são favorecidas. A relação  $\text{CO}_2/\text{CO}$  mostra que o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água favoreceu a formação de  $\text{CO}$ , com o aumento da relação  $\text{O}_2/\text{Etanol}$ . Este resultado sugere que as reações de decomposição e inversa de deslocamento gás-água ocorrem em meio gasoso (reação homogênea).

Um aspecto interessante foi observado ao adicionar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à corderita. A seletividade para o acetaldeído aumentou com a presença de baixa quantidade de oxigênio, e praticamente desapareceu quando esta quantidade aumentou para 0,8. Estes resultados sugerem que a adição de alumina, com o aumento da razão  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  de 0,5 para 0,8, favorece a decomposição do etanol, devido ao aumento da seletividade para o  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , em baixas temperaturas.

Observando o aumento da relação  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , nestas condições verifica-se que a estrutura de canais desempenha um papel importante no desenvolvimento da reação. De modo que o aumento da quantidade de oxigênio favorece as reações em fase gasosa responsáveis pela formação de radicais que se decompõe na superfície da alumina, aumentando a quantidade de hidrogênio formado. O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ .

A adição de cobre sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  fez com que inibisse a formação de éter etílico, favorecendo a formação de acetaldeído e  $\text{CO}_2$ . Confirmando o resultado obtido pela análise de dessorção a temperatura programada, e o fato de que o cobre não possui habilidade para decompor o acetaldeído e formar  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . A quantidade de eteno diminuiu, indicando a possibilidade de haver a formação de acetato de etila. A formação de acetato não foi observada, porém foi observado um aumento

significativo da quantidade de CO<sub>2</sub>. Neste caso, a estrutura de canais pode favorecer a decomposição de acetatos contribuindo para o aumento da quantidade de CO<sub>2</sub>.

A adição de cobalto sobre o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita também fez com que inibisse a formação de éter etílico, porém ao contrário do cobre, o acetaldeído passou a ser o principal produto constituído de carbono desta reação. Em baixas razões O<sub>2</sub>/Etanol, a razão CO<sub>2</sub>/CO se manteve menor do que 1, indicando que o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água favorece a formação de CO. A seletividade para o CH<sub>4</sub> não atingiu valores significativos. Já a razão de O<sub>2</sub>/Etanol igual a 0,8, alterou o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água para a esquerda, provocando um aumento significativo na seletividade para o H<sub>2</sub>. Neste caso, a baixa seletividade para o metano sugere o favorecimento da reforma com vapor do metano, uma vez que a seletividade para o CO<sub>2</sub> não diminuiu.

#### ***5.4.3.2 Efeito da composição do etanol***

O uso de etanol hidratado na reação de oxidação parcial favoreceu a dissociação do grupo funcional hidroxila, sobre a superfície do CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, e aumentou a seletividade para o H<sub>2</sub> sobre a superfície do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita. Neste último, a seletividade para o H<sub>2</sub> foi favorecida, pois tanto a água como o etanol contribuem para a produção de H<sub>2</sub>.

A adição de O<sub>2</sub> na alimentação favoreceu a reação de desidrogenação oxidativa, inibindo a influência do suporte ácido ao catalisador CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita, tornando evidente as características dos sítios ativos do cobre para a formação de acetaldeído, diminuindo a seletividade para o éter etílico e o eteno. O aumento da razão molar O<sub>2</sub>/Etanol de 0,5 para 0,8 resultou em um aumento na seletividade para o gás de síntese e diminuiu a seletividade para o acetaldeído. Estes resultados sugerem que o etanol hidratado é mais facilmente decomposto do que o etanol absoluto, pois a medida que aumenta a quantidade de oxigênio na alimentação aumentou a seletividade para os produtos de decomposição e reforma em fase gasosa.

