

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reforma a vapor do etanol: Estudo do efeito do método de preparação.**

**ALUNA: SILMARA RODRIGUES GARCIA**  
**ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF**

**SÃO CARLOS - SP**

**2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reforma a vapor do etanol: Estudo do efeito do método de preparação.**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**SÃO CARLOS-SP**

**2009**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G216cc

Garcia, Silmara Rodrigues.

Catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reforma a vapor do etanol : estudo do efeito do método de preparação / Silmara Rodrigues Garcia. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
101 f.

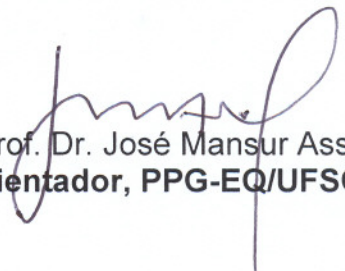
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Catálise heterogênea. 2. Hidrogênio. 3. Álcool. 4. Cobalto. I. Título.

CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **SILMARA RODRIGUEZ GARCIA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 11 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:




Prof. Dr. José Mansur Assaf  
**Orientador, PPG-EQ/UFSCar**



Profª. Drª. Sania Maria de Lima  
**UNIFESP**



Profª. Drª. Elisabete Moreira Assaf  
**IQSC-USP**



Prof. Dr. Everaldo César Costa Araújo  
**DEQ/UFSCar**

*Dedico este trabalho  
aos meus pais e minha  
irmã Tais.*

# ***Agradecimentos***

Agradeço a Deus que nas horas difíceis sempre me mostrou o caminho para continuar e nunca desistir.

Agradeço ao Prof. Dr. José Mansur Assaf por sua orientação, oportunidade, paciência e confiança desde o início deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, em especial aos Profs Drs Dilson Cardoso, Ernesto Urquieta e José Maria Bueno.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisabete Assaf e seus alunos Thaisa e Jorge pela colaboração e disponibilidade para execução deste trabalho.

Aos técnicos Adilson, Francisco (Espanhol), Guilherme, Oscar e Rômulo, pela amizade, auxílio e análise.

Aos amigos de laboratório que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho: Alano, André Sato, Cristhiane Maciel, Cristiane Sierra, Deise, Eduardo, Elyzabeth, Ivana, Letícia, Renata Uema, Tatiana.

Às minhas amigas da república: Fernanda, Luciana e Nathália pela paciência, carinho e amizade.

Agradeço a Fernanda pelo incentivo para continuar meus estudos.

Agradeço em especial aos meus pais, Salime e Maria da Conceição, e a minha irmã Taís, pelo apoio incondicional e pela confiança que depositaram em mim desde o início da minha jornada como estudante..... Agradeço com muito carinho também a minha Vó, D. Elena, Sandra e tios queridos em especial tia Rosa e tia Neném (in memoriam), por todo apoio e carinho.

Às minhas primas Cátia e Patrícia pelos conselhos, carinho e amizade.

À Minha madrinha Maria das Graças (in memoriam) que foi a principal incentivadora para que esse sonho se realizasse e meu padrinho Geraldo pelo apoio e confiança.

À turma de Química 2001: Aretha, Juliana, Kitê, Luciana, Patrícia, Rodrigo, Simone e Thábata, pela amizade e apoio mesmo à distância.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada!

## **RESUMO**

Neste trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores de cobalto suportados em alumina, com o objetivo de avaliá-los no processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio. Os suportes e os catalisadores suportados foram preparados, respectivamente, pelos métodos solvotérmico e precipitação, impregnação e deposição-precipitação. Na preparação dos catalisadores utilizou-se teor de 8% e 15% em massa de cobalto, que foi adicionado por impregnação e deposição-precipitação, usando solução aquosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para caracterização dos sólidos, as técnicas utilizadas foram Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), Redução a Temperatura Programada com  $\text{H}_2$  (RTP- $\text{H}_2$ ), Difração de Raios-X pelo método do pó (DRX), Adsorção de Nitrogênio pelo método B.E.T e Oxidação a Temperatura Programada (TPO). Os resultados indicaram que o método de preparação e as condições de tratamento das amostras foram adequados para obtenção dos compostos desejados. Através dos resultados de DRX e RTP- $\text{H}_2$  verificou-se a formação da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em todos os catalisadores.

Os testes catalíticos foram realizados variando-se a temperatura de 450 a 600°C e razão molar água:etanol na alimentação igual a 3:1. A conversão do etanol foi sempre superior a 99%, com maior rendimento a hidrogênio a 600°C. Observou-se baixa deposição de carbono nos catalisadores preparados pelos métodos solvotérmico/impregnação a 450°C.

## ***ABSTRACT***

Alumina supported cobalt catalysts were prepared, characterized and applied in ethanol steam reforming for hydrogen production. The support and the supported catalysts were prepared, respectively, by the solvothermal and precipitation, impregnation and deposition-precipitation methods. Contents of 8 and 15% wt of cobalt were used in the preparation of the catalysts. The cobalt was added by impregnation and deposition-precipitation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports using a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O solution. The solids were characterized by X-Ray Dispersive Spectroscopy (EDX), Temperature-Programmed Reduction with H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>), X-Ray Diffraction (XRD), BET Nitrogen Adsorption and Temperature Programmed Oxidation (TPO). The results indicated that the preparation method and the treatment conditions of samples were appropriate for obtaining the wanted compounds. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase was verified for all catalysts through analyses of XRD and TPR-H<sub>2</sub> results.

Catalytic tests were performed by varying the temperature from 450 to 600°C, with water:ethanol molar ratio of 3:1. The ethanol conversion was superior of 99%, with greater hydrogen yield at 600°C. The lower carbon deposition was observed in catalysts prepared with solvothermal/impregnation methods at 450°C.



# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>X</b>
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Reforma a vapor do etanol.....	3
2.2 – Reforma auto-térmica.....	6
2.3 – Suporte alumina.....	7
2.3.1 – Boemita.....	8
2.3.2 – Transformações de fases das aluminas.....	9
2.3.3 – Propriedades eletrônicas do óxido de alumínio $Al_2O_3$ e $Co_3O_4$ .....	11
2.4- Métodos de preparação catalisadores.....	12
2.4.1- Solvotérmico.....	12
2.4.2- Precipitação.....	12
2.4.4- Impregnação.....	13
2.4.5- Método deposição-precipitação.....	14
2.5 - Catalisadores.....	15
3 – OBJETIVO.....	23
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 – Reagentes Utilizados.....	24
4.2 – Preparação dos catalisadores.....	25
4.2.1 – Preparação do suporte alumina pelo método solvotérmico.....	25
4.2.2 – Preparação do suporte alumina pelo método precipitação.....	27
4.2.3 – Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método de impregnação.....	29

4.2.4 - Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método deposição-precipitação.....	31
4.3 – Caracterização dos Catalisadores.....	33
4.3.1 – Difração de Raio-X.....	33
4.3.2 – Determinação de área superficial específica – Método de B. E. T.....	34
4.3.3 – TGA – Análise termogravimétrica.....	35
4.3.4 – Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio TPR-H <sub>2</sub> .....	36
4.3.5 – Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	36
4.4 – Ensaio Catalítico.....	37
4.4.1 – Análise dos efluentes.....	40
4.4.2 – Tratamento de dados:cálculos da conversão, seletividade e rendimentos.....	42
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 – Caracterização dos Catalisadores.....	44
5.1.1 – Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX).....	44
5.1.2 – Difração de raios-x (DRX).....	44
5.1.3 – Área Superficial Específica (B. E. T.).....	44
5.1.4 – Redução a Temperatura Programada (TPR).....	50
5.2 – Reforma a vapor do etanol.....	62
5.2.1 – Ensaio catalítico sobre os catalisadores.....	62
5.2.2 – Produtos líquidos formados.....	79
5.2.6 – Análise da formação de carbono durante as reações.....	86
5.2.6 – Análise termogravimétrica (ATG).....	87
6 - CONCLUSÕES.....	92
7 - SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE.....	93
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> B.E.T áreas superficiais das amostras obtidas a partir de N <sub>2</sub> .....	16
<b>Tabela 2:</b> Deposição de coque sobre os catalisadores após 8 h de reação de reforma a vapor do etanol a 400°C.....	17
<b>Tabela 3 :</b> Reagentes utilizados.....	44
<b>Tabela 4:</b> Média percentual dos elementos dos catalisadores por EDX.....	45
<b>Tabela 5:</b> Áreas específicas para os catalisadores cujo o suporte foi preparado pelo método solvotérmico.....	51
<b>Tabela 6:</b> Áreas específicas para os catalisadores cujo suporte foi preparado pelo método precipitação.....	51
<b>Tabela 7:</b> Cálculo do grau de redução utilizando como padrão o CuO.....	59
<b>Tabela 8:</b> Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores .....	61
<b>Tabela 9:</b> Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 8Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I e 8Co/Al P-DP a 450°C.....	72
<b>Tabela 10:</b> Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 8Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I e 8Co/Al P-DP a 600°C.....	72
<b>Tabela 11:</b> Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 15Co/Al S-I, 15Co/Al S-DP, 15Co/Al P-I e 15Co/Al P-DP 450°C.....	73
<b>Tabela 12:</b> Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 15Co/Al S-I, 15Co/Al S-DP, 15Co/Al P-I e 15Co/Al P-DP a 600°C.....	73
<b>Tabela 13:</b> Quantidade de carbono formado em massa (g), após a reação de reforma a vapor do etanol.....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática das hidroxilas presentes na superfície de um sólido com características ácidas.....	10
<b>Figura 2:</b> Atividade dos suportes $Al_2O_3$ e $La-Al_2O_3$ na conversão do etanol e distribuição dos produtos.....	21
<b>Figura 3:</b> Fluxograma-Obtenção do suporte alumina pelo método solvotérmico.....	26
<b>Figura 4:</b> Fluxograma – Obtenção do suporte alumina pelo método precipitação.....	28
<b>Figura 5 –</b> Fluxograma – Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método impregnação.....	29
<b>Figura 6:</b> Fluxograma- Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método deposição-precipitação.....	32
<b>Figura 7:</b> Fluxograma de linha de reação.....	38
<b>Figura 8:</b> Esquema de montagem do reator para os ensaios catalíticos.....	39
<b>Figura 9:</b> Difratomogramas de raios-X.....	47
<b>Figura 10:</b> Difratomogramas de Raios-X.....	49
<b>Figura 11:</b> Redução a temperatura programada da amostra 8% $Co/Al_2O_3$ sol/imp.....	53
<b>Figura 12:</b> Redução a temperatura programada da amostra 15% $Co/Al_2O_3$ sol/imp.....	53
<b>Figura 13:</b> Redução a temperatura programada da amostra 8% $Co/Al_2O_3$ sol/dep-prec.....	54
<b>Figura 14:</b> Redução a temperatura programada da amostra 15% $Co/Al_2O_3$ sol/dep-prec.....	54
<b>Figura 15:</b> Redução a temperatura programada da amostra 8% $Co/Al_2O_3$ pred/imp.....	55
<b>Figura 16:</b> Redução a temperatura programada da amostra 15% $Co/Al_2O_3$ prec/imp.....	55
<b>Figura 17:</b> Redução a temperatura programada da amostra 8% $Co/Al_2O_3$ prec/dep-prec.....	56
<b>Figura 18:</b> Redução a temperatura programada da amostra 5% $Co/Al_2O_3$ prec/dep-prec.....	56
<b>Figura 19:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 8% $Co/Al_2O_3$ solvotérmico/Impregnação $T=450$ e $600$ °C.....	63
<b>Figura 20:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 15% $Co/Al_2O_3$ solvotérmico/Impregnação $T=450$ e $600$ °C.....	63
<b>Figura 21:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 8% $Co/Al_2O_3$ solvotérmico/Deposição-precipitação $T=450$ e $600$ °C.....	66
<b>Figura 22:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 15% $Co/Al_2O_3$ solvotérmico/Deposição-precipitação $T=450$ e $600$ °C.....	66
<b>Figura 23:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 8% $Co/Al_2O_3$ Precipitação/Impregnação $T=450$ e $600$ °C.....	68
<b>Figura 24:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 15% $Co/Al_2O_3$ precipitação/impregnação $T=450$ e $600$ °C.....	68
<b>Figura 25:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 8% $Co/Al_2O_3$ precipitação/Deposição-precipitação $T=450$ e $600$ °C.....	70

<b>Figura 26:</b> Seletividade em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 15% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> precipitação/Deposição-precipitação T=450 e 600 °C.....	70
<b>Figura 27:</b> Seletividade para H <sub>2</sub> sobre os catalisadores em T=450°C.....	74
<b>Figura 28:</b> Seletividade para H <sub>2</sub> sobre os catalisadores em T= 600°C.....	74
<b>Figura 29:</b> Razão H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> para os catalisadores em T= 450°C.....	78
<b>Figura 30:</b> Razão H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> para os catalisadores em T= 600°C.....	78
<b>Figura 31:</b> Razão H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em T= 450°C.....	80
<b>Figura 32:</b> Razão H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em T= 600 °C.....	80
<b>Figura 33:</b> Gráficos de ATG depois da reação a vapor dos catalisadores 450°C.....	87
<b>Figura 34:</b> Gráficos de ATG depois da reação a vapor dos catalisadores a 600°C.....	89

## 1 – INTRODUÇÃO

A geração de energia com o hidrogênio obtido a partir do etanol anuncia grandes perspectivas para o mercado brasileiro de combustíveis. Utilizar o etanol extraído da cana-de-açúcar e aproveitar a malha de distribuição já disponível para o álcool constituem um cenário economicamente animador, além de ambientalmente promissor porque há um ciclo completo de emissão e absorção de gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

O H<sub>2</sub> terá um papel de destaque no futuro cenário da economia mundial, por ser um combustível limpo, renovável e eficiente. Uma rota alternativa que vem se mostrando promissora na produção de H<sub>2</sub> é a reforma a vapor do etanol, que pode ser produzido diretamente via fermentação de biomassa, sendo interessante para os países da América Latina, em particular o Brasil, por ser um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar, e conseqüentemente deste álcool. (Das et al., 2001). Em adição, tal processo aparenta ser promissor no controle da produção de CO<sub>2</sub>, uma vez que o CO<sub>2</sub> gerado no processo de reforma é consumido pela biomassa, fechando um ciclo, não contribuindo para o agravamento do efeito estufa . (Zhang et al., 2004).

O H<sub>2</sub> pode ser aplicado nas chamadas células a combustível, um equipamento que utiliza o H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> para gerar eletricidade, e tem como único produto o vapor d' água.

As células a combustível são os dispositivos alternativos mais eficientes para a geração “limpa” de eletricidade. A energia elétrica gerada por uma célula eletroquímica pode ser aplicada em fontes móveis (veículos automotivos) e fontes estacionárias (indústrias, residências, etc.), devido a eficiência e flexibilidade energética (Fierro et al. 2005). Nas células eletroquímicas acontece a chamada eletrólise invertida, ou seja, a reação do hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando corrente elétrica. A utilização deste processo, em substituição ao motor à explosão em veículos (30% a 40% de eficiência) (Pettersen e Westerholm, 2001), resulta em grande ganho de eficiência (60%) e em menor poluição ambiental.

O desenvolvimento de processos catalíticos industriais exige a pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores, mais ativos e

---

principalmente mais seletivos e com uma maior estabilidade. Esta pesquisa consiste, essencialmente, na preparação de novos catalisadores, na determinação das suas propriedades catalíticas e mecânicas, no estudo das suas características físico-químicas e, por fim, o estabelecimento de correlações que permitam o seu desenvolvimento e otimização.

Sendo assim, neste trabalho está sendo estudada a reação de reforma a vapor do etanol, visando a sintetizar os catalisadores e suporte através de diferentes métodos de preparação, investigando o efeito da fase ativa, buscando a estabilidade dos catalisadores no sentido de diminuir a desativação dos mesmos por deposição de carbono.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Reforma a Vapor do Etanol

O etanol, entre os combustíveis líquidos, representa uma fonte de hidrogênio considerável, pois pode ser produzido por meio de fontes de energia renováveis (biomassa), além de ser menos tóxico que o metanol e outros hidrocarbonetos (Fatsikostas e Verykios , 2005).

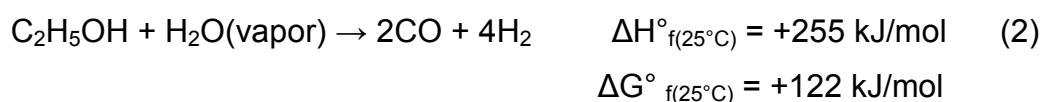
A reação global de reforma a vapor do etanol (1) produz 6 moles de hidrogênio por mol de etanol.



A termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol pode ser estudada segundo duas formas de fornecimento de calor, uma externa e outra interna (Srisiriwat et al. , 2006). Na reforma em que o calor é fornecido externamente, o combustível é queimado com intuito de fornecer o calor necessário á reação de reforma. Quando este combustível é proveniente de gases não convertidos no processo de reforma, o processo é considerado economicamente viável. No caso da reforma em que o calor é fornecido internamente, o ar é co-alimentado com etanol e água e o calor é fornecido por combustão de uma fração de etanol. Ioannides e Neophytides (2000), observaram que as condições de trabalho mais favoráveis para a produção de hidrogênio, para ambas as maneiras de fornecimento de calor, residem em trabalhar a uma pressão próxima a pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 900K e razão de alimentação água/etanol estequiométrica (R=3).

Geralmente, a reação 1 ocorre em duas etapas: na primeira, uma reação endotérmica entre o etanol e vapor d'água produz 4 moléculas de H<sub>2</sub> e 2 de CO, de acordo com a reação 2 ( Wanat et al. , 2004),





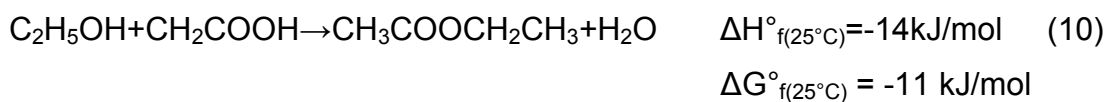
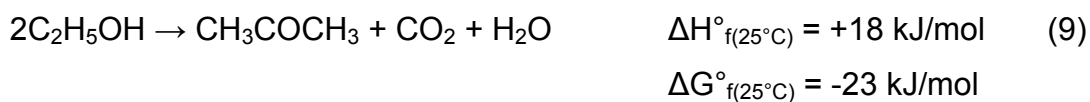
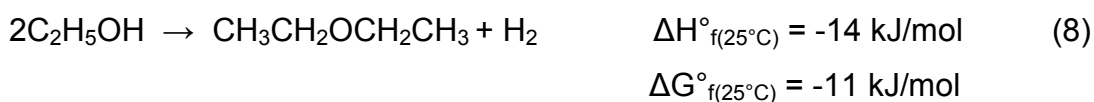
e, na segunda ocorre a chamada reação Shift (ou reação de deslocamento gás-água – WGS), onde o CO produzido na primeira etapa reage com o vapor d'água, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, reação 3 (Wanat et al., 2004),



No entanto, pode haver formação de outros produtos gasosos, a partir das reações (4), (5), e (6).



Além dos produtos gasosos  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , e  $C_2H_4$ , pode ocorrer a formação de produtos líquidos como  $CH_3CHO$  (acetaldeído),  $CH_3CH_2OCH_2CH_3$  (éter etílico),  $CH_3OCH_3$  (acetona),  $CH_3COOCH_2CH_3$  (acetato de etila) e  $CH_3COOH$  (ácido acético), como mostram as reações 7 a 11, respectivamente (Reche, Thiago Vicente. 2004)



O maior problema das reações de Reforma a Vapor do Etanol é produção de CO, que se liga ao centro reativo do catalisador diminuindo a conversão, sendo assim um veneno. Portanto, tem sido intensificada a pesquisa por catalisadores que transformam rapidamente o CO em CO<sub>2</sub>, reação 3, e ainda que sejam altamente seletivos para a reação global de RVE, reação 1, com alta produção de H<sub>2</sub>, (Cavallaro et al.,2003) para atender de modo eficiente aos constantes desafios, e determinação das condições apropriadas para a reação ( Mattos et al., 2005).

Assim, tem sido focada a atenção no desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos para reações de reforma de etanol. Até o momento, sinterização do metal e formação de carbono são os principais problemas a serem vencidos.