Para o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita também foi observado a inibição da influência da acidez do suporte na presença de oxigênio, devido ao favorecimento da reação de

desidrogenação oxidativa do etanol hidratado. Nestes experimentos foi observada a influência da reação de deslocamento gás-água na produção de hidrogênio. Uma vez que a seletividade para o H<sub>2</sub> aumentou numa razão igual a 3,5 com a diminuição da razão CO<sub>2</sub>/CO de 1,0 para 0,5. Este resultado sugere que a reação de deslocamento gás-água limita a razão H<sub>2</sub>/CO, de modo a manter um valor abaixo da razão estequiométrica da reação de oxidação parcial do etanol. Outro aspecto observado nos resultados para o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi que alta razão O<sub>2</sub>/Etanol favoreceu as propriedades do cobalto de promover a reação de reforma com vapor do acetaldeído, por esta razão foi observado um aumento significativo para a seletividade para o H<sub>2</sub>.

#### **5.4.3.3. Estabilidade dos catalisadores**

Informações sobre a estabilidade dos catalisadores monolíticos são escassas na literatura. Porém, há registro de formação de carbono em catalisadores estruturados de ródio durante os experimentos para a oxidação parcial do etanol (LIGURAS *et al.*, 2003).

O teste de estabilidade para os catalisadores CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita foi feito após o uso durante 30 dias destes catalisadores em diferentes condições de temperatura, vazão e razão molar O<sub>2</sub>/Etanol. O teste de estabilidade para o CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita reduzido foi realizado em condições diferentes àquelas utilizadas para o catalisador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita. Foram mantidas iguais a temperatura e a razão O<sub>2</sub>/Etanol.

Estes catalisadores apresentaram resultados muito semelhantes no que diz respeito a conversão durante o período de 30 h que permaneceram em linha, e a distribuição de produtos permaneceu praticamente constante ao longo do tempo que os catalisadores permaneceram em linha. Com relação ao CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/corderita nenhuma formação significativa de coque foi observada. Ao retirar o reator da unidade experimental estava visualmente intacto com uma coloração preta. Os resultados das análises térmicas simultâneas e por microscopia eletrônica de varredura confirmaram a boa resistência do cobre à formação de carbono.

Sobre o  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  foi observada a formação de uma grande quantidade de carbono no final dos experimentos. Resultando num aumento de peso de 89,3% sobre o peso do catalisador. A literatura (WANG *et al.*, 2008) sugere que a deposição de coque ocorre devido a habilidade do cobalto de quebrar as ligações C-C.

Os resultados da análise por espectroscopia RAMAN para o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  evidencia a formação de carbono filamentosos com uma estrutura muito defeituosa. As análises por microscopia eletrônica de varredura confirmam os resultados obtidos por RAMAN, apresentando evidências de que as estruturas de carbono formadas apresentam características morfológicas de nanofibras de carbono como, por exemplo, estrutura defeituosa e muito sinuosa, e diâmetros de tubo da ordem de 200 nm.

Com base nos resultados obtidos por difração de raios-X, pode-se dizer que o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  foi destruído devido a força mecânica provocada pelo crescimento das nanofibras de carbono. Uma vez que foram observados os seguintes aspectos: (1) a estrutura cristalina da corderita se manteve intacta, tanto depois da deposição de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como após a reação de oxidação parcial do etanol; e, (2) não foi observada nenhuma interação entre cobalto e o suporte, de modo que todo o cobalto detectado estava na forma de óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### **5.4.3.4. Efeito das reações homogêneas**

Os compostos  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  são considerados produtos de reações de decomposição de compostos oxigenados. A decomposição do etanol é considerada uma reação homogênea que normalmente ocorre em fase gasosa (SALGE *et al.*, 2005). A análise termodinâmica demonstrou que a reação de oxidação parcial do etanol para a formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  é favorecida em temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ . Além disso, a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  no equilíbrio termodinâmico atingiu o seu valor estequiométrico, igual a 1,5. Outro aspecto importante é que a formação de metano diminuiu com o aumento da temperatura, inversamente à produção de hidrogênio.

Experimentos com diferentes velocidades espaciais na temperatura de  $420^\circ\text{C}$  mostraram que, ao contrário do que era esperado, a conversão do etanol aumentou com

a diminuição do tempo de contato, comportamento típico quando há limitações devido a transferência de massa em reações em fase gasosa.