## 2.2 Reforma auto-térmica

A reação de “reforma auto-térmica” é resultado do acoplamento de oxidação com as reações de reforma de tal maneira que o calor de reação resultante seja zero, conforme processo apresentado por Ioannides (2001), que pode ser representado pela reação global:



O principal problema encontrado no processo de reforma a vapor está na desativação dos catalisadores, por deposição de carbono. Estudos termodinâmicos apontam a necessidade de se trabalhar com alta razão água/etanol (Garcia e Laborde, 1991), que é uma condição desfavorável para formação de carbono. Porém, um aumento na quantidade de água resulta em um acréscimo no custo operacional. Outra alternativa pode ser o uso de promotores para os catalisadores, que aparecem como sendo eficientes na redução da formação de carbono na reforma a vapor de hidrocarbonetos. (Trimm, 1999). O uso destes promotores poderia ser interessante pois

permitiria que se trabalhasse com razão água/etanol próxima do valor estequiométrico para formação de hidrogênio (reação 1).

## 2.3 Suporte alumina

A alumina é obtida principalmente pelo refinamento no processo Bayer do mineral bauxita e pode ser dividida em três categorias: hidróxidos de alumínio, aluminas ativadas e aluminas calcinadas. (Misra, 1987).

Os hidróxidos de alumínio, particularmente os trihidróxidos de alumínio (gibsite), são numerosos e têm características físicas e químicas variadas, que lhes conferem grandes aplicações industriais principalmente como material de partida na preparação de outros compostos de alumínio, como também das aluminas ativadas e calcinadas. As aluminas ativadas são obtidas pela desidratação térmica de diferentes hidróxidos de alumínio em temperaturas entre 250-800 °C, cujos produtos apresentam porosidade e alta área superficial, que são características desejáveis para obtenção de materiais para serem usados como adsorventes, catalisadores e agentes secantes.

As propriedades físicas a natureza química e a área superficial obtidas pelo processo de desidratação do hidróxido de partida são importantes fatores que decidem as áreas de aplicação desses produtos. As aluminas calcinadas, obtidas pela calcinação de hidróxidos de alumínio a altas temperaturas, podem ser usadas na indústria de cerâmicas, refratários e abrasivos (Misra, 1987).

A existência de um grande número de hidróxido de alumínio com características químicas e físicas variadas tem sido um fator chave no desenvolvimento de uma grande quantidade de produtos derivados de alumina disponíveis atualmente. O hidróxido gelatinoso leva à formação de pseudo-boemita ou um produto amorfo, enquanto o hidróxido de alumínio cristalino pode ser modificado em estruturas cristalinas bem definidas, como a gibsite  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , a bayerita e a nordstrandita, ou estruturas como a boemita e o diásporo (óxido-hidróxidos), que apresentam-se organizadas em duas

cadeias, como camadas duplas, no qual os átomos de Al estão ligados por um oxigênio, diferindo no arranjo das moléculas extendidas. (Cesquini, 2004).

### 2.3.1 Boemita

A boemita é um dos cinco hidróxidos de alumínio cristalinos de existência comprovada, tanto natural, como sintética, chamado obsoletamente, de monohidrato de alumínio. De fórmula  $AlOOH$  é um monohidróxido de alumínio ou um óxido-hidróxido de alumínio (Santos et al., 1998).

A existência de outros hidróxidos cristalinos de alumínio tem sido objeto de controvérsia, mas a forma não-cristalina ou “amorfa” (também chamada gel ou gelatinosa) e da pseudo boemita fibrilar são bem aceitas. Denomina-se pseudoboemita o composto de  $Al^{+4}$  mal cristalizado, com composição química  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  ( com  $2,0 > x < 1,0$  ), tendo distância interplanar basal na direção (020) com valores de  $6,7 \text{ \AA}$  , para a boemita “bem cristalizada”, esse valor é de  $6,12 \text{ \AA}$  (Santos et al., 1998).

O adjetivo fibrilar é aplicado ao hidróxido de alumínio coloidal que contém tanto fibrilas flexíveis como cristais simples. (Santos, H. S. et al. 1996), ou seja, uma boemita fibrilar apresenta extrema variação nas dimensões dos cristalitos. A afirmativa de que os cristais de boemita e pseudoboemita são contínuos nas estruturas e propriedades físicas, sendo arbitrária qualquer distinção entre eles (Santos et al., 1998).

Bokhimi, X. et al. 2001 sugeriu que a boemita e pseudoboemita representam a mesma fase, apenas com diferentes tamanhos cristalinos.

No estudo realizado por Santos et al.,1998, comentou-se que a boemita é normalmente submicroscópica, tanto preparada hidrotermicamente, como em espécimes naturais do mineral, não havendo descrição na literatura dos cristais individuais de boemita. Quando sintetizada hidrotermicamente a partir de um gel de hidróxido de alumínio, apresentou dimensões micrométricas, com formato de placas e ripas de perfil hexagonal.

### 2.3.2 Transformações de fases das aluminas

A alumina, principalmente na sua forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , é amplamente usada em catálise como suporte inerte e como parte de catalisadores bifuncionais porque é barato e estável, além promover alta área superficial para muitas aplicações industriais. (Cesquini, R. G. 2004).

As transformações entre as fases de alumina, de acordo com Cesquini, R.G.2004, dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, pois ela existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A boemita pode ser obtida calcinando-se oxi-hidróxidos de alumínio até 300°C e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de 1200°C. No entanto, as outras fases de alumínio estão sempre misturadas, porque o intervalo de temperaturas de transição de fase entre elas é muito estreito.

O aquecimento causa desidratação e rearranjo, gerando uma série de aluminas de transição até se obter  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , até 600°C (o grupo  $\gamma$ , incluindo as fases  $\rho$ ,  $\chi$  e  $\gamma$  aluminas, que são materiais de baixa cristalinidade) entre 800 e 1000°C ( o grupo  $\delta$ , incluindo as fases  $\kappa$ ,  $\theta$  e  $\delta$ , melhor ordenadas, portanto com maior cristalinidade). (Misra, C. 1987).

Santos, H. S. et al. 1996 verificaram que estruturas  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podem ser formadas a 700°C. Após o desaparecimento da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 800°C, as fibrilas pseudoamorfas se convertem em placas cristalinas, as quais mantêm o alinhamento original das fibrilas, e permanecem em pacotes na estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A união e recristalização dos cristalinos de  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $\theta$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  começam em 1000/1100°C para fibrilas. Após o aquecimento até 1200/1500°C, esses cristalitos se unem completamente num cristal eletrônico denso e fino de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com perfil irregular.

Segundo Vazquez, A.; et al. 2001, a estabilização da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , não é usual a altas temperaturas, frequentemente observando-se uma mistura das fases  $\gamma$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com importantes percentuais desta última quando a alumina é preparada a partir de sais solúveis.

Nos ácidos sólidos, a acidez pode ser gerada por várias formas, exemplificadas pelas possíveis configurações das hidroxilas mostradas na figura 1, sendo que a carga do oxigênio ( que determina o caráter ácido ou básico da hidroxila) está representada pelo número negativo. A carga negativa mais alta (-1,5) é mostrada para o oxigênio do grupo OH ligado ao cátion do alumínio coordenado com cinco  $O^{2-}$ , e a carga mais baixa (-0,5) é observada no oxigênio do grupo OH ligado a três cátions de alumínio (Poncelet et al., 1983).

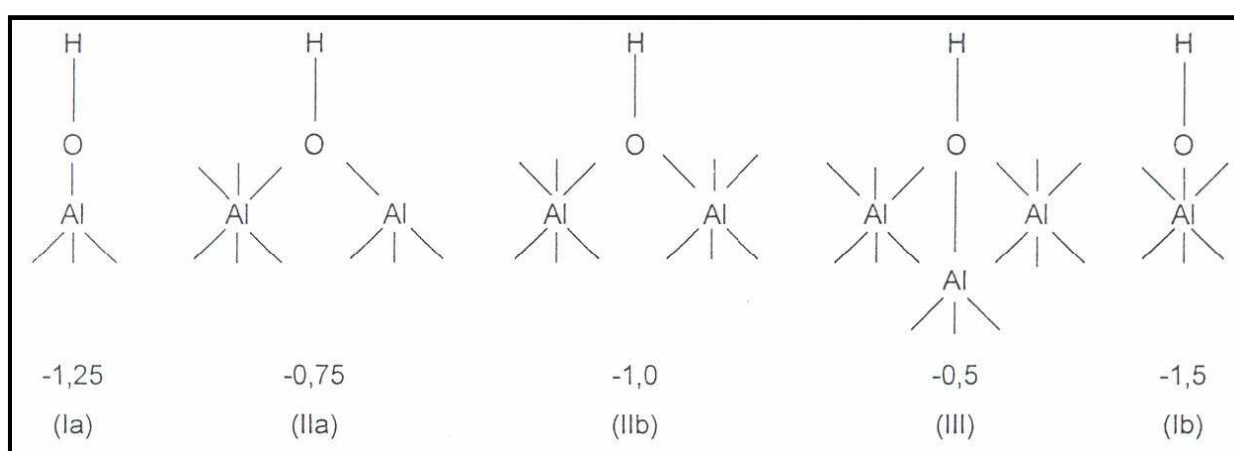


Figura 1 - Representação esquemática das hidroxilas presentes na superfície de um sólido com características ácidas ( Poncelet et al. ,1983).

No caso das alumina de transição, constata-se que acima de 300°C, durante o processo de calcinação, o hidróxido precursor sofre uma intensa desidratação; até 430°C a desidratação ocorre pela reação entre duas hidroxilas vizinhas, liberando água. Após a liberação dessa água, u.a vacância aniônica ( centro ácido fraco) e um íon oxigênio ( centro ácido fraco) permanecem na superfície. Quando se aumenta a temperatura acima de 430°C, observa-se o aparecimento de irregularidades no processo de desidratação e os prótons das superfície e cátions tornam-se móveis, trocando suas posições na rede. Nessas condições, novos defeitos são gerados com vacância aniônicas múltiplas ( 3 ou mais cátions  $Al^{+3}$  próximos) que possuem caráter ácido forte tipo Lewis e aglomerados de íons  $O^{2-}$  que possuem caráter básico forte. Esses tipos de defeitos locais, como a

deficiência de íon oxigênio, que são responsáveis pela acidez de Lewis das aluminas. (Poncelet, G. et al. 1983).

### **2.3.3 Propriedades eletrônicas do óxido de alumínio $Al_2O_3$ e do $Co_3O_4$**

Duas das fases de cobalto com diferentes propriedades químicas e físicas são encontradas, a estrutura espinélica ( $Co_3O_4$ ) e a estrutura cúbica ( $CoO$ ) (Varghese, 2008). O  $Co_3O_4$  é um material semi-condutor tipo p com alta dureza Vickers e tenacidade à fratura, com importância tecnológica em diversas áreas, incluindo superligas, materiais magnéticos, catálises químicas, baterias (Nulli, 2009). Supercapacitores (Zhou, 2009) e nano pigmentos cerâmicos (Cavalcante, 2009).

## **2.4 Métodos de preparação dos catalisadores**

### **2.4.1 Solvotérmico**

O processo solvotérmico pode ser descrito através da reação de decomposição de precursores na presença de um solvente em um sistema a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente. O principal interesse da reação no processo solvotérmico é a melhoria da reatividade química e, em tal caso, a natureza dos reagentes e as propriedades físico-químicas do solvente são importantes.

Durante os últimos 20 anos, o processo solvotérmico têm sido desenvolvido em diferentes áreas de investigação, tais como: - síntese de novos compostos (incluindo, em particular sistemas híbridos), - preparação



de nanocristalitos bem definidos com tamanho e morfologia, - deposição de filmes finos, - sinterização em leve temperatura. Em particular, as reações solvotérmico envolvem nitretos quer para preparar novas composições ou forma funcional (Monocristais, nanopartículas).

## 2.4.2 Precipitação

A formação do precipitado em uma fase líquida homogênea pode ocorrer devido uma transformação física (mudança de temperatura ou de solvente por evaporação), mas na maioria das vezes é determinado por processos químicos (adição de bases ou ácidos). Em quase todos os casos, a formação de uma nova fase sólida em um meio líquido é resultado de dois processos que ocorrem simultaneamente ou sequencial:

(1) nucleação, ou seja, formação das partículas elementares da nova fase que são estáveis sob a precipitação e

(2) o crescimento ou a aglomeração de partículas (Marcilly, 1984).

Marcilly (1984), salientou a importância da supersaturação, entre outros fatores tais como pH, temperatura, natureza dos reagentes, presença de impurezas, e método de precipitação para a determinação da morfologia, a textura e estrutura dos precipitados. Por exemplo, sob condições de alta supersaturação, a taxa de nucleação das partículas sólidas é muito superior à taxa de crescimento do cristal e conduz a formação de numerosas, mas partículas pequenas.

Obter alta supersaturação é uma tarefa difícil na prática, devido à natural evolução do sistema na direção de uma diminuição da supersaturação por nucleação das partículas sólidas e de consumo de reagentes. Altos níveis de supersaturação só podem ser obtidos por um curto espaço de tempo e dentro de limitados volumes de solução.

O mais comum dos catalisadores derivados de precipitação são aluminas. Devido à sua importância industrial, na preparação de aluminas o controle da porosidade e da superfície continuam a ser o foco de um grande número de investigações.

Estudos sobre a preparação de alumina na ausência de aditivos mostrou que o tamanho dos poros e a distribuição na superfície são determinados principalmente pelas condições de precipitação e envelhecimento.

Lavagem e secagem verificou-se que têm pouca influência sobre a textura de precipitados a partir de amostras de amônia e nitrato de alumínio, mas contribuíram para o alargamento dos poros quando NaOH foi utilizado em precipitação (Marcilly, 1984).

### **2.4.3 Impregnação**

A preparação dos precursores dissolvidos em solução aquosa geralmente é realizada através do método de impregnação. Este termo denota um processo através do qual um determinado volume de solução contendo o precursor do elemento ativo do catalisador é colocado em contato com o sólido. Se o volume da solução, quer seja igual ou inferior ao volume de poros do suporte, a técnica é remetido como impregnação úmida (Tsai et al., 1982).

O suporte poderá ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho. A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou várias, porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser insolubilizado por calcinação. A técnica da impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal objeção produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para superfície. A fim de se evitar parcialmente este fenômeno, a secagem deve ser feita a baixa temperatura (60-80 °C) (Ciola, 1981).

No entanto, na ausência de fortes interações, o processo de secagem normalmente resulta em graves redistribuições das espécies impregnadas. Na técnica de impregnação úmida, um excesso de solução é utilizado.

Após um certo tempo, o sólido é separado da solução, e excesso de solvente é removido pelo processo de secagem (Neimar, 1981).

#### 2.4.4 Método deposição-precipitação

Este é um método simples e rápido, no qual as soluções de partida são os sais de nitratos que possuem alta solubilidade e são precipitados com uréia. Assim a uréia vagarosamente se decompõe, formando amônia em suspensão, causando uma co-precipitação preferencial de hidróxidos dentro dos poros do suporte.

Quando acompanhado de adsorção, este método pode fornecer um disperso e homogêneo precursor ativo (Chen et al. , 1991).

### 2.5 Catalisadores

No processo de reforma a vapor do etanol, a maioria dos catalisadores testados são metálicos. Entretanto, estes metais sozinhos nem sempre são significativamente ativos na produção de hidrogênio, sugerindo assim a adição de materiais apropriados, usados como suporte, para melhorar seu desempenho (Haryanto et al., 2005). O suporte contribui para maior dispersão do catalisador através da interação metal-suporte, fazendo com que a atividade catalítica do mesmo aumente. Os suportes podem, ainda, promover a migração do grupo OH, contribuindo com os catalisadores metálicos na presença de água sob altas temperaturas, facilitando as reações de reforma (Ni et al., 2007).

Os metais de transição como Ni e/ ou Cu ou Co como metal ativo e, também, ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suportes parecem ser indispensáveis na reforma a vapor o etanol (Velu et al., 2005).

Haga et al.(1997), investigaram a reforma do etanol a 400°C em catalisadores suportados de vários metais de transição, concluindo que o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> era o catalisador mais efetivo para a reforma do etanol. A mesma reação foi estudada por meio de um catalisador de cobalto sobre diferentes suportes, como zircônia, MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . O sistema foi também preparado usando diversos precursores do cobalto. Observou-se que, enquanto a atividade para a conversão do etanol era independente dos materiais de

partida, a seletividade para hidrogênio era relacionada ao tamanho do cristalito de cobalto (Haga et al.,1997). Trabalhos complementares mostraram que suportes com propriedades ácidas e baixos teores de cobalto promovem a desidratação do etanol para eteno. Batista et al.,(2003) estudaram a reforma do etanol com catalisadores do tipo  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , com teor de cobalto entre 8 a 18 % em massa, mostrando uma conversão maior que 70% a  $400^\circ\text{C}$ , a qual aumentava com o teor de cobalto. Llorca et al. (2002) , utilizando  $\text{ZnO}$  e  $\text{Co}/\text{ZnO}$  preparado por impregnação de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , mostraram que acetaldeído era o produto inicial da reforma do etanol; o cobalto favorece a reforma do acetaldeído, através da quebra de ligações C-C. A adição de sódio a esses catalisadores reduziu a deposição de carbono . A respeito do mecanismo da reação, Cavallaro et al.(2003), observaram que o acetaldeído, formado pela desidrogenação do etanol, era decarbonilado produzindo  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , enquanto o eteno, produzido pela desidratação, era convertido a metano.

Pode-se observar na Tabela 1, que o aumento do  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar aparentemente, resultou na diminuição superfícies das amostras. No entanto, o tempo de retenção durante o processo solvotérmico revelou pouco efeito sobre superfícies das amostras. A diminuição da superfície áreas de amostras com o aumento da  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar pode ser atribuído a aglomeração de grandes quantidades de óxido de cobalto formadas. (Sirirat Rojanapipatkul et al., 2008).

**Tabela 1:** áreas superficiais das amostras obtidas a partir de N<sub>2</sub>

Amostra	Tempo (Hora)	Área (m <sup>2</sup> /g)
0,5Co/Al	1h	139
0,5Co/Al	2h	139
1.0Co/Al	1h	131
1.0Co/Al	2h	137
2.0Co/Al	1h	100
2.0Co/Al	2h	103

Benito et al., (2005), testaram três catalisadores com diferentes fases ativas (Ni, Cu e Co) suportados em Zircônia na reforma a vapor de etanol. O ensaio foi realizado sob razão molar água:etanol de 4,84, gás hourly space velocities (GHSV) de 76.000 h<sup>-1</sup>, temperatura de 700 °C, por 10h. O catalisador com cobre como fase ativa apresentou baixíssima seletividade a hidrogênio quando comparada à do cobalto e à do níquel. A conversão do etanol decresceu com o tempo, indicando instabilidade do catalisador, enquanto os outros dois permaneceram constantes. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, acetaldeído, etileno e acetona estiveram presentes na distribuição de produtos. No início do ensaio, o cobre favoreceu a desidratação do etanol, que conduziu à produção de etileno. Este foi polimerizado facilmente a carbono, conforme a eq. 13 e, por fim, foi depositado na fase ativa, envenenando o catalisador. A presença de subprodutos reduziu a seletividade a H<sub>2</sub>.



Santos et al., (2005), estudaram o efeito do teor metálico de cobalto (4, 10, e 20% em massa) em catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aplicados à reforma a vapor de etanol a 400 °C com razão molar água/etanol de 3:1. A conversão média de etanol em produtos, após 8h de reação, foi de 47,5; 74,3 e 99,2% , para os catalisadores com 4, 10 e 20% de cobalto, respectivamente. Os

autores verificaram que sobre o catalisador com 4% de metal, que foi o de menor recobrimento sobre a superfície, ocorreu a reação de reforma nos sítios metálicos do catalisador e reação de desidratação nos sítios ácidos da alumina e que o aumento do teor de cobalto para 20% levou a um recobrimento praticamente total do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , não mais ocorrendo a reação de desidratação do etanol em seus sítios ácidos. Verificaram também, que este catalisador promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água. Este comportamento foi indicado pelo baixo teor de CO presente nos efluentes e, conseqüentemente, pela maior produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . De acordo com os autores, após 6 h de reação, devido à deposição de carbono, a reação de metanação ocorreu juntamente à reação de reforma a vapor do etanol e que o aumento do teor mássico de cobalto no catalisador acarretou em maior deposição de carbono em sua superfície.