O equilíbrio termodinâmico mostra que a relação molar  $H_2/CH_4$ , na temperatura de  $420^\circ C$ , é igual a 0,33. No resultado apresentado para o catalisador  $CuO/\gamma-Al_2O_3/corderita$  com maior velocidade espacial ( $3,6 \times 10^4 h^{-1}$ ), na mesma temperatura, obteve uma relação  $H_2/CH_4$  igual a 0,49, muito próxima da relação do equilíbrio. Outro aspecto que cabe salientar é a relação molar  $CO_2/CO$  que, para o mesmo experimento, apresentou uma relação menor do que 1,0, sugerindo que o equilíbrio para a reação de deslocamento gás-água está deslocado de forma a favorecer a formação do CO. A literatura (CHRISTENSEN *et al.*, 2004) confirma este resultado, fornecendo evidências de que a oxidação parcial sem a presença de catalisador, em fase gasosa, produz um gás de síntese rico em CO, para razões  $O_2/Etanol$  iguais a 0,5 e 1,0.

Os experimentos realizados sobre a corderita pura confirmam os comentários feitos acima para o catalisador  $CuO/\gamma-Al_2O_3/corderita$ , uma vez que a relação  $CO_2/CO$  apresentou um valor menor do que 1 para os testes feitos sobre a corderita com razão de  $O_2/Etanol$  igual a 0,5. Estes resultados indicam que o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água em fase gasosa está deslocado de forma a favorecer a formação de CO. Outro aspecto observado foi que a relação  $H_2/CH_4$  foi igual a 0,41 semelhante a relação obtida para o  $CuO/\gamma-Al_2O_3/corderita$ .

Portanto, a análise dos resultados do estudo termodinâmico e dos testes realizados sobre o monolito de corderita dão indícios de que possa estar ocorrendo efeitos de transferência de massa em algumas das condições avaliadas. Principalmente ao aumentar a velocidade espacial. Uma vez que o aumento da vazão de entrada do reator aumenta a taxa de transferência de massa no filme gasoso no interior dos canais do catalisador monolítico, aumentando a conversão do etanol.

## Capítulo 6

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A oxidação parcial do etanol foi estudada utilizando uma estrutura cerâmica tipo colmeia, sobre a qual foram ancorados os sistemas  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta estrutura composta por canais paralelos favorece as reações que ocorrem em fase gasosa, de modo que certas condições de temperatura e vazão podem apresentar efeitos de transferência de massa em filme gasoso.

No sistema de canais a evolução da reação de oxidação parcial se deu de forma que primeiramente o etanol se decompõe em fase gasosa, e conseqüentemente, na presença de oxigênio forma radicais que se decompõe na superfície do catalisador.

A adição de  $\gamma$ -alumina sobre a estrutura cerâmica de corderita através do método de impregnação por banho de imersão em uma suspensão ácida de alumina de transição preparada a partir do método da uréia modificado, permite obter um recobrimento com boa aderência e dispersão das fases óxidas, apresentando ótima reprodutibilidade e flutuações experimentais semelhantes, atribuídas ao manuseio dos pedaços de corderita durante as etapas do processo de imersão. Além disso, este método permite diminuir a área da seção transversal ao fluxo de gases, e concentrar os sítios ativos do catalisador

na superfície do canal, de modo a diminuir os efeitos de transferência de massa e apresentar alta atividade para as reações do etanol e maior estabilidade, quando comparado com catalisadores preparados por outros métodos.

O catalisador  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  favoreceu a formação de acetaldeído e  $\text{CO}_2$ , inibindo a formação de éter etílico e eteno. A formação de  $\text{CO}_2$  pode ser atribuída à decomposição de acetatos formados durante a decomposição do eteno em fase gasosa. Já a grande quantidade de acetaldeído mostra que o cobre não apresenta a habilidade de decompor o acetaldeído para formar  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ .

Com o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$  o acetaldeído passou a ser o principal produto constituído de carbono da reação de oxidação parcial do etanol. No entanto, em altas razões  $\text{O}_2/\text{Etanol}$  e altas temperaturas há o favorecimento da reação de decomposição em fase gasosa, obtendo baixos valores para a seletividade para o  $\text{CH}_4$ . Este resultado confirma a habilidade do cobalto promover a reação de reforma a vapor, obtendo um aumento significativo na seletividade para o  $\text{H}_2$ .

O uso de etanol hidratado na reação de oxidação parcial favoreceu a dissociação do grupo funcional hidroxila, sobre a superfície do  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ , e aumentou a seletividade para o  $\text{H}_2$  sobre a superfície do  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{corderita}$ . Neste último, a presença de água no etanol permitiu ocorrer a reação de reforma a vapor na superfície deste catalisador.

A baixa razão  $\text{CO}_2/\text{CO}$  observada na maioria dos experimentos, inclusive na ausência de catalisador, indica que a reação de decomposição gás-água inversa, favorecendo a formação de  $\text{CO}$ , se dá na fase gasosa. Esta condição de equilíbrio provoca o decréscimo na seletividade para o  $\text{H}_2$ , limitando assim a sua formação.

Como sugestões para trabalhos futuros salienta-se a necessidade de estudos utilizando catalisadores monolíticos visando melhorar as condições de operação, de forma a favorecer a formação de  $\text{H}_2$  e inibir os efeitos de transferência de massa em filme gasoso.

## Referências Bibliográficas

- AGRAFIOTIS, C., TSETSEKOU A., 2000, “The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs”, *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 951–960.
- ALBERTON, L. A., 2006, *Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, *HYSYS Eletronic Documentation*, AspenTech, 2002.
- BALDANZA, M. A. S., DE MELLO, L. F., VANICE, A. *et al.*, 2000, “Adsorptive and catalytic properties of alumina supported Pd-Mo”, *Journal of Catalysis*, v. 192, pp. 64-76.
- BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D., 1995, “Catalysis partial oxidation of natural gas to syngas”, *Fuel processing Technology*, v. 42, pp. 109-127.
- BI, J. L., HSU, S. N., YEH, C. T., WANG, C. B., 2007, “Low-temperature mild partial oxidation of ethanol over supported platinum catalysts”, *Catalysis Today*, v. 129, pp. 330-335.
- BUSSI J., PARODI, S., IRIGARAY, B., *et al.*, 1998, “Catalytic transformation of ethanol into acetone using copper-pyrochlore catalysts” *Applied Catalysis A: General*, v. 172, pp. 117-129.
- CASANOVAS, A., LEITENBURG, C., TROVARELLI, A., *et al.*, 2008, “Catalytic Monoliths for Ethanol Steam Reforming”, *Catalysis Today*, v. 138, pp. 187-192.

- CHRISTENSEN, D. O., SILVESTON, P. L., CROISSET, E., *et al.*, 2004, "Production of hydrogen from the noncatalytic partial oxidation of ethanol", *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 43, pp. 2636-2642.
- CREZEE, E., KOOYMAN, P. J., KIERSCH, J., *et al.*, 2003, "Dispersion and Distribution of Ruthenium on Carbon-coated Ceramic Monolithic Catalysts Prepared by Impregnation", *Catalysis Letters*, v. 90, n. 3-4, pp. 181-186.
- CYBULSKI, A., MOULIJN, J. A., *Structured Catalysis and Reactors*. 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis, 2006.
- DANKEKAR, A.; VANNICE, M. A., 1998, "Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalyst", *Journal of Catalysis*, vol. 178, pp. 621-639.
- DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E., 2004, "Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming", *Science*, vol. 303, pp. 993-997.
- DERVISHI, E., LI, Z., BIRIS, A. R., LUPU, D., *et al.*, 2007, "Morphology of Multi-Walled Carbon Nanotubes Affected by the Thermal Stability of the Catalyst System", *Chem. Mater.*, v. 19, pp. 179-184.
- DIETZ III, A. G., 1967, "Response Factors for Gas Chromatography Analysis", *Journal of Gas Chromatography*, pp. 68-71.
- DIETZ III, A. G., CARLSSON, A. F., SCHMIDT, L. D., 1996, "Partial oxidation of C5 and C6 alkanes over monolithic catalysts at short contact times", *Journal of Catalysis*, v. 176, pp. 459-473.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONNDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2002, "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass derived ethanol", *Catalysis Today*, v. 75, pp. 145-155.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002.
- GARCIA, E. Y., LABORDE, M. A., 1991 "Hydrogen Production by the Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Analysis", *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 16, n. 5, pp. 307-312.
- GEUS, J. W., VAN GIEZEN, J. C., 1999, "Monoliths in catalytic oxidation", *Catalysis Today*, v. 47, pp. 169-180.

- GOMEZ, M. F., ARRUA, L. A., ABELLO, M. C., 1997, "Kinetic study of partial oxidation of ethanol over VMgO Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 36, pp. 3468-3472.
- GROPPI, G. BERETTA, A., TRONCONI, E., 2006, "Monolithic Catalysts for Gas-Phase Synthesis of Chemicals". In: *Structured Catalysis and Reactors*. 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis, 2006.
- HAGA, F., NAKAJIMA, T., YAMASHITA, K. *et al.*, 1998, "Effect of Crystallite Size on the Catalysis of Alumina-supported Cobalt Catalyst for Steam Reforming of Ethanol", *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 63, pp. 253-259.
- HARYANTO, A., FERNANDO, S. *et al.*, 2005, "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review", *Energy and Fuels*, v. 19, pp. 2098-2106.
- HICKMAN, D. A., SCHMIDT, L. D., 1992, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt-monoliths", *Journal of Catalysis*, v. 138, pp. 267-282.
- HOCELLA, M. F., BROWN, G. E., *et al.*, 1979, "High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg and Fe cordierite", v. 64, pp. 337-351.
- HOHN, K. L., WITT, P. M., *et al.*, 1998, "Methane coupling to acetylene over Pt-coated monoliths at millisecond contact times", *Catalysis Letters*, v. 54, pp. 113-118.
- HOHN, K. L., SCHMIDT, L. D., 2001, "Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres", *Applied Catalysis A*, v. 211, pp. 53-68.
- JACOBS, G., KEOGH, R. A., DAVIS, B. H., 2007, "Steam reforming of ethanol over Pt/Ceria with co-fed hydrogen", *Journal of Catalysis*, v. 245, pp. 326-337.
- KAPTEIJN, F.; NIJHUIS, T. A.; *et al.*, 2001, "New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures", *Catalysis Today*, v. 66, pp. 133-144.
- KNIJFF, L. M., BOLT, P. H., *et al.*, 1991, "Production of nickel-on-alumina catalysts from preshaped support bodies", in *Preparation of Catalysts V*, Elsevier Science Publisher B. V, Amsterdam, pp. 2090-2097.
- KRUMMENACHER, J. J., SCHMIDT, L. D., 2004, "High yields of olens and hydrogen from decane in short contact time reactors: Rhodium versus Platinum", *Journal of Catalysis*, vol. 222, pp. 429-438.
- LEE, S. H. D.; APPLGATE, D. V.; AHMED, S.; CALDERONE, S. G.; HARVEY, T. L., 2005, "Hydrogen from natural gas part I – autothermal reforming in na