**Tabela 2.** Deposição de coque sobre os catalisadores de cobalto após 8 h de reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C com  $W/F = 0,16 \text{ g.s/cm}^3$

Catalisador	Deposição de coque (%m/m h <sup>-1</sup> )
Co(4)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,1
Co(10)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,6
Co(20)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0

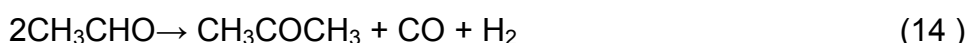
Haga et al., (1997), foram os primeiros a estudar a reforma a vapor de etanol. Prepararam catalisadores metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  via impregnação usando soluções aquosas de Ti, Zr, Cr, Mn, Fé, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt, e Rh, e avaliaram a atividade e seletividade desses metais na reforma a vapor do etanol (água/etanol=4), à pressão atmosférica e temperatura de 400 °C. Os resultados mostraram que os catalisadores de Co, Fé, Ni, Cu, Ru, Pt e Rh, produzem hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, eteno, e acetaldeído, enquanto que, sobre os demais catalisadores, a reação de reforma de etanol não ocorreu. Os autores observaram um aumento do

valor da conversão de etanol em produtos com o aumento da temperatura de reação, chegando a 100% em 673K. Eles concluíram que a atividade do cobalto para transformação do etanol é independente do material de partida, entretanto a seletividade para formação de  $H_2$  mostrou-se dependente do sal de origem do cobalto. Para temperaturas menores que 673K, o acetaldeído apresentou-se como produto principal, sugerindo que a reação de reforma a vapor do etanol sobre cobalto tem como produto intermediário o formaldeído que, na seqüência, reage com água resultando em hidrogênio e dióxido de carbono. Em temperaturas acima de 673 K a formação de dióxido de carbono aumentou, enquanto que o monóxido de carbono decresceram, indicando uma aceleração de reforma a vapor ou da reação de deslocamento gás-água.

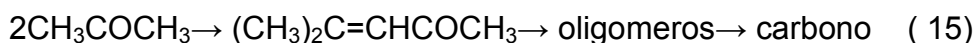
Kaddouri e Mazzochia (2004) estudaram condições de síntese de catalisadores de  $Co/SiO_2$  e  $Co/Al_2O_3$  com 8% de metal para reação de reforma a vapor de etanol. Os catalisadores foram preparados pelos métodos da impregnação, método sol-gel e a combinação dos dois métodos. Através dos testes catalíticos observou-se que a natureza do suporte afeta fortemente a distribuição dos produtos nos catalisadores preparados por impregnação. Com  $Al_2O_3$ , alta seletividade para  $H_2$  e Produtos oxigenados (líquidos) foi detectada. Com  $SiO_2$ , ao contrário, não se verifica a formação de produtos oxigenados, mas a formação de  $H_2$  é menor e a formação de CO e  $CH_4$  permanecem altas. Para catalisadores  $Co/SiO_2$ , o método de preparação combinado impregnação/sol-gel foi superior aos métodos sol-gel e impregnação, mostrando melhor desempenho na produção de  $H_2$  acompanhada de pequena formação de  $CH_4$ . Os autores observaram também o desempenho dos catalisadores  $Co/Al_2O_3$  preparados pelos métodos impregnação, impregnação/sol-gel e verificaram que o catalisador obtido pelo método impregnação/sol-gel não produz CO e, apesar da alta seletividade para eteno, esse catalisador se mostrou promissor para a reação de reforma a vapor de etanol.

Zhang et al. (2006), estudaram catalisadores de Co, Ir e Ni suportados em  $CeO_2$  preparados pelo método de deposição-precipitação para reforma a vapor de etanol com respeito á atividade do metal e a estabilidade catalítica. Os ensaios catalíticos foram realizados nas temperaturas de 300°C a 700°C com razão  $H_2O/etanol$  3/1. Os autores observaram que a conversão de etanol

aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, e a completa conversão de etanol em CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> foi atingida a 450 °C sobre os catalisadores Ir/CeO<sub>2</sub> e Ni/CeO<sub>2</sub>, enquanto que para o catalisador Co/CeO<sub>2</sub> um aumento de temperatura, para 500°C foi necessário para converter o etanol e outros produtos intermediários, como acetaldeído e acetona em produtos com um carbono. A acetona observada nesse ensaio possivelmente foi formada a partir da descarbonilação de acetaldeído através da reação 14



A formação de acetona foi acompanhada pela desativação através da formação de carbono:



Sobre o catalisador Co/CeO<sub>2</sub> ocorreu formação de acetona e uma quantidade de CH<sub>4</sub> em baixas temperaturas, o que indica que Co possui baixa capacidade em quebrar a ligação C-C na molécula de etanol comparado ao metal Ni, que se mostrou maior capacidade de quebrar a ligação C-C, apresentando maior quantidade de CO e CH<sub>4</sub>. Assim, os autores concluíram que, em baixas temperaturas, a reação de reforma a vapor do etanol depende fortemente da capacidade do metal em quebrar a ligação C-C.

Sirirat Rojanapipatkul, Bunjerd Jongsomjit (2008), verificaram que o aumento de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em um aumento da atividade sem alterar o produto de seletividade. Esse aumento de seletividade pode ser atribuído ao óxido de cobalto reduzido com o aumento da temperatura. Através do método solvotémico pode perceber o pouco efeito sobre a atividade para as amostras tendo 1% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já sobre o efeito da amostra com o catalisador 0,5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a atividade foi drasticamente reduzida com o aumento do tempo. Provavelmente foi devido a não redução do óxido de cobalto.

Frusteri et al., (2004), estudaram o comportamento de catalisadores de Rh suportados em MgO e compararam com o Pd, Ni e Co também suportados para RVE. Eles observaram que o catalisador de Rh/MgO apresentou atividade, estabilidade, seletividade para H<sub>2</sub> da ordem de 92% e a



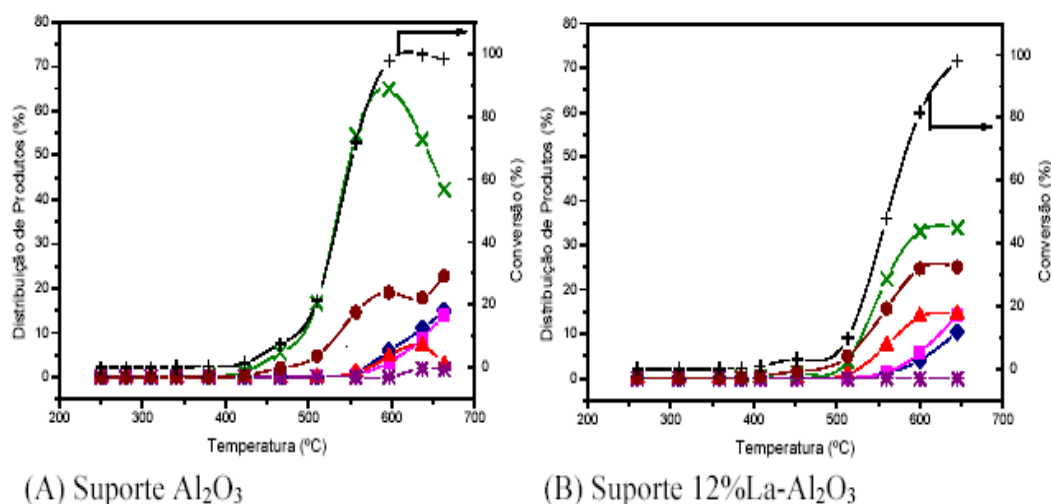
formação de carbono foi drasticamente inibida. Os outros catalisadores foram desativados por sinterização metálica. Ainda, os sítios de Rh foram 2,2; 3,7 e 5,8 mais ativos do que os Pd, Co, Ni, respectivamente.

Cavallaro, et al. (2001), verificaram sobre RVE, a 650 °C com excesso de água, os catalisadores contendo 5% Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou cerca de 4 vezes mais atividade do que os catalisadores com 20% de Co, onde ocorreu deposição de carbono. Eles observaram também que o catalisador 5% Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produziu somente C1.

Alexander et al.,(2001), estudaram as propriedades dos catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e concluíram que uma das causas de sua desativação é o fato das espécies de CoO presentes na superfície octaédrica da alumina, serem oxidadas para Co<sup>+2</sup> na presença de água. Assim, utilizaram os metais Mg<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> como promotores e observaram um aumento no grau de redutibilidade das espécies Co<sup>+2</sup>. Outra observação foi que a presença destes metais provocou aumento no tamanho das partículas metálicas de cobalto.

Cavallero et al., 2003, estudaram um catalisador com 5% Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e verificaram que aumentando a temperatura 550 para 650° C diminuía a seletividade do catalisador para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, enquanto que a seletividade para o CO aumentava. Os autores também mostraram que quando a reforma do etanol é realizada com oxigênio na razão 0,4 mol O<sub>2</sub>/mol EtOH, a conversão de etanol é maior , mas concomitantemente a seletividade para acetaldeído também aumenta.

A Fig 2.0 mostra a atividade dos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na conversão do etanol e distribuição de produto. Observa-se que para temperaturas inferiores a 600°C, o eteno está sendo formado em maior quantidade sobre o suporte que não tem a presença do La (Liberatori, 2004).



**Figura 2:** Atividade dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  na conversão do etanol e distribuição de produto. (♦  $\text{CO}$ , ■  $\text{CH}_4$ , ▲  $\text{CO}_2$ , x ETENO, \* C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL )

Trimm et al.(1997), estudaram a formação de coque e a sua minimização durante as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Segundo eles, a formação de coque nas reações de reforma a vapor resulta principalmente das reações catalíticas e o controle de formação deste coque depende do controle dos intermediários cinéticos da reação. Conforme os autores, mesmo quando a razão vapor/carbono é ajustada na alimentação para favorecer a gaseificação do carbono depositado no catalisador, a cinética do processo pode ser demorada. Em aplicação industrial, a gaseificação é acelerada pelo uso de metal alcalino ou suporte contendo metal alcalino. Materiais a base de magnésio (Rostrup-Nielsen,1975) e potássio (Marino, 2003) são os mais usados, entretanto outros promotores podem ser desenvolvidos.

Alumina, um dos principais suportes na reforma a vapor do metanol, tem sido testada na reforma a vapor do etanol. No entanto, devido à sua natureza ácida, induz a desidratação do etanol, levando à formação de coque. Para melhorar a estabilidade do catalisador suportado no sólido citado, espécies alcalinas são adicionadas, tornando sua acidez parcialmente neutralizada. Os óxidos  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CeO}_2$ , que possuem caráter básico, adicionados a alumina poderiam inibir significativamente a desidratação de

etanol, reduzindo, assim, a formação de coque e fazendo com que sejam considerados apropriados para reforma a vapor do etanol (Ni et al.,2007).

Comas et al. (2004), estudaram a reação de reforma a vapor de etanol sobre catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 35% de metal em massa. Os autores estudaram a influência da temperatura entre 300°C e 500°C na conversão dos reagentes e na seletividade dos produtos. Eles observaram que o etanol foi completamente convertido sobre toda a faixa de temperatura estudada, enquanto que a conversão da água aumentou com a temperatura. Os autores estudaram também o efeito da razão água/etanol na reação e observaram que, para qualquer quantidade de água introduzida inicialmente, a conversão do etanol foi completa e não foram detectados produtos intermediários como eteno e acetaldeído. Além disso, eles perceberam que a seletividade para H<sub>2</sub> aumentou com o aumento da razão água/etanol. Os autores verificaram também que o aumento da razão água/etanol de 1 para 3,3 levou a um decréscimo na formação de carbono sendo que acima da razão molar 3,3 a formação de carbono permaneceu constante. O aumento da razão molar água/etanol de 3,3 para 6 levou a uma ligeira diminuição na seletividade para CH<sub>4</sub>, e a seletividade para H<sub>2</sub> melhorou muito. Isso quer dizer que as razões molares maiores que 3,3 promoveram a reforma a vapor do metano.

### **3 – OBJETIVO**

Este trabalho teve por objetivo :

Preparar suportes e catalisadores através de diferentes métodos para investigar o desempenho de catalisadores de cobalto suportados em óxido de alumínio, bem como estudar a influência de seus teores na reação de reforma a vapor do etanol, visando aumentar a estabilidade e seletividade, diminuindo a deposição de carbono sobre os catalisadores.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Reagentes Utilizados

Isopropóxido de alumínio $[(CH_3)_2CHO]Al$	(Aesar)
Carbonato de amônio $(NH_4)_2CO_3$	(Synth)
Nitrato de Cobalto Hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	(Ecibra)
Nitrato de alumínio nonahidratado	(Carlo Erba)
Álcool Etílico – Etanol $C_2H_5OH$ (95,2%)	(J. T. Baker)
Uréia $CH_4N_2O$	(Synth)
Poli(etilenoglicol)	(Merck)
1-Butanol	(Merck)
Ar Sintético	(AGA)
Hélio	(AGA)
Nitrogênio	(AGA)
Metano	(AGA)
Hidrogênio	(AGA)
Mistura $H_2/N_2$	(AGA)
Mistura $O_2/N_2$	(AGA)

## **4.2 – Preparação dos catalisadores**

### **4.2.1 – Preparação do suporte alumina pelo método solvotérmico (S).**

Para a síntese do suporte de referência,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solvotérmico, 28 mL de 1-butanol foram adicionados à 15g solução de isopropóxi-alumínio, em seguida a solução foi transferida para uma autoclave de 50mL. A mistura foi submetida a 210°C, em uma estufa, com rampa de aquecimento 10°C/minuto, por 5h. Após resfriar à temperatura ambiente a solução foi filtrada a vácuo a fim de separar o sólido precipitado da solução com sucessivas lavagens com acetona . O sólido foi transferido para uma forma de vidro (17 x 28 cm ) e levado para uma estufa à 60°C durante 24h e em seguida deixado exposto ao ar e à temperatura ambiente por 24h, para remoção do solvente. A amostra foi calcinada em uma temperatura de 600°C , aquecendo-se a 10°C/min, sob a vazão de fluxo de 80 mL/minuto de ar sintético até atingir a temperatura desejada, permanecendo-se nela por 2h.

O processo completo de obtenção do suporte alumina pelo método solvotérmico está esquematizado na Figura 3

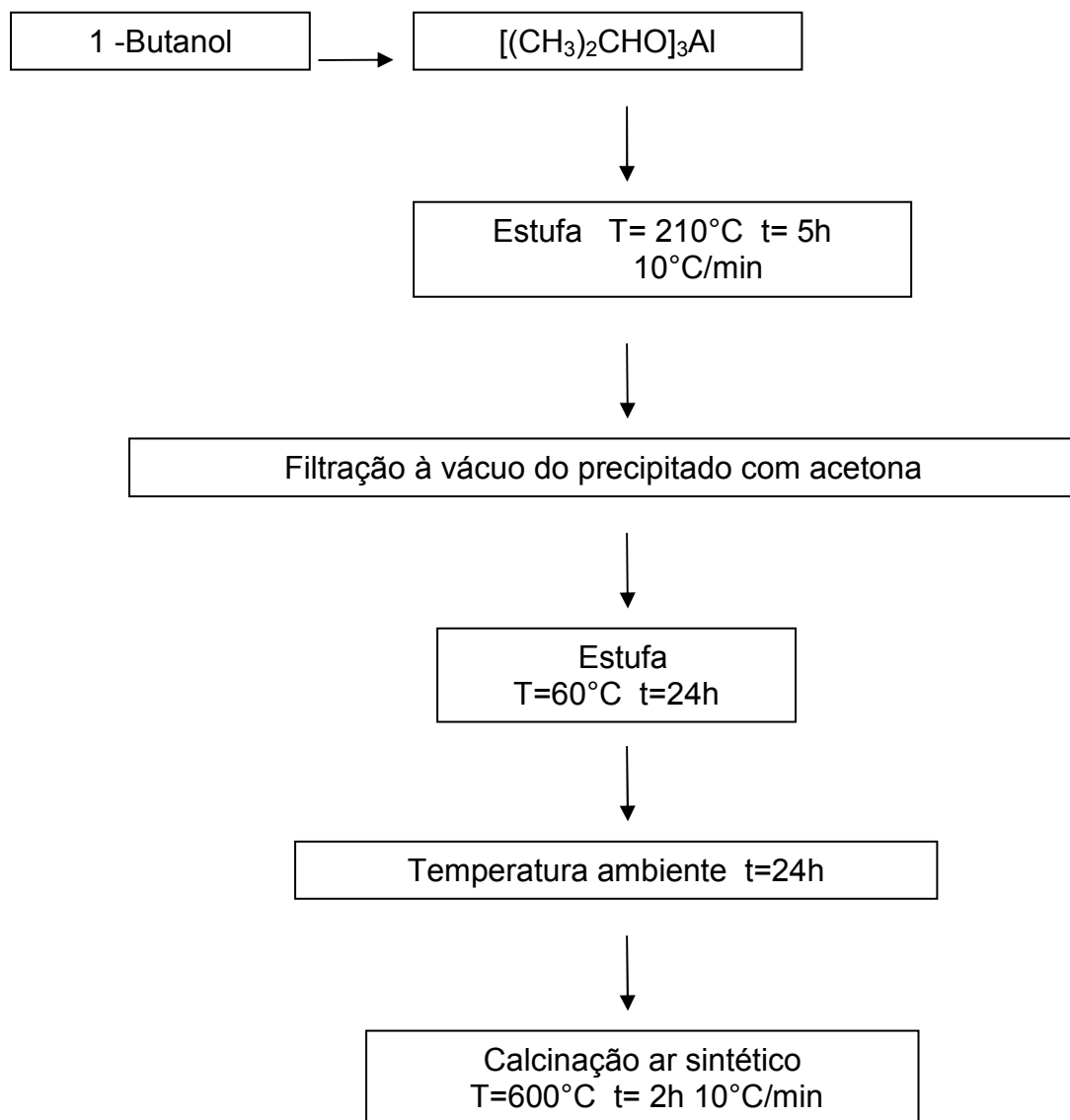


Figura 3: Fluxograma de preparação do suporte pelo método solvotérmico

#### **4.2.2 – Preparação do suporte alumina pelo método de precipitação (P).**

Dissolveu 0,9g do polietilenoglicol, em 100mL da solução aquosa de nitrato de alumínio 0,6M. Foram adicionados lentamente na solução sob agitação à uma temperatura de 70°C, 200 mL de carbonato de amônio 0,6M. O pH da mistura aumentou para 7. A mistura foi envelhecida em 70°C por 6h. A solução foi filtrada à vácuo a fim de separar o sólido precipitado da solução com sucessivas lavagens com água destilada morna. O sólido foi transferido para uma forma de vidro (17 x 28 ), e secado à temperatura ambiente por 24h. Em seguida foi levado para uma estufa à 80° C por 6h. A amostra foi calcinada primeiramente em nitrogênio à uma temperatura de 330° C, aquecendo-se a 3°C/minuto, sobre a vazão de fluxo de 80 mL/minuto por 3h, em seguida foi calcinada em ar sintético à temperatura de 550° C , aquecendo-se a 3°C/minuto, sobre a vazão de fluxo de 80 mL/minuto por 2h.

O processo completo de obtenção do suporte alumina pelo método precipitação está esquematizado na Figura 4



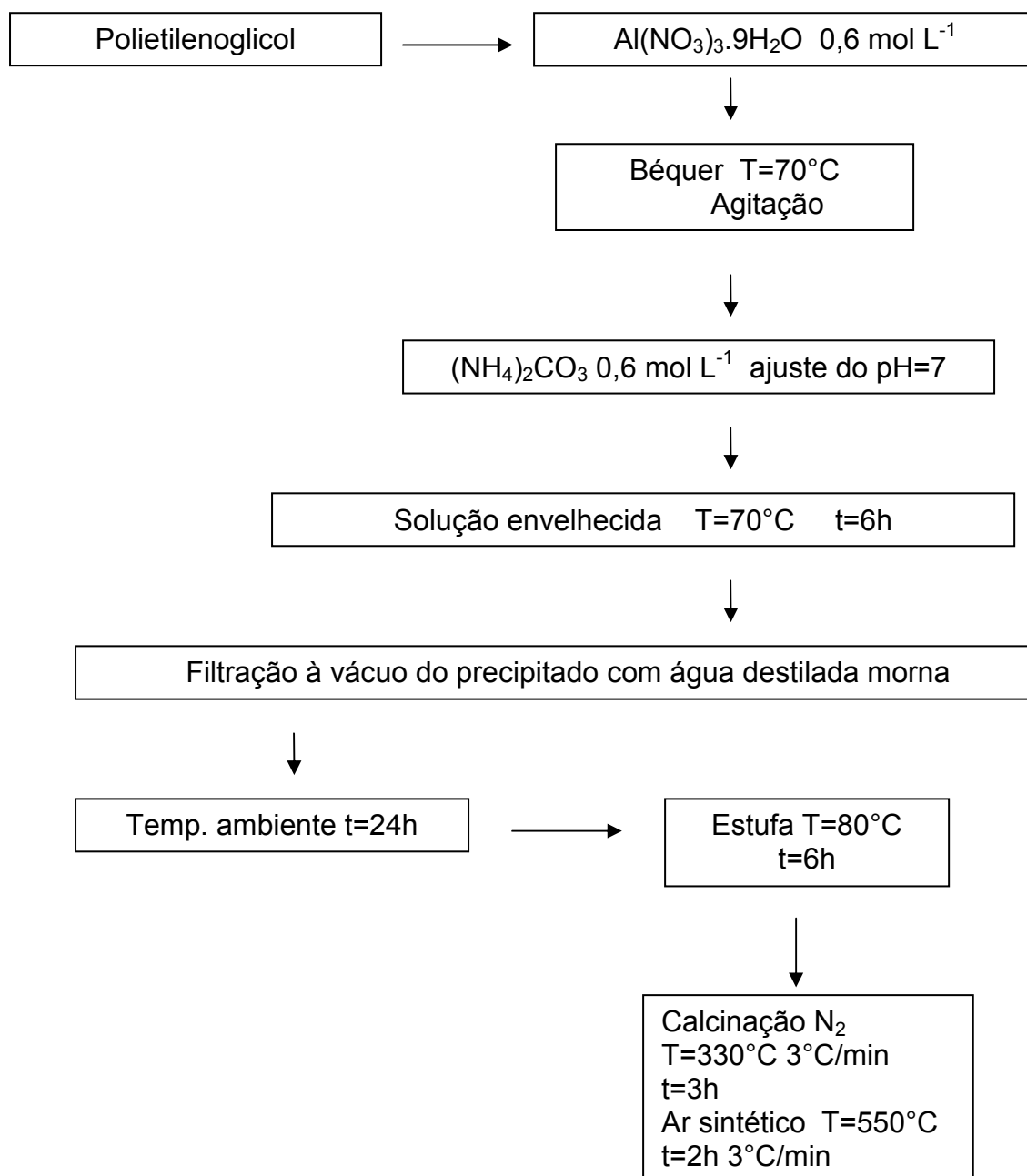


Figura 4: Fluxograma de preparação do suporte alumina pelo método precipitação

---

#### **4.2.3- Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método de impregnação (I).**

A quantidade mássica de cobalto metálico utilizado foi de 8% e 15%. Para isso preparou-se uma solução com quantidade necessária do sal precursor do metal,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . O metal foi impregnado no suporte através de rotoevaporador de baixa pressão, mantido a  $70^\circ\text{C}$  até remoção do solvente. A secagem do precursor foi feita em estufa, à baixa temperatura,  $60^\circ\text{C}$ , por 24h. Para eliminar o excesso de solvente utilizado. Em seguida calcinou à  $600^\circ\text{C}$  por 2h sob fluxo de ar sintético de 80 mL/minuto e uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

O processo completo de obtenção de catalisadores de cobalto pelo método de impregnação está esquematizado na Figura 5.

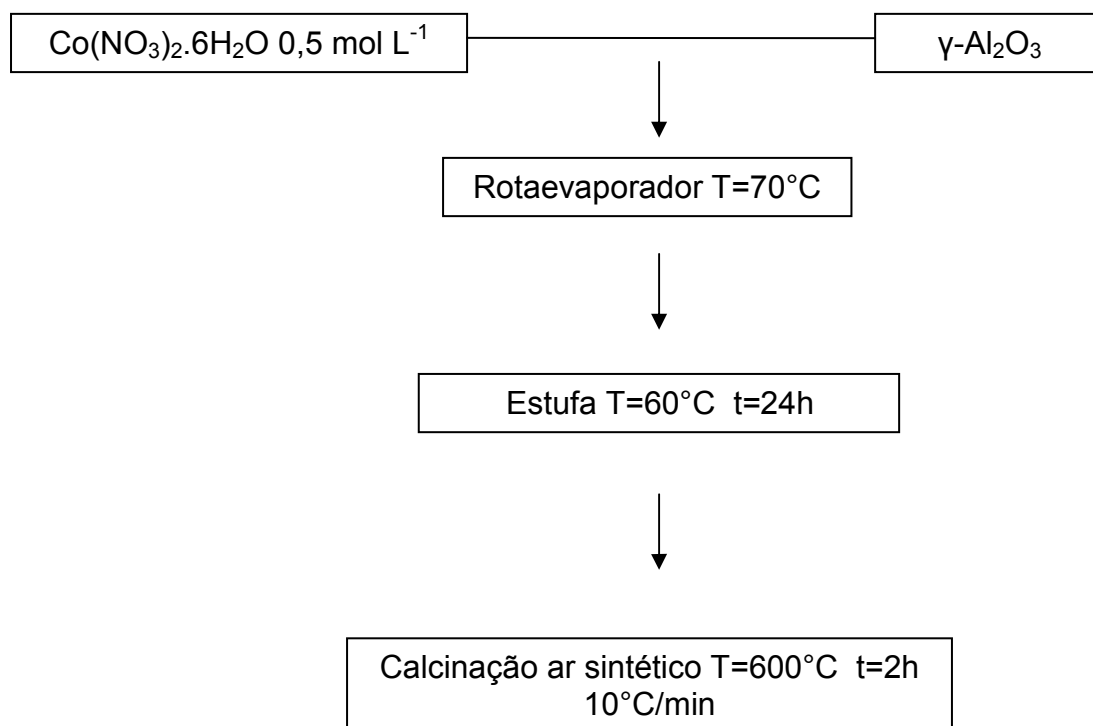


Figura 5: Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método impregnação

---

#### **4.2.4 - Obtenção de catalisadores de cobalto pelo método de deposição-precipitação (DP).**

A quantidade mássica de cobalto metálico utilizada foi de 8% e 15%. Para isso utilizou-se uma solução com quantidade necessária do sal precursor do metal, com proporção  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :uréia de 1:3. O metal e a solução de uréia foram colocados no rotaevaporador juntamente com o suporte, mantido à temperatura de 70°C até a remoção do solvente. A secagem do precursor foi feita em estufa, à baixa temperatura, 60°C, por 24 h. Para eliminar o excesso do solvente utilizado. Em seguida calcinou à 600°C por 2 h sob o fluxo de ar sintético de 80 mL/minuto e uma rampa de aquecimento de 10°C/minuto.

O processo completo de obtenção de catalisadores de cobalto pelo método de deposição-precipitação está esquematizado na Figura 6.

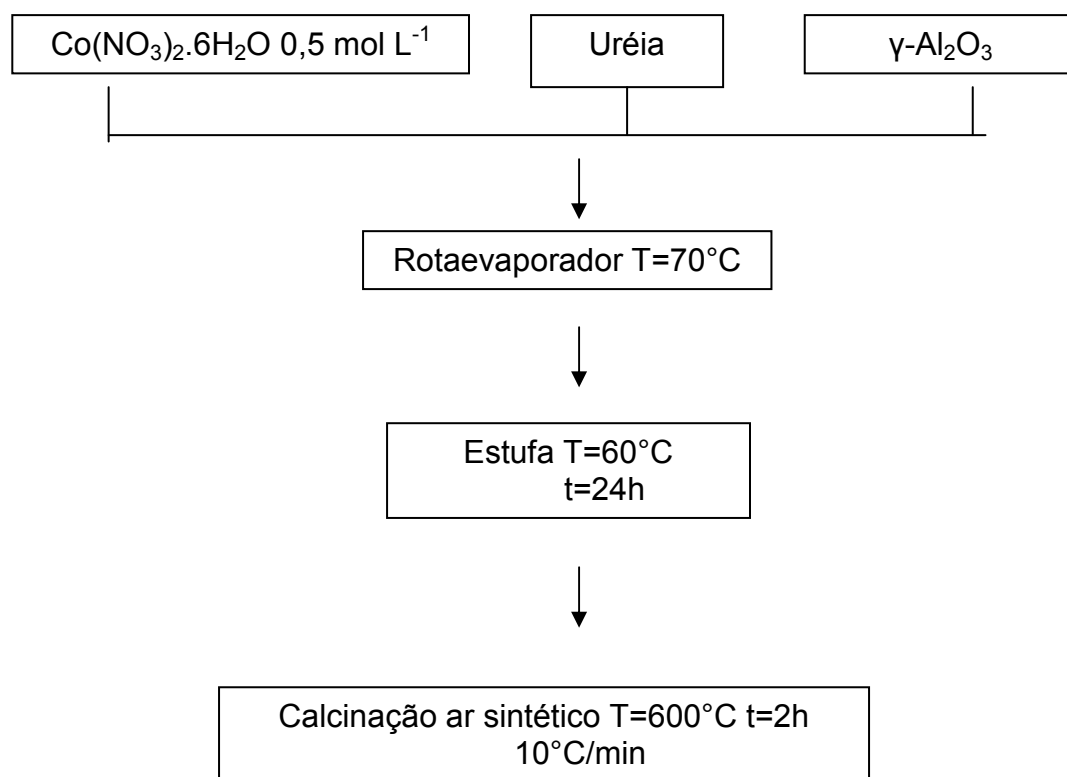


Figura 6: Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método deposição-precipitação

### 4.3 – Caracterização dos Catalisadores

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: Difração de Raios X (DRX), Área Específica BET, Redução a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>), Oxidação a Temperatura Programada (TPO) e Espectroscopia Dispersiva de Raio-X (EDX), que permitiram qualificar e quantificar as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

#### 4.3.1 – Difração de Raios X

As análises de difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex com varredura de 5° a 80°, a 2°/min, utilizando radiação CuK- $\alpha$ , com filtro de níquel. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com a base de dados do JCPDS – International Center of Diffraction Data, 2001.

O tamanho de partícula foi calculado de acordo com a equação (4.1) proposta por Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.1)$$

Onde:

$D$  = diâmetro da partícula

$\theta$  = ângulo de Bragg considerado

$\beta$  = largura a meia altura do pico considerado

$K$  = 0,94 (considerando a partícula como uma esfera)

$\lambda$  = 0,15 nm

### 4.3.2 – Determinação de área superficial específica – Método de B. E. T.

As áreas específicas dos catalisadores foram calculadas pelo método BET. Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

O método de BET foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na determinação do volume de hidrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de dados experimentais, determinar o volume de N<sub>2</sub> ( $V_m$ ) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (equação 4.2).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (4.2)$$

Na equação de BET:

$P$  = é a pressão de operação;

$V$  = volume de N<sub>2</sub> adsorvido à pressão parcial  $\frac{P}{P_o}$ ;

$P_o$  = pressão de saturação do N<sub>2</sub> líquido;

$C$  = uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

$V_m$  = é o volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador.

Através do valor de  $V_m$ , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície, através da equação:

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{V_m} \quad (4.3)$$

Onde:  $n$  é o número de moléculas adsorvidas;

$N_A$  é o número de avogadro;

$V_m$  é o volume molar do gás nas condições de medida do volume (CNTP).

Assim, conhecendo-se a área ocupada por cada molécula (no caso do nitrogênio,  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  a  $-195^\circ\text{C}$ ), calcula-se a área superficial específica do catalisador.

#### 4.3.3 – Oxidação a Temperatura Programada – (TPO)

A análise de oxidação a temperatura programada (TPO) é um método dinâmico, e associado à variação da massa da amostra, enquanto a mesma é submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva obtida mostra a variação de massa *versus* temperatura, obtendo-se informações da estabilidade térmica, composição inicial da amostra, de compostos intermediários e composição de resíduos, desde que a amostra gere produtos voláteis, oriundos de mudanças químicas ou físicas (Cavalheiro, 1995).

As análises de TPO foram realizadas, após os testes catalíticos (reforma a vapor), para quantificar a formação de carbono no catalisador. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, em ambiente oxidante, e aquecimento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000^\circ\text{C}$ .



#### 4.3.4 – Redução à temperatura programada com hidrogênio – TPR-H<sub>2</sub>

As análises de redução à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) permitem determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução de diferentes espécies. Pode-se verificar a redução e possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

As medidas de TPR foram efetuadas no equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

Utilizou-se 30 mg para cada catalisador, vazão igual a 30 mL/min de uma mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e rampa de aquecimento igual a 10°C/min, até 1000°C.

O cálculo do grau de redução foi realizado a partir das áreas sob as curvas de TPR, com o auxílio de curva de calibração obtida pela redução de CuO a Cu<sup>0</sup>. Considerou-se a estequiometria da redução dada pela equação (4.4).



Com esses dados e através do cálculo da área total calculada para o catalisador de cobalto, calculou-se a quantidade de hidrogênio consumido na redução, através da relação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (4.5)$$

Sendo que:

N<sub>H<sub>2</sub></sub> = quantidade de H<sub>2</sub> (mols) consumida para a redução

A<sub>T</sub> = área total obtida

A<sub>R</sub> = área total obtida na redução do padrão de CuO

n = número de mols de H<sub>2</sub> consumido na redução de CuO

Depois do cálculo do consumo de H<sub>2</sub> para a redução, foi realizado o cálculo do grau de redução através dos resultados de EDX.

Para obter as áreas dos picos de TPR, foram feitas as deconvoluções das curvas e o programa utilizado foi o Origin 7.5.

#### **4.3.5- Espectroscopia dispersiva de raio-X (EDX)**

Essa análise permite a obtenção de informações superficiais, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte.

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E), energia essa que é relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios-X ( $\nu$ ), pela relação  $E=h.\nu$ , sendo h a constante de Planck (Cienfuegos, 2000).

Pastilhas de todos os catalisadores obtidas por prensagem foram coladas em porta-amostras com fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, a borda de cada pastilha foi envolvida com tinta prata e esta foi recoberta com carbono em uma metalizadora Battec MCS 010, para a redução da carga estática.

As análises de EDX foram realizadas em um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

#### 4.4 – Ensaios Catalíticos

Todos os ensaios catalíticos foram realizados na mesma montagem experimental, esquematizada na Figura 7. Os ensaios foram executados com alimentação de mistura líquida de água e etanol, razão molar água:etanol 3:1, e nitrogênio como gás de arraste, já que a vazão de alimentação é considerada muito baixa. A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais). E a do líquido (fluxo total 2,0 mL/h) obtido com o auxílio de uma bomba dosadora.

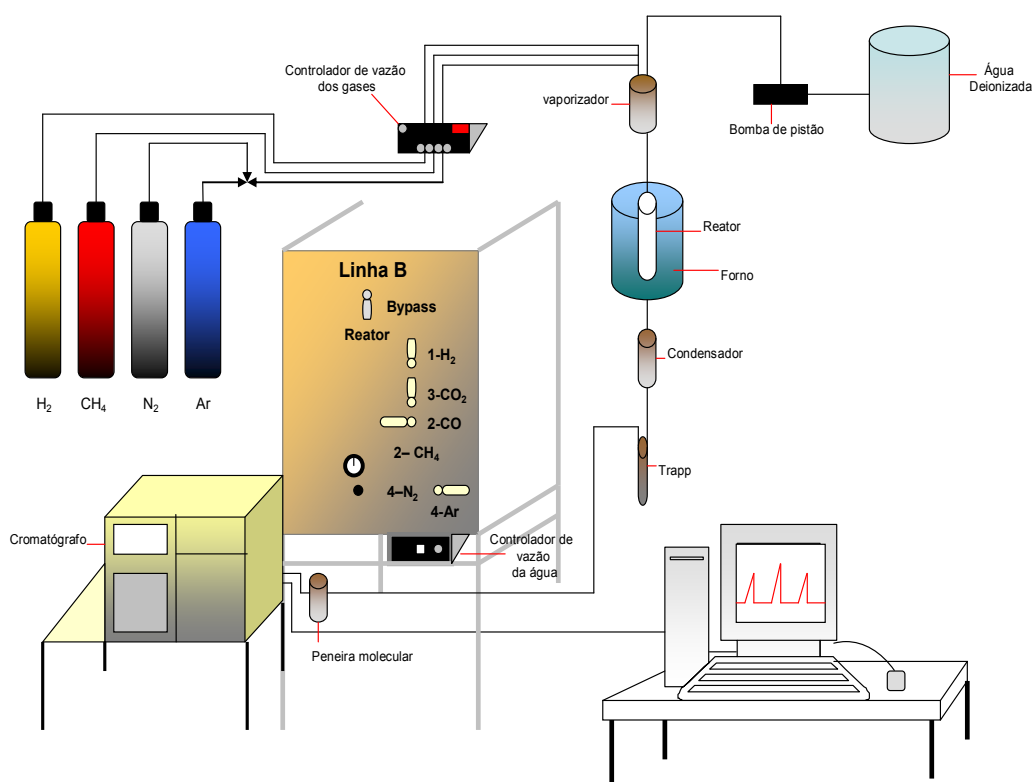


Figura 7: Fluxograma da linha de reação.

Os ensaios catalíticos foram realizados variando-se a temperatura em 450 e 600°C.

Na reforma a vapor as reações foram feitas em um reator de quartzo. O reator era montado da seguinte forma: posicionava-se lã de quartzo no centro do reator. Sobre a lã depositava-se 150 mg de cada amostra de catalisador. O esquema de montagem do reator está na Figura 8.

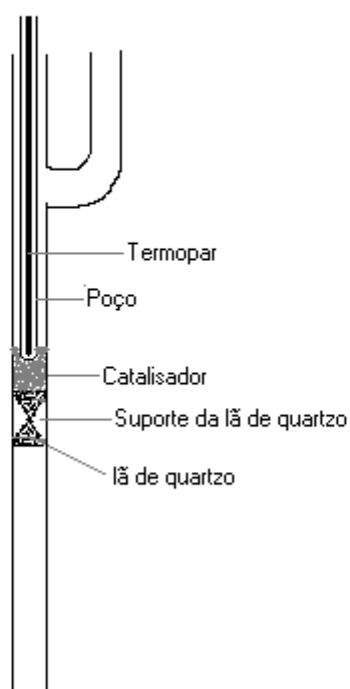


Figura 8: esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos

O catalisador era reduzido em fluxo de 30 mL/min de hidrogênio sob aquecimento a 10°C/min até o patamar de 650°C, no qual permanecia por 2h.

Os ensaios reacionais foram realizados em pressões próximas à ambiente. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia gasosa em cromatógrafo Varian 3800, após separação da água por condensação. Realizava-se também adsorção dos gases após a condensação, a fim de retirar a umidade restante, em filtro de peneira molecular.

#### 4.4.1 – Análise dos efluentes

Análise dos efluentes da reação foi realizada em duas etapas :

Para os efluentes gasosos, utilizou-se o método da cromatografia gasosa, realizado em um cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, operando simultaneamente ao sistema de reação.

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados, onde os mesmos eram adsorvidos e separados pelas colunas empacotadas, através de duas peneiras moleculares, 13X para retenção do CO, H<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub>, e, da PORAPAK-N para retenção do CO<sub>2</sub> e eteno. Os efluentes eram encaminhados aos dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 ml/min, e outro, usando o nitrogênio como gás de arraste , a 25 ml/min. Foi utilizado um software para calcular as áreas referentes a cada gás no cromatograma. ( Lima, 2006).

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste (Detector 1): Hélio;
- Gás de arraste (Detector 2): Nitrogênio;
- Vazão dos gases de arraste: 25 mL/min;
- Temperatura das colunas: 45°C;
- Temperatura dos injetores: 140°C;
- Temperatura dos detectores: 150°C;
- Temperatura dos filamentos dos detectores: 250°C.

Os efluentes líquidos, contendo os reagentes não convertidos e os produtos obtidos, foram condensados num trap e posteriormente analisados em cromatógrafo CG modelo 35, utilizando detector de condutividade térmica, com hélio como gás de arraste. Os líquidos a serem analisados eram injetados no cromatógrafo utilizando uma microsseringa HAMILTON 10 $\mu$ L. Os líquidos vaporizados eram adsorvidos e separados pelas colunas empacotadas através de uma peneira molecular, SE 30-20% DIATOMITA 35/60 mesh para retenção dos compostos orgânicos.

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste: Hélio;
- Vazão do gás de arraste: 30 mL/min;
- Temperatura das colunas: 120 °C
- Temperatura do detector (TCD): 176 °C
- Temperatura do vaporizador: 150 °C

#### 4.4.2 – Tratamento de Dados: Cálculos da Conversão, Seletividade e Rendimentos

A conversão do etanol foi calculada a partir da equação 4.6:

$$\chi = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{eq. 4.6}$$

Onde:

$n_{\text{total}}$  = número de mol de etanol alimentado

$n_{\text{residual}}$  = número de mol de etanol não reagido

Utilizando o método do padrão externo, foi determinada a composição dos gases do efluente. Hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno foram mensurados.

O rendimento para os produtos gasosos foi determinada considerando a razão entre mols de produtos formado e os mols de etanol convertido (Equação 4.7).

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{mol produzido}}{\text{mol etanol convertido}} \quad \text{eq. 4.7}$$

A determinação do número de mols de cada produto líquido formado, foi através da técnica de cromatografia gasosa. Utilizando-se padrões externos, foram preparadas várias soluções de concentração conhecida para obter as curvas analíticas para cada um dos produtos do efluente líquido, dentre eles, o etanol, éter etílico, acetaldeído, acetona, acetato de etila e ácido acético.