- integrated fuel processor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 829-842.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I., VERYKIOS, X. E., 2003, “Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43 pp. 345–354.
- LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E., 2004 (a), “Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts”, *Journal of Power Sources*, v. 130, pp. 30-37.
- LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E., 2004 (b), “Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ru catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 419-427.
- LIMA, S. M. DE; CRUZ, I. O. DA; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B., 2008, “Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO<sub>2</sub> catalyst”, *Journal of Catalysis*, v. 257, pp. 356-368.
- LIU, Q.; LIU, Z.; HUANG, Z., XIE, G., 2004, “A honeycomb catalyst for simultaneous NO and SO<sub>2</sub> removal from fuel gas: preparation and evaluation”, *Catalysis Today*, v. 93-95, pp. 833-837.
- LIU, X., PREWITT, C. T., 1990, “High-temperature X-ray diffraction study of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: transition from normal to disordered spinel”, *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 17, pp. 168-172.
- MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B., 2005 (a), “The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol”, *Journal of Power Sources*, v. 152, pp. 50-59.
- MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B., 2005 (b), “Hydrogen production for fuel cells applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism”, *Journal of Catalysis*, v. 233, pp. 453-463.
- MCCABE, R. W., MITCHELL, P. J., 1984, “Reactions of Ethanol and Acetaldehyde over Noble Metal and Metal Oxide Catalysts” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 23, pp. 196-202.
- MUSUMECI, A. W., SILVA, G. G., MARTENS, W. N., *et al.*, R. L., 2007, “Thermal Decomposition and Electron Microscopy Studies of Single-Walled Carbon

- Nanotubes” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 88, n.º 3, pp. 885–891.
- NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., 2007, “A Review on Reforming Bioethanol for Hydrogen Production”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, pp. 3238-3247.
- NIJHUIS, T. A.; BEERS, A. E. W.; VERGUNST, T.; HOER, I.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A., 2001, “Preparation of monolithic catalysts”, *Catalysis Reviews*, vol. 43(4), pp. 345-380.
- PEREIRA, E. B., HOMS, N., MARTÍ, S. *et al.*, 2008 “Oxidative Steam-reforming of Ethanol over Co/SiO<sub>2</sub>, Co-Rh/SiO<sub>2</sub> and Co-Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts: Catalytic Behavior and Deactivation/Regeneration Processes”, *Journal of Catalysis*, v. 257, pp. 206-214.
- PESTRYAKOV, A., LUNIN, V. V., DEVOCHKIN, A. N., *et al.*, 2002, “Selective oxidation of alcohols over foam metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 227, pp. 125-130.
- PINHEIRO, J. P., SCHOULER, M. C., DOORYHEE, E., 2002, “*In-situ* X-ray diffraction study of carbon nanotubes and filaments during their formation over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Solid State Communications*, v. 123, pp. 161-166.
- PORTAL DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL, disponível em <http://www.portalh2.com.br/> visitado em janeiro/2007.
- RIETVELD, H.M., 1969, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 2 (parte 2), pp 65.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., 2009, “Short reference guide of the program FULLPROF”, disponível em <http://www.ill.eu/sites/fullprof>, visitado em fevereiro/2009.
- SAHOO, D. R., VAJPAI, S., *et al.*, 2007, “Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, v. 125, pp. 139-147.
- SALGE, J. R., DELUGA, G. A., SCHMIDT, L. D., 2005, “Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 235, pp. 69-78.
- SARACCO, G., MONTANARO, L., 1995, “Catalytic ceramic filters for flue gas cleaning: I Preparation and Characterization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, pp. 1471-1479.

- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., Análise de Dados Experimentais. I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. 1<sup>a</sup> ed. E-Pappers, 2007.
- SCHMIDT, L. D., KLEIN, E. J., LECLERC, C. A., *et al.*, 2003, “Syngas in millisecond reactors: higher alkanes and fast lightoff”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 1037-1041.
- SHENG, P.-Y., YEE, A., *et al.*, 2002, “H<sub>2</sub> Production from Ethanol over Rh–Pt/CeO<sub>2</sub> Catalysts: the Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon–Carbon Bond”, *Journal of Catalysis*, v. 208, pp. 393–403.
- SHENG, P.-Y.; BOWMAKER, G. A.; IDRIS, H., 2004, “The reactions of ethanol over Au/CeO<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis A*, vol. 261, pp. 171-181.
- SILVA, A.M., BARANDAS, A. P. M. G. *et al.*, 2007, “Partial oxidation of ethanol on Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production”, *Catalysis Today*, v. 129, pp. 297–304.
- SONG, H., ZHANG, L., WATSON, R. B., *et al.*, 2007, “Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts”, *Catalysis Today*, v. 129, pp. 346-354.
- TRAVAZZI, I., BERETTA, A., *et al.*, 2004, “An investigation of methane partial oxidation kinetics over Rh-supported catalysts”, In: *Studies in Surface and Catalysis*, Elsevier B.V., v.136.
- TEIXEIRA DA SILVA, V., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*, Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- TOMASIC, V., JOVIC, F., 2006, “State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors”, *Applied Catalysis A: General*, v. 311, pp. 112–121.
- TRUCANO, P., CHEN, R. 1975, “Structure of graphite by neutron diffraction”, *Nature*, v. 258, pp. 136-137.
- VALENTINI, M., GROPPA, G., *et al.*, 2001, “The deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts”, *Catalysis Today*, v. 69 pp. 307–314.
- VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E., 2006, “Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells”, *Chemical Engineering Journal*, v. 117, pp. 39-49.
- VERGUNST, T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A., 2001, “Monolithic Catalyst – non uniform active phase distribution by impregnation”, *Applied Catalysis A*, v. 213, pp. 179-187.