---

Com base na curva analítica, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L<sup>-1</sup>, multiplicando esta concentração pelo volume de líquidos condensado, e dividindo pelo tempo de reação, determinou-se o número de mols de cada produto líquido na unidade de tempo. O cálculo de rendimento em produtos líquidos em mol de produto por mol de etanol convertido está apresentado na equação 4.8

$$\text{Rendimento } i = \frac{\text{mol produto líquido}}{\text{mol etanol convertido}} \quad \text{eq. 4.8}$$



## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Caracterização dos Catalisadores

Neste trabalho, os catalisadores foram denominados de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3:** Denominação dos catalisadores

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal Co</b>	<b>Método de preparação do suporte</b>	<b>Método de adição do Co</b>
8Co/Al S-I	8%	Solvotérmico (S)	Impregnação (I)
15Co/Al S-I	15%	Solvotérmico (S)	Impregnação (I)
8Co/Al S-DP	8%	Solvotérmico (S)	Deposição-precipitação (DP)
15Co/Al S-DP	15%	Solvotérmico (S)	Deposição-precipitação (DP)
8Co/Al P-I	8%	Precipitação (P)	Impregnação (I)
15Co/Al P-I	15%	Precipitação (P)	Impregnação (I)
8Co/Al P-DP	8%	Precipitação (P)	Deposição-precipitação (DP)
15Co/Al P-DP	15%	Precipitação (P)	Deposição-precipitação (DP)

### 5.1.1 – Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

Com as análises de EDX, foi obtida uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nos catalisadores estudados. Estas foram realizadas em três pontos distintos de cada amostra, correspondendo à porcentagem de cada elemento. Os valores foram calculados a partir da média percentual dos elementos identificados pelo EDX. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, verifica-se que o teor de metal obtido em todas as amostras foi muito próximo dos valores nominais.

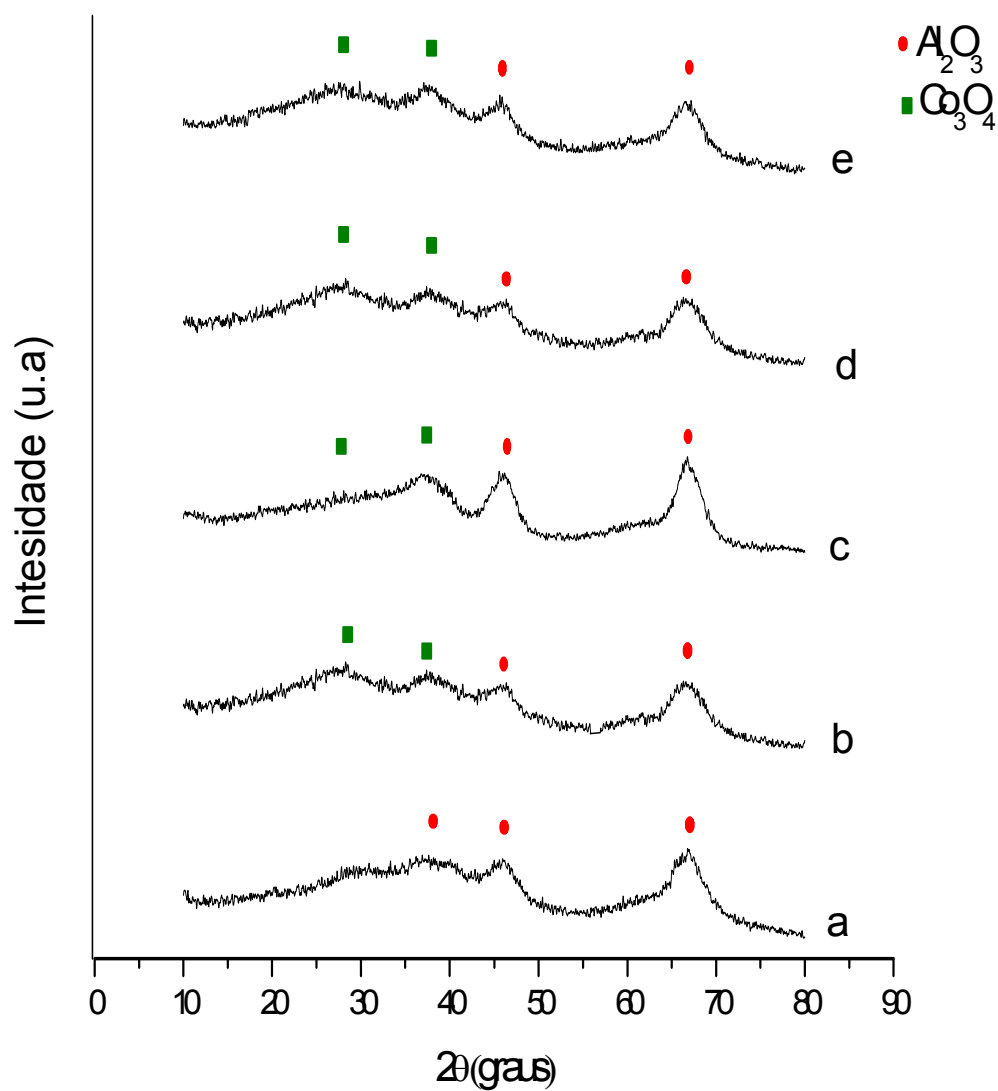
**Tabela 4:** Média percentual dos elementos dos catalisadores estudados obtidos por EDX.

<b>Catalisador</b>	<b>Co (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>
8Co/Al S-I	9,16	0,16
15Co/Al S-I	13,57	1,48
8Co/Al S-DP	6,37	0,66
15Co/Al S-DP	12,10	0,29
8Co/Al P-I	7,12	0,26
15Co/Al P-I	13,15	1,44
8Co/Al P-DP	6,79	0,30
15Co/Al P-DP	11,73	1,78

### 5.1.2 – Difração de raios-X (DRX)

A Figura 9 mostra os resultados das análises de difração de raios-X obtidos com as amostras cujos suportes foram preparados pelo método solvotérmico. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados da literatura e do JCPDS (2001).

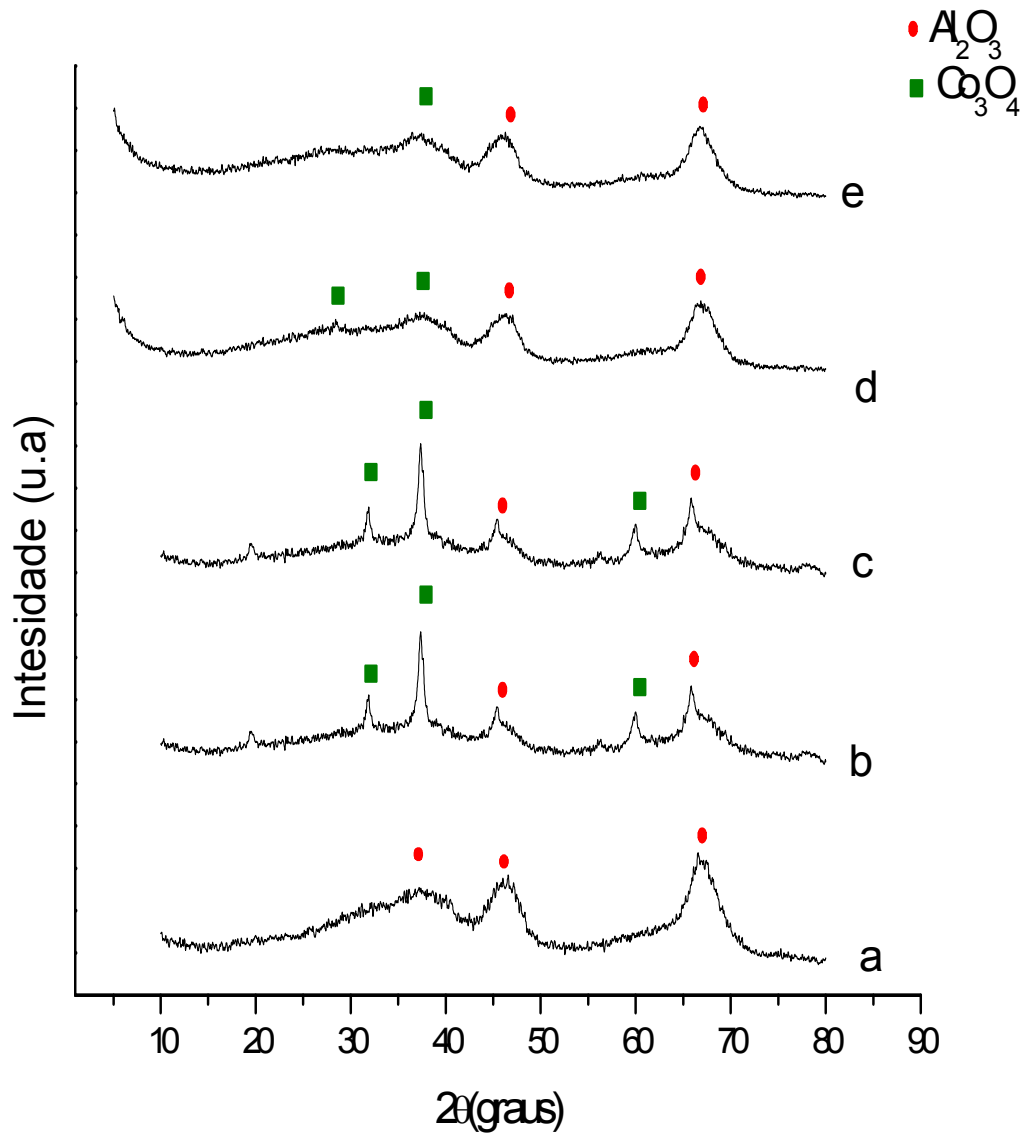
Na Fig. 9a verifica-se a presença de picos de difração característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $2\theta = 37,01^\circ, 46,91^\circ; 67,94^\circ$ . O pico de maior intensidade ocorre em  $67,94^\circ$ . A Fig. 9b, relativa à amostra 8Co/Al S-I, apresenta picos de difração em  $2\theta = 27^\circ$  e  $37^\circ$ , indicando a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os picos em  $46,91^\circ$  e  $67,94^\circ$  são característicos do suporte. É possível observar na Fig. 9c a presença de uma banda de baixa intensidade em  $2\theta = 27^\circ$ , referente a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Já as Figuras 9d e 9e apresentam características semelhantes, com dois picos referentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em  $2\theta = 27^\circ$  e  $37^\circ$ . Observa-se também que não houve alteração significativa dos picos de difração característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os difratogramas apresentados indicam estruturas com baixa cristalinidade, sugerindo a existência de partículas bastante pequenas e uma alta dispersão do metal sobre o suporte.



**Figura 9:** Difratomogramas de Raios-X. (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 8Co/Al S-I, (c) 15Co/Al S-I, (d) 8Co/Al S-DP, (e) 15Co/Al S-DP.

A Figura 10 mostra os difratogramas das amostras suportadas em aluminas preparadas por precipitação. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados da literatura e do JCPDS (2001).

Verifica-se a presença de picos de difração característicos da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na Fig.10a, em  $2\theta = 37,01^\circ$ ;  $46,91^\circ$  e  $67,94^\circ$ . O pico de maior intensidade ocorre em  $67,94^\circ$ . Nas figuras 10b e 10c observam-se picos de difração em  $2\theta = 31^\circ$ ;  $37^\circ$  e  $61^\circ$ , indicando a formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . As figuras 10d e 10e apresentam picos de difração semelhantes em  $2\theta = 37^\circ$ , podendo ser atribuídos à formação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Observa-se também que os difratogramas apresentam picos baixos e alargados, indicando a existência de uma estrutura com baixa cristalinidade. Isto sugere a formação de pequenas partículas e uma alta dispersão do metal no suporte.



**Figura 10:** Difratoogramas de Raios-X. (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 8Co/Al P-I, (c) 15Co/Al P-I, (d) 8Co/Al P-DP, (e) 15 Co/Al P-DP.

### 5.1.3 – Área Superficial Específica (B. E. T.)

Os resultados das análises realizadas para determinação das áreas específicas são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Estes mostram que o suporte  $\gamma$ -alumina preparado pelo método precipitação apresenta área superficial menor quando comparado ao preparado pelo método solvotérmico. Deve-se ressaltar, no entanto, que ambos os valores podem ser considerados altos quando confrontados com valores médios obtidos na literatura.

A análise dos resultados da área superficial mostra que, ao impregnar os óxidos sobre o suporte, ocorreu um decréscimo na área superficial do catalisador. Este decréscimo deve-se ao método de introdução do Co, como no caso da amostra com 15Co/Al S-I em relação a 15Co/Al S-DP, ocasionando uma diminuição da área de aproximadamente 45%, ao recobrimento dos poros da alumina pelo óxido de cobalto e à baixa área específica desses óxidos de cobalto, resultando assim em diminuição da área superficial do conjunto catalisador/suporte.

Tabela 5: Áreas específicas para os catalisadores.

<b>Amostras</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)</b>
Al S	337,7
8Co/Al S-I	278,1
15Co/Al S-I	278,3
8Co/Al S-DP	227,3
15Co/Al S-DP	207,9

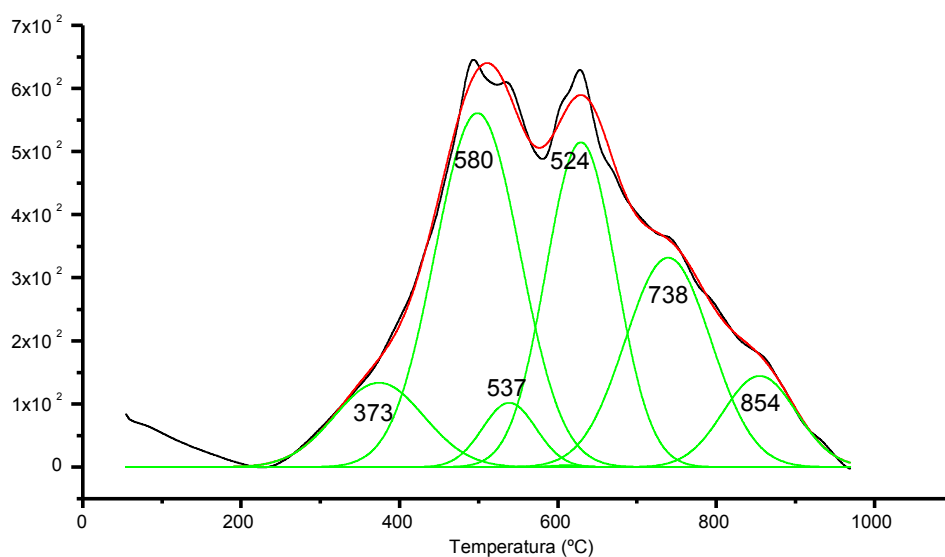
Tabela 6: Áreas específicas para os catalisadores

<b>Amostras</b>	<b>A<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)</b>
Al P	271,2
8Co/Al P-I	200,9
15Co/Al P-I	155,9
8Co/Al P-DP	172,1
15Co/Al P-DP	182,6

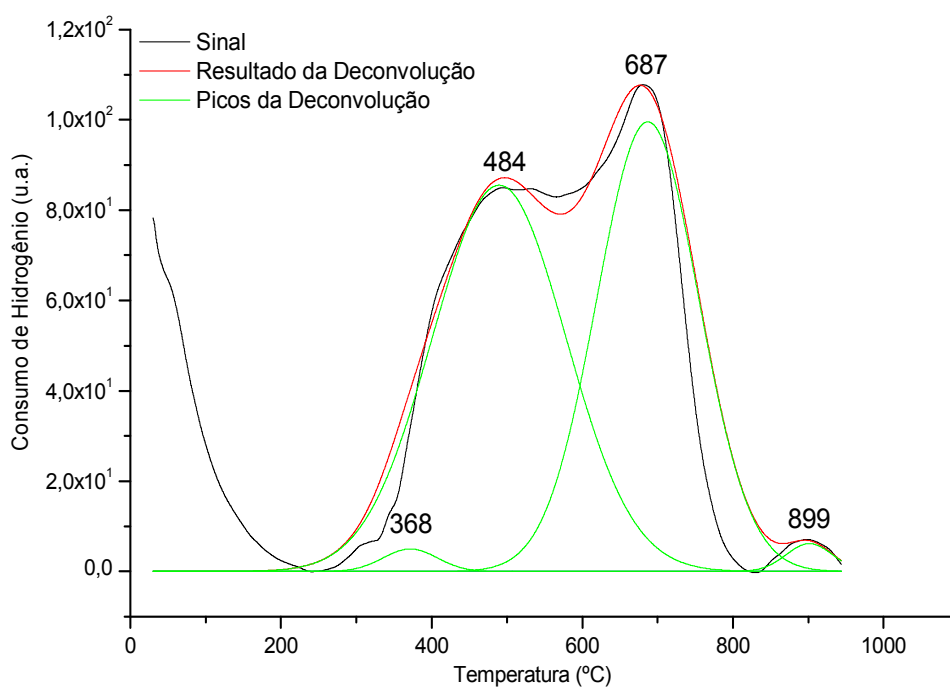


#### **5.1.4 – Redução a Temperatura Programada (TPR)**

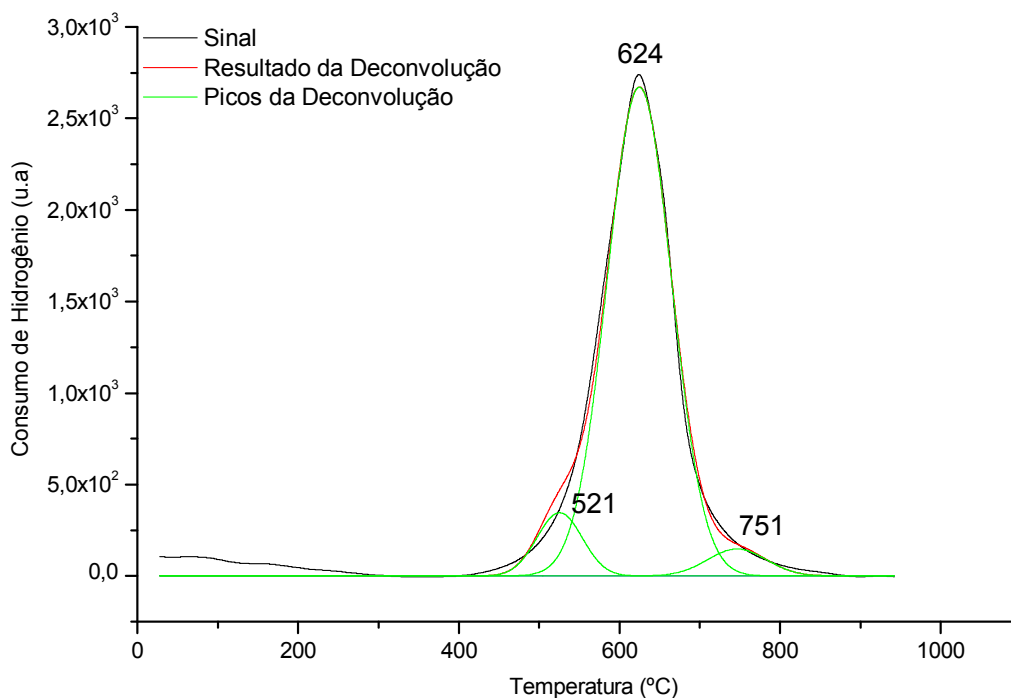
As Figuras 11 a 18 apresentam os perfis de TPR dos catalisadores estudados neste trabalho. As linhas pretas representam os resultados experimentais, as verdes mostram as curvas referentes à redução de cada fase presente, obtidas por deconvolução matemática da curva experimental, e as vermelhas, que se ajustam bem às pretas, representam a soma das curvas verdes e mostram que o processo de deconvolução foi bem sucedido.



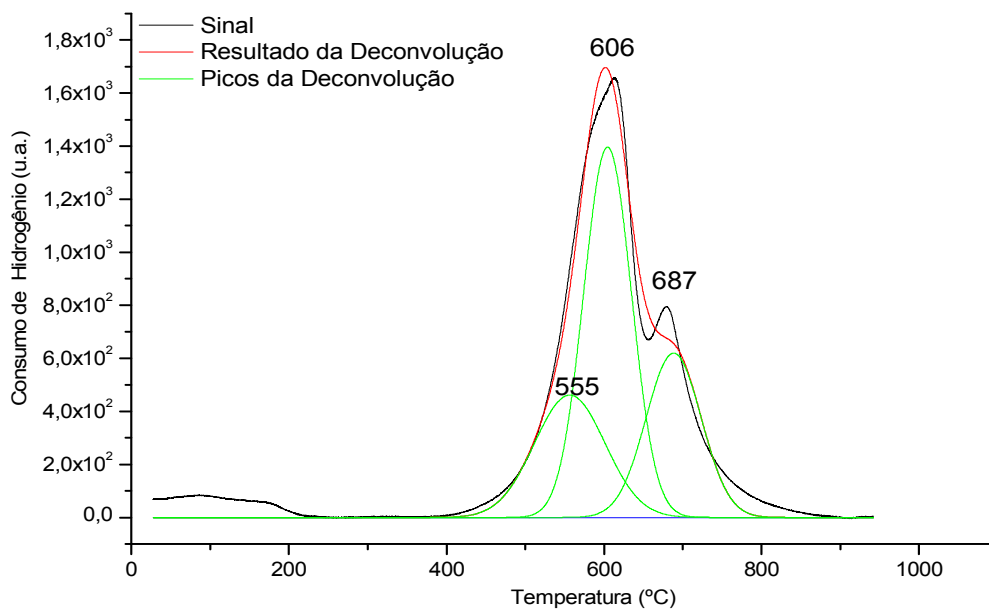
**Figura 11:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 8Co/Al S-I



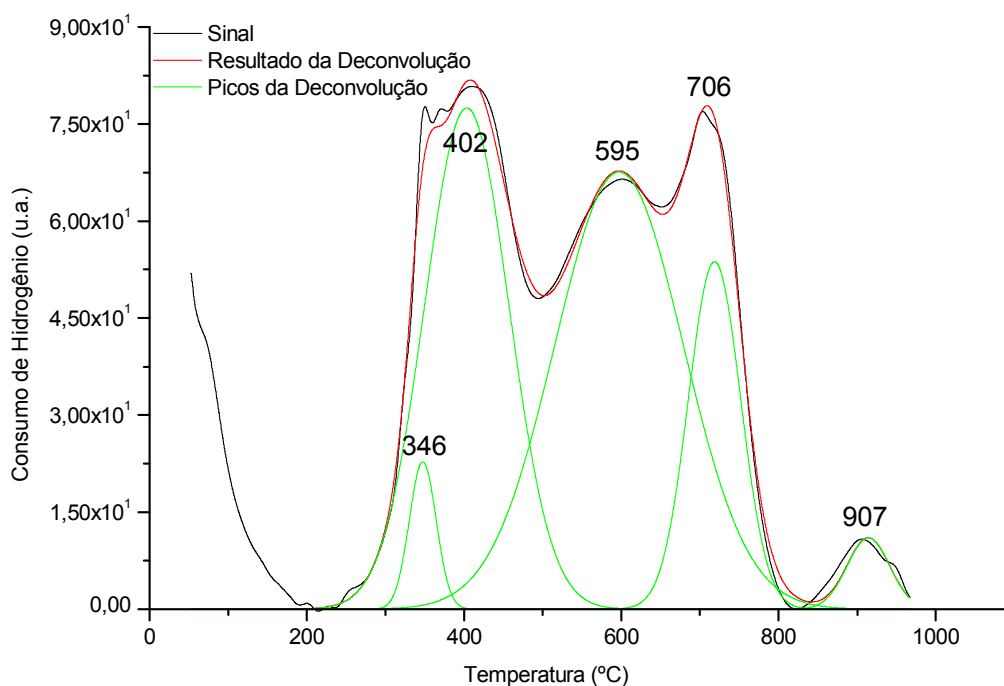
**Figura 12:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 15Co/Al S-I



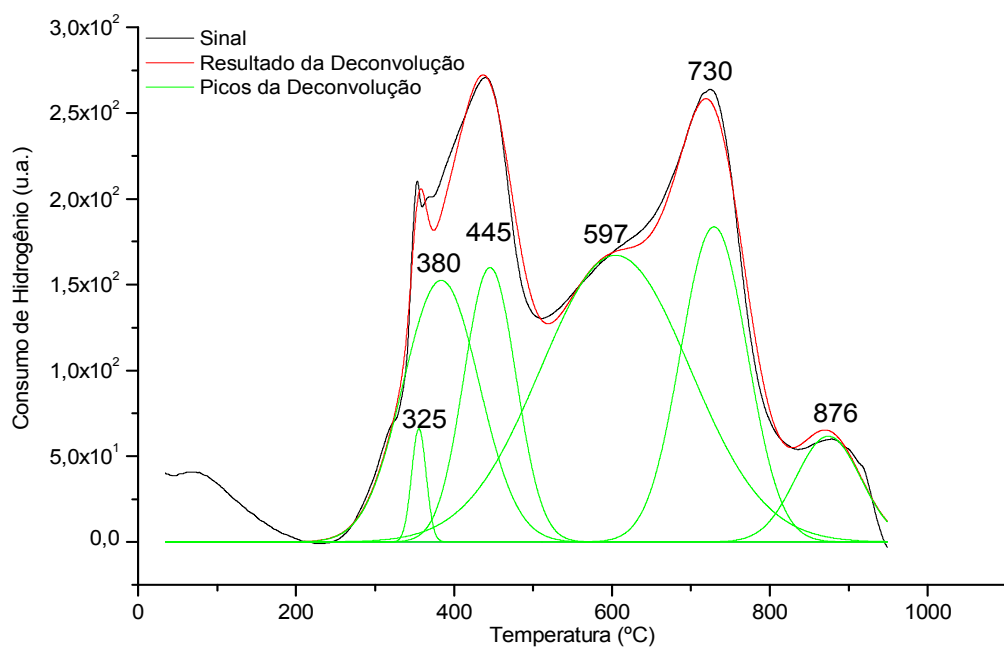
**Figura 13:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 8Co/Al S-DP



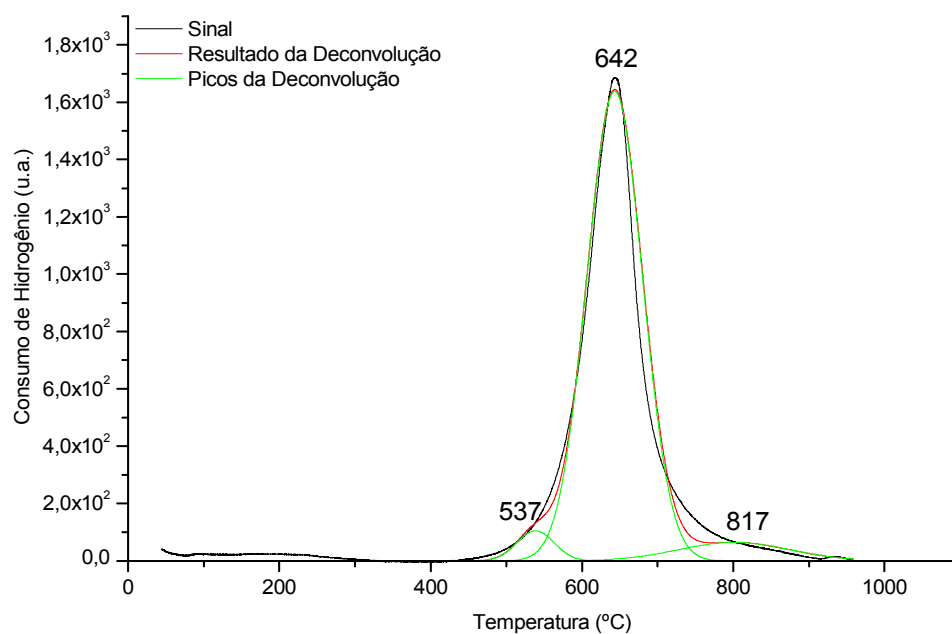
**Figura 14:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 15Co/Al S-DP



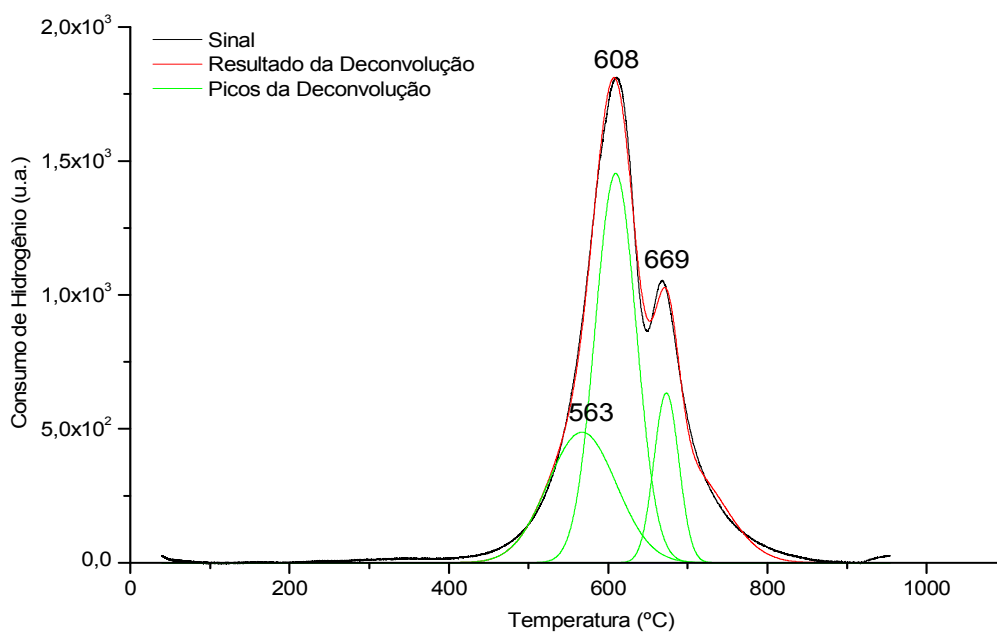
**Figura 15:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 8Co/Al P-I



**Figura 16:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 15Co/Al P-I



**Figura 17:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 8Co/Al P-DP



**Figura 18:** Redução a Temperatura Programada da Amostra 15Co/Al P-DP

Nas Figuras 11 a 18 de acordo com Xiong et al (2005), os picos formados abaixo de 400°C correspondem à redução direta da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$ , enquanto os picos formados no intervalo de temperaturas de 500°C a 700°C, de acordo com Meng et al (1997), podem ser atribuídos à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso. Alguns autores sugerem que estes picos são resultantes da redução, em dois passos, de partículas relativamente grandes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{Co}^0$ , via  $\text{CoO}$  ( Jongsomjit et al 2001). Outros autores atribuem esses picos à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ , embora uma fração desses picos possa corresponder à redução de espécies  $\text{CoO}$ , presentes no “ bulk”, a  $\text{Co}^0$ . Já os picos formados acima de 700°C correspondem à redução de uma fase mista  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  (aluminato não estequiométrico). Parte do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se decompõe em  $\text{CoO}$  e íons  $\text{Co}^{+2}$  que se difundem no retículo do suporte para formar uma fase aluminato de cobalto do tipo espinélico superficial. Wang et al. (2006) afirmam que os íons  $\text{Al}^{+3}$  polarizam a ligação  $\text{Co-O}$ , que é pouco covalente, aumentando a carga efetiva dos íons  $\text{Co}$  e, conseqüentemente, a energia reticular, resultando num aumento na temperatura de redução do óxido. Os picos em temperatura acima de 800°C (Xiong et al 2005), correspondem à redução de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

De acordo com as Figuras 11 e 12, as amostras 8Co/Al S-I e 15Co/Al S-I apresentam dois picos preponderantes em faixas de temperaturas de 484°C e 687°C. Isso ocorre devido à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso.

Nas Figuras 13 e 14 as amostras 8Co/Al S-DP e 15Co/Al S-DP apresentam somente um pico preponderante em faixas de temperaturas mais altas, a 624°C e 606°C, respectivamente. Alguns autores sugerem a redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso.

Na Figura 15 a amostra 8Co/Al P-I apresenta dois picos preponderantes, em faixas de temperaturas baixas e altas. O pico em 402°C corresponde à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso e aquele em 706°C corresponde à redução de uma fase  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  (aluminato não estequiométrico).

Na Figura 16, a amostra 15Co/Al P-I apresenta dois picos preponderantes em faixas de temperaturas baixas e altas: em 445°C devido à

redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso e em  $730^\circ\text{C}$ , correspondente à redução de uma fase  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  (aluminato não estequiométrico).

De acordo com as Figuras 17 e 18 as amostras 8Co/Al P-DP e 15Co/Al P-DP apresentam somente um pico preponderante, em temperaturas altas, a  $642^\circ\text{C}$  e  $608^\circ\text{C}$ , respectivamente, correspondentes à redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente disperso.

Observa-se que amostras impregnadas sempre resultaram em maior número de picos, indicando uma maior distribuição de fases e interações com o suporte com pouca homogeneidade, comportamento diverso do observado com amostras preparadas pelo método de deposição-precipitação.

Estes resultados, juntamente com os de DRX obtidos com amostras impregnadas, confirmam a presença da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que é uma mistura de óxidos de cobalto,  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Por outro lado, os DRX das amostras preparadas por deposição-precipitação, que no TPR apresentam somente um pico preponderante, não mostram sinais bem definidos que ajudem a identificar as fases presentes.

Para o cálculo do grau de redução foi utilizada uma amostra-padrão constituída de  $\text{CuO}$  de alta pureza, não suportado. Sabe-se que este óxido irá reduzir-se completamente no processo de TPR, com estequiometria conhecida e deste modo pode-se estabelecer relações quantitativas bem definidas entre as áreas sob os picos de redução e as quantidades de hidrogênio consumidas. Os cálculos foram realizados utilizando as composições elementares do cobalto determinadas por EDX. A redução da fase óxido de cobalto parece estar relacionada com a área superficial das amostras, pois se observa que os catalisadores preparados pelo método solvotérmico apresentaram redutibilidades maiores que os catalisadores preparados pelo método de precipitação que, por sua vez, apresentaram áreas superficiais mais baixas.

Tabela 7: Cálculo do grau de redução utilizando CuO como padrão.

<b>Catalisadores</b>	<b>Grau de Redução (%)</b>
<b>8Co/Al S-I</b>	95,48
<b>15Co/Al S-I</b>	39,33
<b>8Co/Al S-DP</b>	99,49
<b>15Co/Al S-DP</b>	50,36
<b>8Co/Al P-I</b>	23,36
<b>15Co/Al P-I</b>	12,32
<b>8Co/Al P-DP</b>	70,88
<b>15Co/Al P-DP</b>	48,78



## **5.2 – Reforma a Vapor do Etanol**

### **5.2.1 - Conversão do Etanol**

A conversão do etanol exprime o quanto os catalisadores são ativos frente a reação analisada. Porém, a atividade de um catalisador não está diretamente relacionada com a seletividade do mesmo. Um catalisador pode ser ativo e seletivo ou, então, apresentar só uma dessas características ou nenhuma delas.

Os resultados dos ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol são apresentados, relacionando-se as condições de operação, como temperatura, métodos de preparação e teores metálicos do cobalto, para verificar os efeitos destas variáveis sobre a formação dos produtos.

A Tabela 8 apresenta os valores de conversão do etanol para as reações de reforma a vapor.

Os valores de conversão foram calculados conforme a Equação 4.6

Tabela 8: Conversão do etanol (%) sobre os catalisadores 8Co/Al e 15Co/Al pelos métodos de preparação S-I, S-DP, P-I e P-DP a 450°C e 600°C

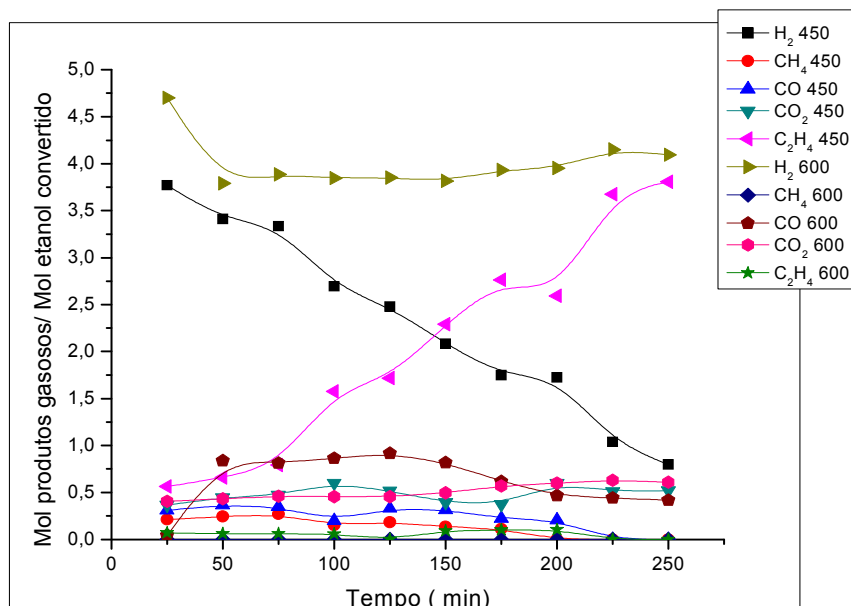
<b>Temperatura de reação (°C )</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Conversão do etanol (%)</b>
450	8Co/Al S-I	100
600	8Co/Al S-I	100
450	15Co/Al S-I	100
600	15Co/Al S-I	100
450	8Co/Al S-DP	100
600	8Co/Al S-DP	100
450	15Co/Al S-DP	100
600	15Co/Al S-DP	100
450	8Co/Al P-I	100
600	8Co/Al P-I	100
450	15Co/Al P-I	100
600	15Co/Al P-I	100
450	8Co/Al P- DP	100
600	8Co/Al P-DP	100
450	15Co/Al P- DP	100
600	15Co/Al P-DP	100

\*Considerando 4h de reação

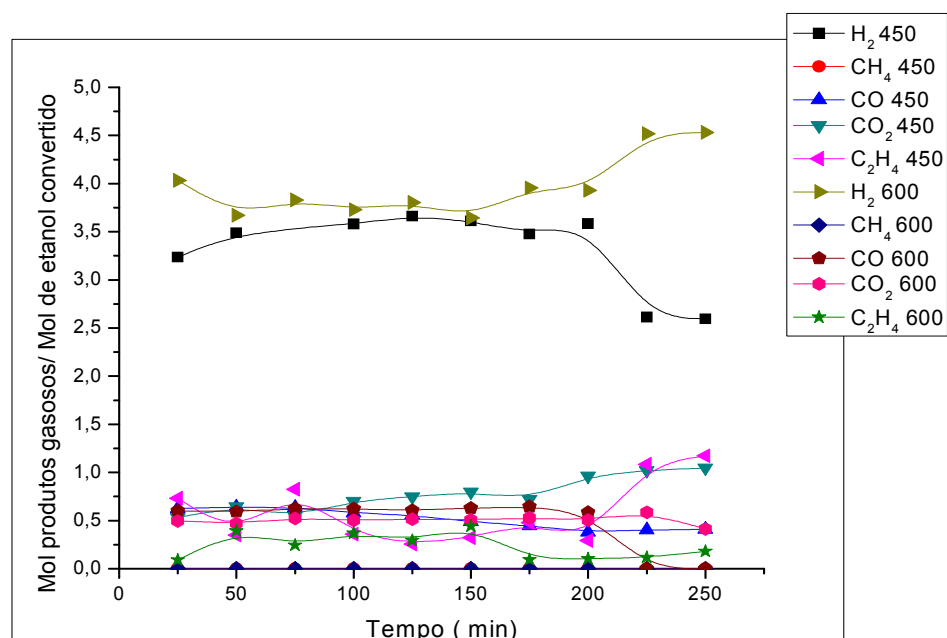
Observa-se que a conversão não sofreu grandes alterações com o aumento da temperatura, os métodos de preparação e nem com os teores metálicos. Os catalisadores mostraram-se bem ativos, com alta conversão de etanol em produtos, porém não significa, a princípio, que estes sejam seletivos para a formação dos produtos desejados. Nas Figuras e Tabelas a seguir serão mostradas o rendimento dos catalisadores para determinados produtos.

### **5.2.2- Ensaio catalítico sobre catalisador Co/Al**

Os resultados de reação com os catalisadores preparados neste trabalho são apresentados nas Figuras 19 a 26 e nas Tabelas 9 a 12. Serão analisadas a influência das variáveis operacionais sobre a formação dos produtos em relação ao etanol convertido (rendimento), calculado pela equação 4.7



**Figura 19:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 8Co/Al S-I, T = 450 °C e 600 °C. Razão água:etanol = 3:1.