- WAHLBERG, A., PETERSON, L. J., *et al.*, 1999, "Preparation, evaluation and characterization of copper catalysts for ethanol fuelled diesel engines", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, pp. 271-281.
- WANAT, E. C., SUMAN, B., SCHMIDT, L. D., 2005, "Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors", *Journal of Catalysis*, v. 235, pp. 18-27.
- WANG, W., WANG, Z., *et al.*, 2002, "Partial oxidation of ethanol to hydrogen over Ni-Fe catalysts", *Catalysis Letters*, v. 81, n.1-2, pp. 63-68.
- WANG, H., LIU, Y., *et al.*, 2008, "Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst", *Chemical Engineering Journal*, v. 145, pp. 25-31.
- WITT, P. M.; SCHMIDT, L. D., 1996, "Effect of flow rate on the partial oxidation of methane and ethane", *Journal of Catalysis*, v. 163, pp. 465-475.
- WU, X., WENG, D., *et al.*, 2005, "Influence of an aluminized intermediate layer on the adhesion of a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat on FeCrAl", *Surface & Coatings Technology*, v. 190, pp. 434-439.
- YEE, A., MORRISON, J. S., IDRIS, H., 1999, "A study of the reactions of ethanol on CeO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> by steady state reactions, temperature programmed desorption and *in-situ* FT-IR", *Journal of Catalysis*, v. 186, pp. 279-295.

## Apêndice A

### Quantificação das Frações Molares, Conversão do etanol e Seletividade

A integração da área obtida pelo FID para o composto  $i$  ( $A_i$ ) é diretamente proporcional ao número de moles deste composto ( $n_i$ ) injetado no cromatógrafo. Deste modo, pode-se escrever a fração molar de um dado composto  $i$  ( $y_i$ ) da seguinte forma (Equação 1), onde  $n_j$  é o número de moles do composto  $j$ , e o termo somatório representa o número de moles total da amostra.

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (1)$$

A fração molar escrita em função das áreas obtidas no cromatograma é apresentada na Equação 2.

$$y_i = \frac{A_i / \alpha_i}{\sum_j A_j / \alpha_j} \quad (2)$$

Multiplicando-se a Equação 2 pelos fatores de resposta, tem-se a Equação 3.

$$y_i = \frac{A_i \times f_i}{\sum_j A_j \times f_j} \quad (3)$$

As frações molares do H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> foram definidas conforme a metodologia apresentada no Capítulo 4 do presente trabalho, a partir das áreas cromatográficas obtidas pelo detector de condutividade térmica (TCD) quando separados pela peneira molecular. Considerando que todos os elementos que saem na peneira são somente H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, obtém-se a fração de produtos da mistura que será analisada pelo detector de ionização de chama (FID), da seguinte maneira:

$$F_{ppq} = 100 - (y_{H_2} + y_{O_2}) \quad (4)$$

Multiplicando este fator na Equação 3, tem-se a equação para a fração molar dos produtos oxigenados e hidrocarbonetos da reação de oxidação parcial do etanol.

$$y_i = \frac{A_i \times f_i}{\sum_j A_j \times f_j} \times F_{ppq} \quad (5)$$