**Figura 20:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador 15Co/Al S-I, T = 450 °C e 600 °C. Razão água:etanol = 3:1

Pode-se observar nas reações sobre o catalisador 8Co/Al S-I a 450°C, apresentado na Fig.19, a ocorrência de uma rápida desativação após o início de reação. Essa desativação pode ser atribuída à oxidação dos sítios metálicos de cobalto e à conseqüente formação de depósitos de carbono (Batista et al., 2005). Com a oxidação da fase metálica, esses sítios se tornam inativos e somente os sítios ácidos do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continuam a participar da reação que, no caso do etanol, leva à formação de quantidades indesejáveis de eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) através do processo de desidratação (reação 5). Essa reação é altamente indesejada, pois além da diminuição do rendimento para H<sub>2</sub> favorece também a formação de carbono ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> → polímeros de carbono ) (Vaidya e Rodrigues, 2006).



Com aumento da temperatura há uma desativação menos intensa do catalisador, levando a um aumento do rendimento em H<sub>2</sub> e CO e à diminuição da formação de eteno.

Comparando as reações realizadas a 450°C e 600°C, na Fig.19, observa-se uma diferença no rendimento a CO, sendo que na menor temperatura ocorre menor formação desse gás. Segundo Batista et al. (2004), o cobalto metálico é um catalisador ativo para a reação de deslocamento gás-água (Reação 3).

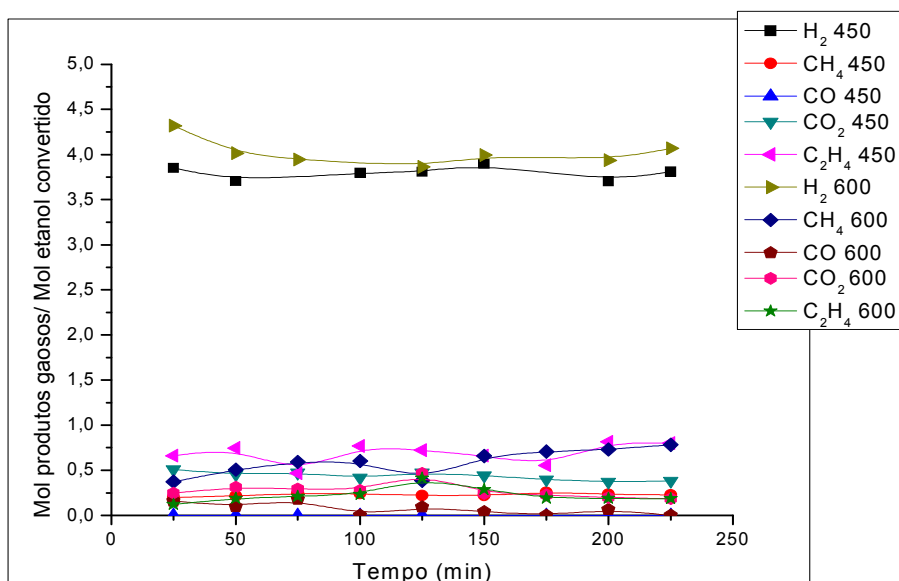


Na reação de deslocamento gás-água, o CO formado durante a reação de reforma a vapor é convertido em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Esta reação é reversível e seu equilíbrio é deslocado para a direita a baixas temperaturas. Já em

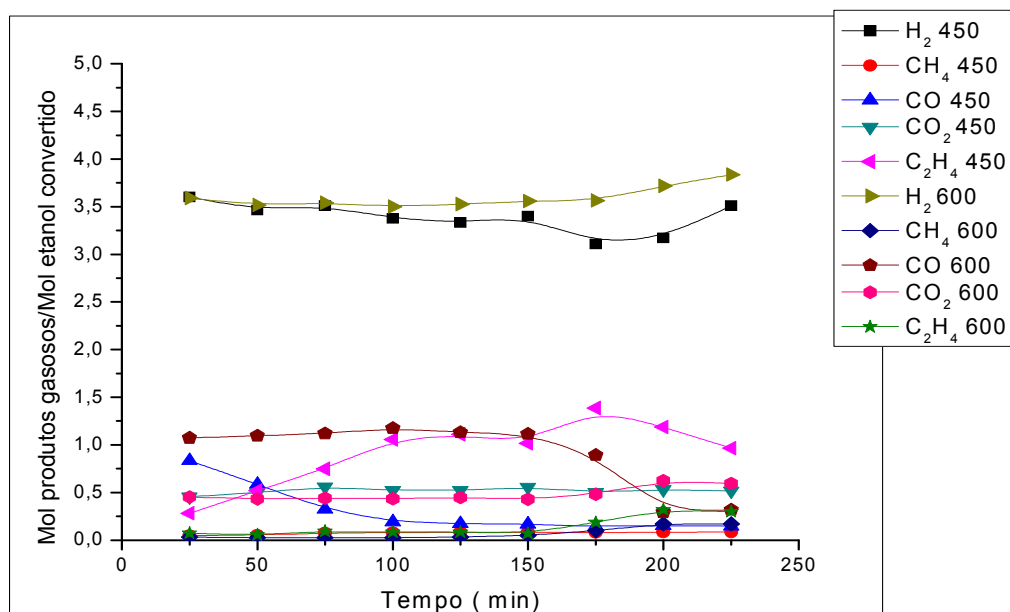
temperaturas mais altas, o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda limitando a conversão de CO a CO<sub>2</sub>. Isso foi observado na reação a 600°C.

Verifica-se na Fig. 20, que com o aumento do teor metálico, o catalisador 15Co/Al S-I a 450°C tornou-se mais estável, mas ainda apresenta atividade para formação de eteno, evidenciando ainda a competição entre a reação de desidratação do etanol em sítios ácidos da alumina e a reforma do etanol sobre os sítios metálicos. Este catalisador apresentou maior rendimento a CO<sub>2</sub> na temperatura de reação mais baixa. Após 3 horas de reação a 450°C, observa-se uma queda no rendimento a H<sub>2</sub>. Neste período, ocorreu aumento no rendimento a eteno, produto da reação de desidratação. Não ocorreu formação de metano a 450°C ou a 600°C. Este catalisador promove combinação das reações de reforma a vapor e deslocamento gás-água (Reação 3), mostrada pela maior produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a 450°C.

O aumento da temperatura favorece a produção de H<sub>2</sub> no catalisador com menor teor metálico, mas ainda há uma alta exposição do suporte, favorecendo a produção de eteno.



**Figura 21:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **8Co/Al S-DP**, **T = 450 °C e 600 °C**. Razão água:etanol = 3:1.



**Figura 22:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **15Co/Al S-DP**, **T = 450°C e 600°C**. Razão água:etanol = 3:1

Verifica-se na Fig. 21 que o catalisador 8Co/Al S-DP apresenta bom rendimento para produção de hidrogênio, gás carbônico e metano, tanto a 450°C quanto a 600°C, durante as 4 horas de reação. Após 3 horas a 600°C, ocorreu um aumento na formação do metano com um decréscimo no rendimento a hidrogênio.

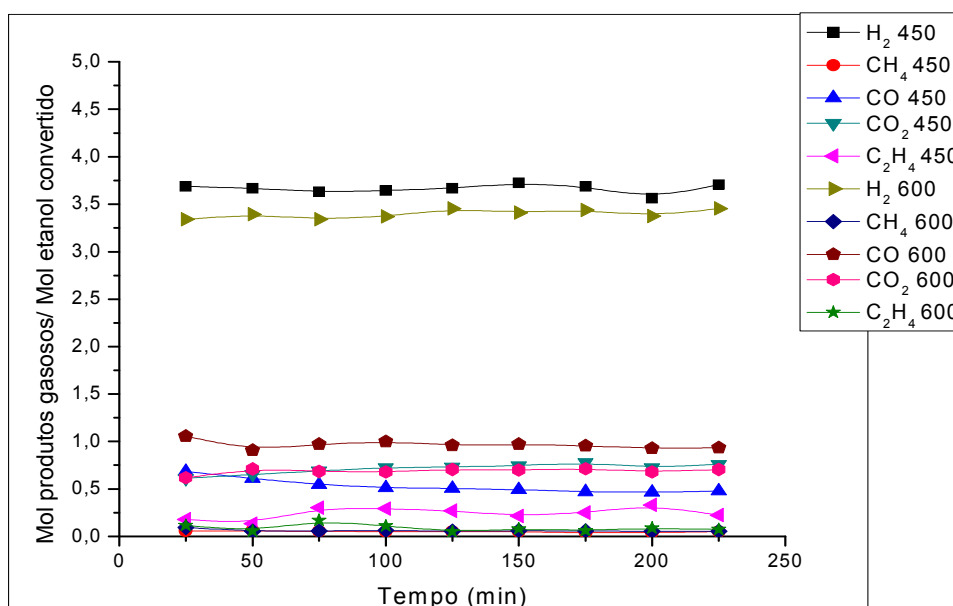


Este catalisador também promoveu a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água (Reação 3).

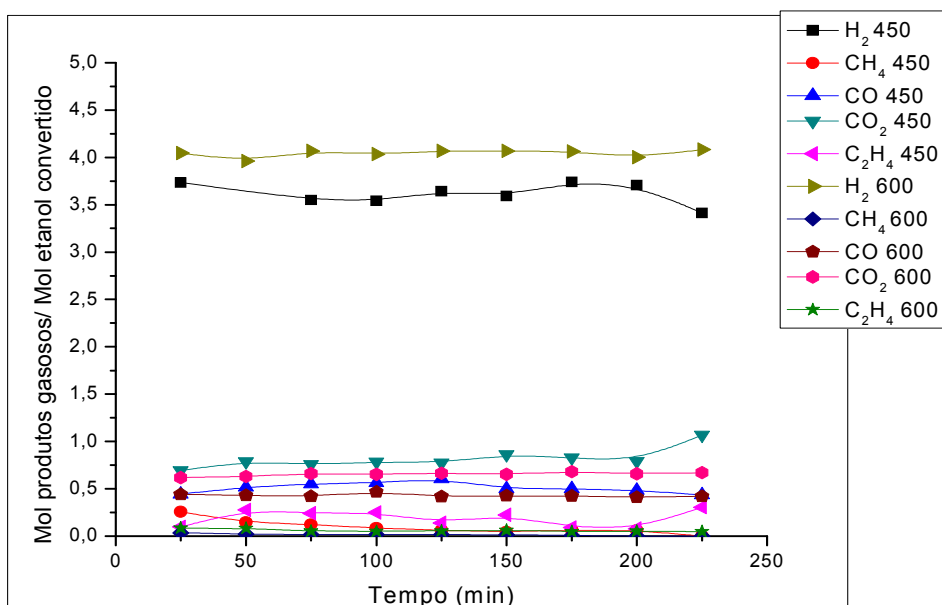
Na Fig. 22, observa-se que o comportamento do catalisador com aumento do teor metálico. No teste a 450°C, ocorre uma queda no rendimento a CO início da reação, permanecendo estável durante o tempo restante de experimento. A 600°C, o catalisador 15Co/Al S-DP apresenta maior rendimento a CO e um decréscimo no rendimento a CO<sub>2</sub>, sugerindo a ocorrência da reação reversa de “shift”. (reação 3)







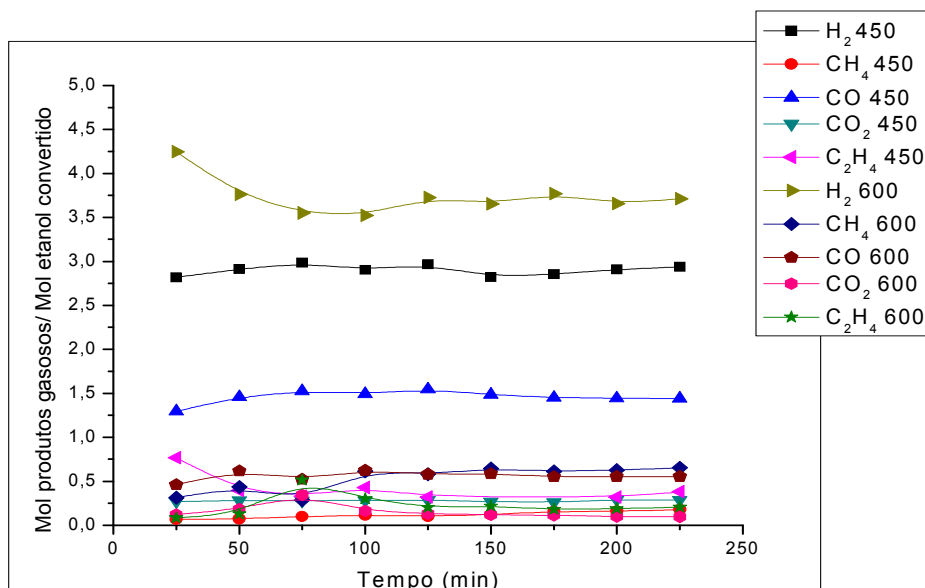
**Figura 23:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **8Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> P-I**, **T = 450 °C e 600 °C**. Razão água:etanol = 3:1



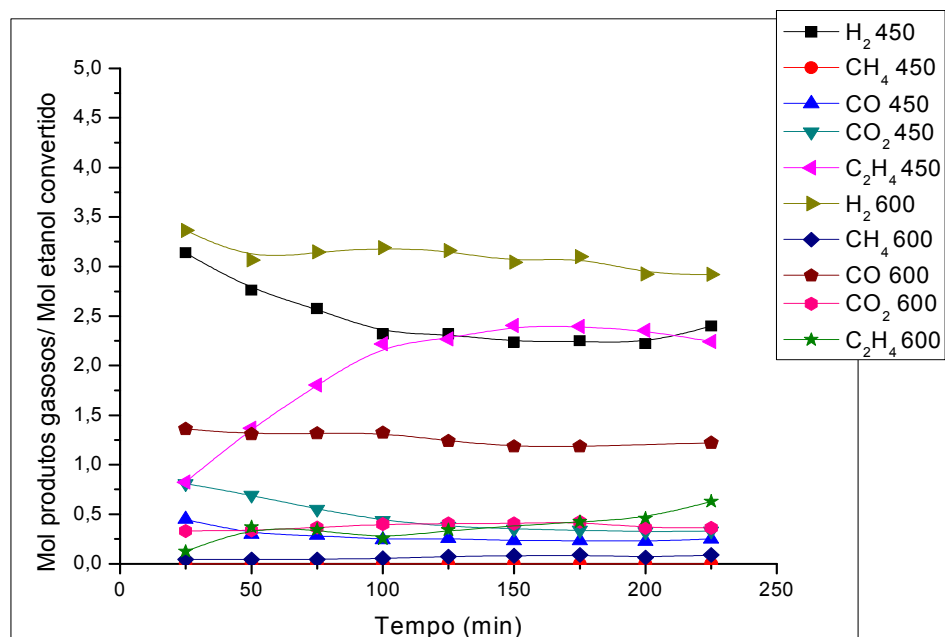
**Figura 24:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **15Co/Al P-I**, **T = 450 °C e 600 °C**. Razão água:etanol = 3:1

No catalisador 8Co/Al P-I apresentado na Figura 23, observa-se melhor rendimento a H<sub>2</sub> a 450°C que a 600°C. Observa-se também, na temperatura mais baixa, um maior rendimento a CO<sub>2</sub> em relação a CO. Já a 600°C, verifica-se um aumento no teor de CO. A 450°C a razão CO<sub>2</sub>/CO é > 1, já em maior temperatura esta razão é ≤1, podendo-se dizer que os sítios metálicos de cobalto também estão atuando como catalisadores para reação deslocamento gás-água de baixa temperatura (Reação 3).

Com o aumento do teor metálico, o catalisador 15Co/Al P-I apresentou a 600°C melhor rendimento a H<sub>2</sub> que o mesmo catalisador a 450°C. Observa-se também a 450°C e 600°C, um melhor rendimento a CO<sub>2</sub> em relação à CO, favorecendo assim a reação de “shift” (Reação 3).



**Figura 25:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **8Co/Al P-DP**, **T = 450 °C e 600 °C**. Razão água:etanol = 3:1



**Figura 26:** Rendimento em mol de produto gasoso/mol de etanol convertido em função do tempo de reação na reforma a vapor do etanol. Catalisador **15Co/Al P-DP**, **T = 450 °C e 600 °C**. Razão água:etanol = 3:1

Na Figura 25 observa-se que o catalisador 8Co/Al P-DP apresenta a 450°C baixo rendimento a hidrogênio e alto rendimento a monóxido de carbono, indicando baixa atividade para a reação “shift”. O mesmo catalisador a 600°C apresentou um maior rendimento a hidrogênio, ocorrendo também aumento na formação de metano e CO, sugerindo a ocorrência da reação de decomposição do etanol (Reação 6).



Com o aumento do teor metálico, verifica-se na Figura 26 que o catalisador 15Co/Al P-DP passa a apresentar maior rendimento a eteno e CO<sub>2</sub> a 450°C que o mesmo catalisador a 600°C. Durante as primeiras 3h de reação a 450°C, houve uma queda do rendimento a H<sub>2</sub> e aumento no rendimento a eteno, produto da reação de desidratação de etanol sobre sítios ácidos da superfície da alumina (Reação 5). Pode-se observar também a formação de metano, em baixas concentrações, a 450°C e 600°C. Este catalisador promoveu a 450°C a reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água (Reação 3), evidenciada pelo maior rendimento a CO<sub>2</sub> em relação a CO.

**Tabela 9:** Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre os catalisadores 8Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I e 8Co/Al P-DP a 450°C.

<b>Produtos gasosos</b>	<b>8Co/Al S-I</b>	<b>8Co/Al S-DP</b>	<b>8Co/Al P-I</b>	<b>8Co/Al P-DP</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	2,17	3,84	3,66	2,22
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,14	0,20	0,04	0,11
<b>CO</b>	0,25	0	0,52	1,46
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,47	0,39	0,71	0,27
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	1,84	0,59	0,24	0,44

**Tabela 10:** Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 8Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I e 8Co/Al P-DP a 600°C.

<b>Produtos gasosos</b>	<b>8Co/Al S-I</b>	<b>8Co/Al S-DP</b>	<b>8Co/Al P-I</b>	<b>8Co/Al P-DP</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	3,99	3,58	3,39	3,73
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	0,50	0,06	0,52
<b>CO</b>	0,64	0,07	0,96	0,56
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,45	0,25	0,68	0,15
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0,060	0,20	0,08	0,22

**Tabela 11:** Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 15Co/Al S-I, 15Co/Al S-DP, 15Co/Al P-I e 15Co/Al P-DP a 450°C.

<b>Produtos gasosos</b>	<b>15Co/Al S-I</b>	<b>15Co/Al S-DP</b>	<b>15Co/Al P-I</b>	<b>15Co/Al P-DP</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	3,37	3,38	3,59	2,41
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	0,07	0,08	0
<b>CO</b>	0,52	0,30	0,51	0,27
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,74	0,46	0,81	0,46
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0,52	0,91	0,18	1,73

**Tabela 12:** Rendimento médio dos produtos gasosos formados sobre catalisador 15Co/Al S-I, 15Co/Al S-DP, 15Co/Al P-I e 15Co/Al P-DP a 600°C.

<b>Produtos gasosos</b>	<b>15Co/Al S-I</b>	<b>15Co/Al S-DP</b>	<b>15Co/Al P-I</b>	<b>15Co/Al P-DP</b>
<b>H<sub>2</sub></b>	3,90	3,59	4,04	4,04
<b>CH<sub>4</sub></b>	0	0,07	0,01	0,01
<b>CO</b>	0,54	0,91	0,42	0,42
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,51	0,48	0,65	0,65
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	0,23	0,13	0,05	0,05

A temperatura é um parâmetro de grande importância em uma reação química, por influenciar consideravelmente na termodinâmica da mesma. Os resultados mostrados nas Tabelas 9 a 12 indicam que o aumento na temperatura de 450°C a 600°C teve influência nos rendimentos observados na reação de reforma a vapor do etanol. Batista et al. (2003) mostraram que em temperaturas abaixo de 530°C os catalisadores cobalto/sílica e cobalto/magnésio produziram metano, principalmente via reação de metanação do monóxido de carbono, enquanto que com catalisadores cobalto/alumina este composto era gerado via decomposição direta do etanol. Os autores ainda comentam que, acima de 530°C, a reação de metanação do CO é desfavorecida termodinamicamente, devido ao  $\Delta G$  da reação se tornar positivo, enquanto que a taxa de decomposição do etanol se mantém com o aumento da temperatura. Isso justifica os resultados aqui apresentados, nos quais se observa que com o aumento da temperatura o rendimento em metano se mantém praticamente constante nos catalisadores testados.

Na Tabela 9, onde é apresentada a distribuição de produtos (valores médios ao longo do tempo de reação) obtida a 450°C com os catalisadores contendo 8% de Co e preparados por diferentes métodos, observa-se que todos apresentam melhor rendimento médio a CO<sub>2</sub>, com exceção ao catalisador 8Co/Al P-DP que apresenta maior rendimento médio a CO em relação a CO<sub>2</sub>. Observa-se também que o catalisador 8Co/Al S-DP não apresenta formação de CO.

Com o aumento da temperatura verifica-se, na Tabela 10, uma mudança na seletividade aos óxidos de carbono: a maioria dos catalisadores passa a apresentar maior rendimento médio a CO quando comparado a CO<sub>2</sub>, como consequência do desfavorecimento termodinâmico da reação exotérmica de deslocamento gás-água. Observa-se também nesta tabela que os catalisadores preparados por impregnação deixam de apresentar CH<sub>4</sub> como um dos produtos da reação.

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram que o aumento do teor de Co levou à obtenção de valores mais altos de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em relação aos outros produtos gasosos, a 450°C. Os catalisadores 15Co/Al S-I e 15Co/Al P-DP não apresentam formação de CH<sub>4</sub>. Com o aumento da temperatura para 600°C observa-se, através da Tabela 12, um aumento no rendimento

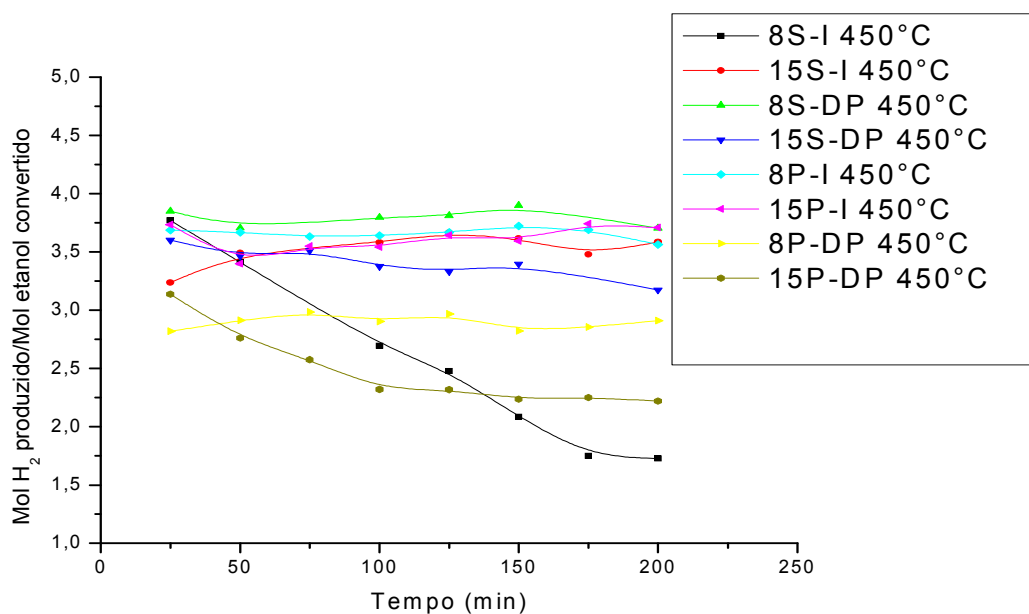
---

médio a  $H_2$ . De modo semelhante ao já observado com as amostras com 8% Co, verifica-se também decréscimo na formação de  $C_2H_4$  com aumento da temperatura de reação, indicando maior atividade dos sítios metálicos dos catalisadores.

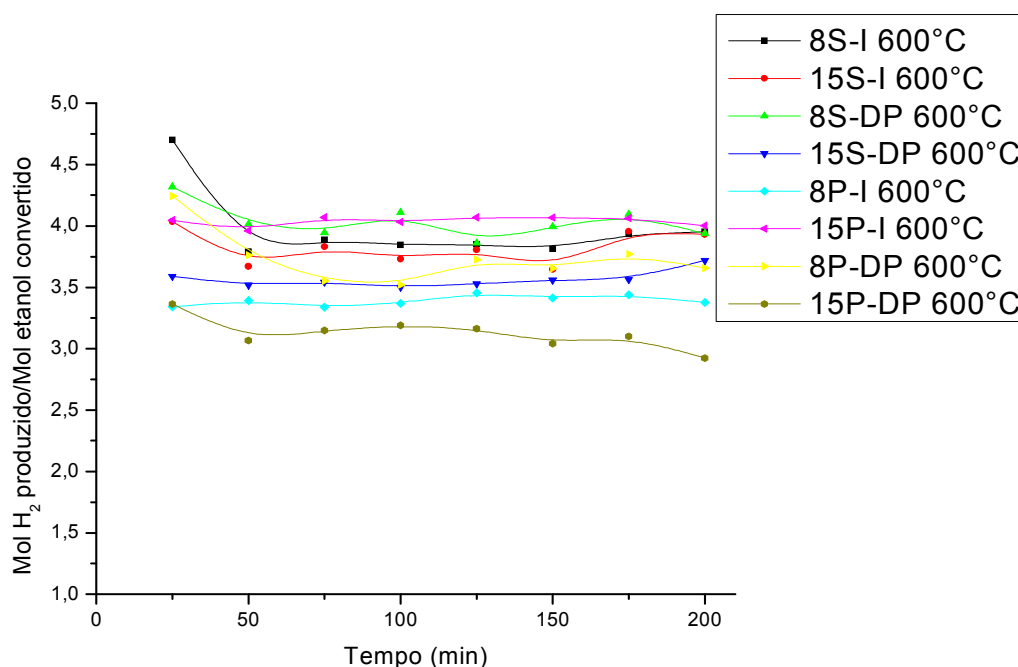
Em síntese, com aumento da temperatura de reação houve aumento do rendimento em  $H_2$  e desfavorecimento das reações de deslocamento gás-água e de desidratação do etanol. A duplicação do teor de cobalto, por sua vez, não implicou em aumento relevante na quantidade de  $H_2$  produzida.

Considerando os resultados obtidos na reação de reforma a vapor do etanol, as Figuras 27 a 32 apresentam os valores de rendimento a  $H_2$ , razão  $H_2/CO_2$  e razão  $H_2/CO$  nas temperaturas de reação  $450^\circ C$  e  $600^\circ C$ . Assim, será analisada a influência das variáveis operacionais na distribuição de produtos obtida.





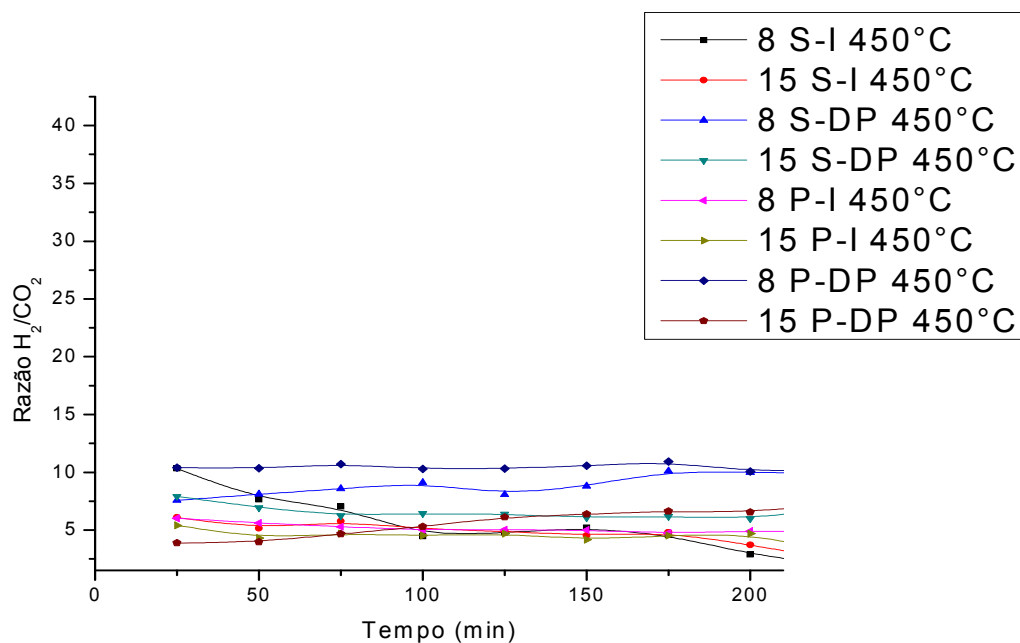
**Figura 27:** Rendimento a H<sub>2</sub> sobre os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em T= 450 °C.



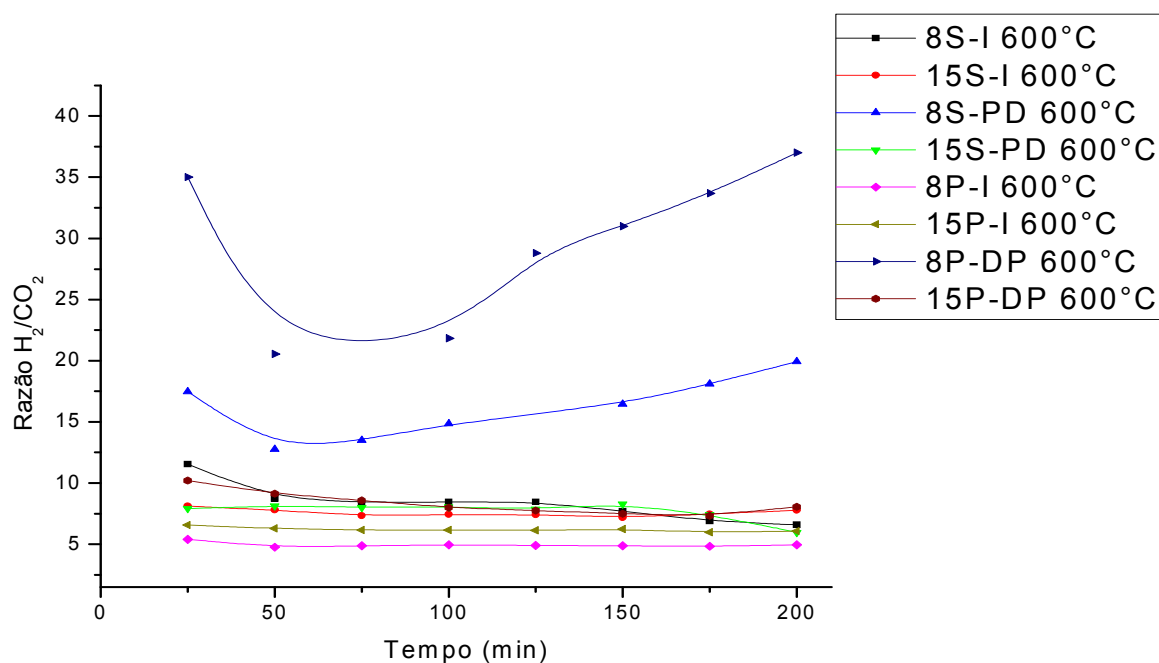
**Figura 28:** Rendimento a H<sub>2</sub> sobre os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em T= 600 °C.

---

As Figuras 27 e 28 apresentam uma comparação do desempenho de todos os catalisadores em relação à razão mol produzido/mol convertido de etanol, nas temperaturas de reação de 450°C e 600°C. Observa-se que os valores situam-se entre 3 e 4 e que o rendimento a H<sub>2</sub> sobre os catalisadores de cobalto se mostrou dependente do método de preparação. Catalisadores com maior área superficial, 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I e 15Co/Al P-I, apresentam maiores rendimentos a H<sub>2</sub> com o reator operado a 600°C. O rendimento, portanto, pode estar relacionado à dispersão de cobalto sobre o suporte e também ao tamanho de cristalito do cobalto formado, ou seja, é maior para maiores áreas superficiais e menores tamanhos de cristalitos, ou seja, para catalisadores com fase metálica de cobalto mais dispersa.



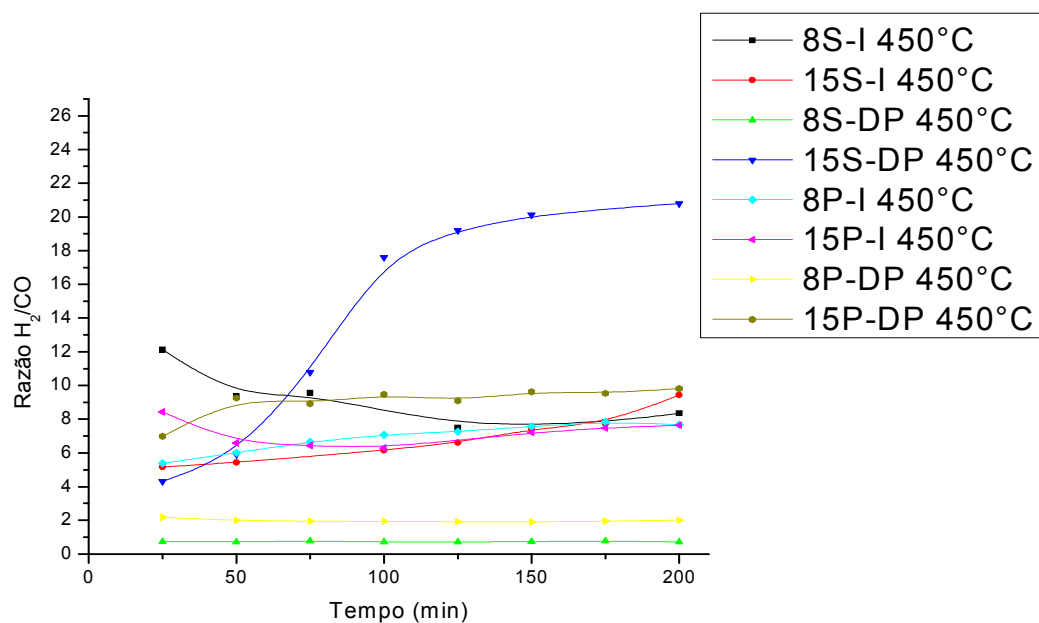
**Figura 29:** Razão  $H_2/CO_2$  para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em  $T= 450^\circ C$ .



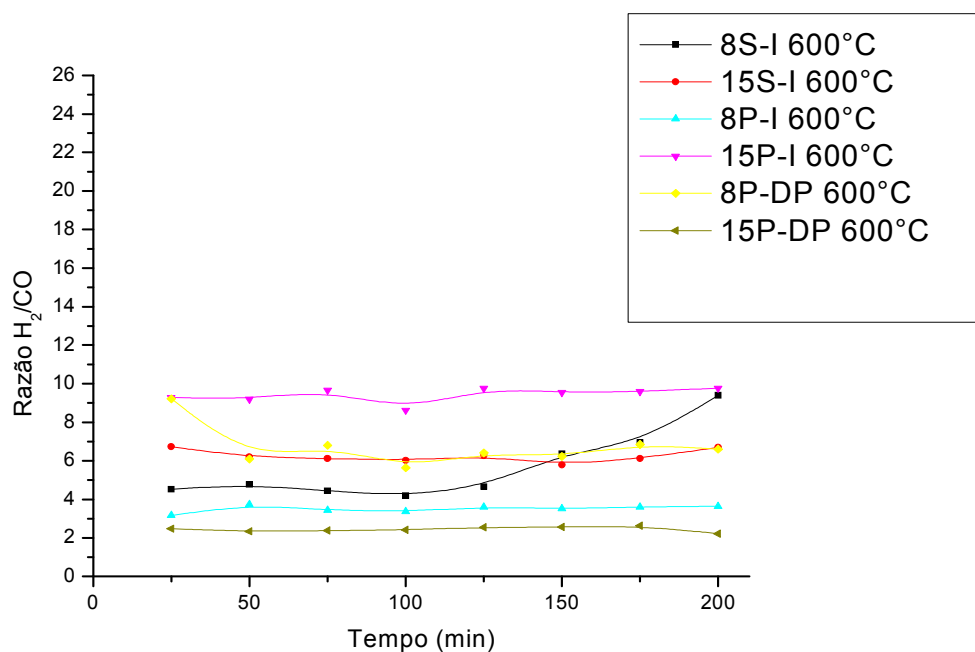
**Figura 30:** Razão  $H_2/CO_2$  para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em  $T= 600^\circ C$ .

---

Pela estequiometria, a reação global de reforma a vapor do etanol resulta na produção de três mols  $H_2$  para cada mol de  $CO_2$ . Quanto mais próximo do valor estequiométrico  $R=3$ , melhor é o desempenho do catalisador frente a esta reação. Razões  $H_2/CO_2$  maiores que 3 indicam reações paralelas ocorrendo juntamente com a reação desejada, ao longo do tempo de reação, com todos os catalisadores. Através das Figuras 29 e 30, observa-se que as reações a  $450^\circ C$  apresentam valores de razão  $H_2/CO_2$  mais próximos de 3 que a  $600^\circ C$ , sugerindo que neste intervalo de temperaturas a reforma a vapor do etanol esteja sendo favorecida, ao mesmo tempo em que reações paralelas, como decomposição, não são muito relevantes. Na Figura 30, observa-se que os catalisadores 8S-DP e 8P-DP apresentam a  $600^\circ C$  altos valores de razão  $H_2/CO_2$ , indicando ocorrência de outra reação em paralelo. Diante disso e observando as distribuições de produtos mostradas através das Figuras 21 a 25 sugere-se a ocorrência da reação de decomposição do etanol juntamente com a reação de reforma global do etanol.



**Figura 31:** Razão  $H_2/CO$  para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al S-DP, 15Co/Al S-DP, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em  $T= 450^\circ C$ .



**Figura 32:** Razão  $H_2/CO$  para os catalisadores 8Co/Al S-I, 15Co/Al S-I, 8Co/Al P-I, 15Co/Al P-I, 8Co/Al P-DP, e 15Co/Al P-DP em  $T= 600^\circ C$ .

As Figuras 31 e 32 apresentam os valores de razão H<sub>2</sub>/CO. Observa-se que a maior parte dos valores situam-se entre 2 e 10. Enquanto que os valores obtidos a 450°C apresentam tendência a um aumento com o tempo, as ensaiadas a 600°C são mais estáveis. A variação nesta razão pode estar relacionada com a taxa de conversão de CO a CO<sub>2</sub> (reação deslocamento gás-água) ou com a formação de outros produtos orgânicos.

Observa-se, por exemplo, nos catalisadores 8Co/Al S-DP e 15Co/Al S-DP, testados a 450°C, aumento da razão H<sub>2</sub>/CO com o aumento do teor metálico. Pelos resultados apresentados na Figuras 22 verifica-se uma diminuição do rendimento em CO e um aumento no rendimento a H<sub>2</sub>. O catalisador 8Co/Al P-I a 600°C apresenta menor razão H<sub>2</sub>/CO que o catalisador 15Co/Al P-I a 600°C. De acordo com a Figura 24, observa-se que o catalisador 15Co/Al P-I a 600°C apresenta maior o rendimento a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e uma diminuição no rendimento a CO, sugerindo que a reação deslocamento gás-água (reação 3) esteja acontecendo.



Os catalisadores 8Co/Al P-DP e 15Co/Al P-DP, a 450°C, apresentam um aumento da razão H<sub>2</sub>/CO com o aumento do teor metálico. A 600°C, ocorreu uma diminuição na razão H<sub>2</sub>/CO e uma melhor estabilidade em relação ao catalisador de maior teor metálico. Nas Figuras 25 e 26, observa-se com os catalisadores 8Co/Al P-DP e 15Co/Al P-DP, a 450°C, um aumento no rendimento a CO<sub>2</sub> e uma diminuição no rendimento a CO, enquanto o teor de H<sub>2</sub> diminui, para o catalisador de maior teor metálico. Sendo assim, isso poderia sugerir a conversão de CO a CO<sub>2</sub> e a formação de carbono, pela reação de Boudouard (reação 16) que é a mais provável de estar ocorrendo neste intervalo de temperaturas.

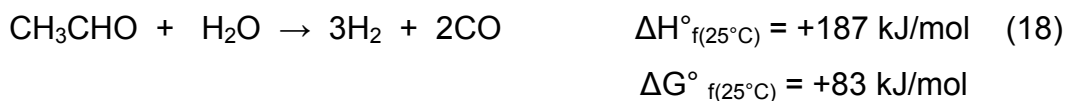


### **5.2.3 – Produtos Líquidos Formados nas Reações de Reforma do Etanol**

Durante o procedimento das reações de reforma a vapor do etanol verificou-se a formação de produtos líquidos que foram condensados durante a reação e recolhidos no final para análise e identificação dos produtos formados. Este resíduo apresentou etanol não reagido, água e acetaldeído.

Ao analisar o rendimento a produtos em função do tempo, pode-se notar, em todas as temperaturas e sobre todos os catalisadores testados, que o hidrogênio foi o principal efluente gasoso obtido. Entre os produtos líquidos, foi identificado apenas traços de acetaldeído. Sugerindo a baixa ocorrência de desidrogenação do etanol, devido ao alto rendimento a  $H_2$  apresentada pelos catalisadores.

A formação de traços de acetaldeído foi verificada sobre todos os catalisadores e o seu rendimento está relacionado com o aumento da temperatura. De acordo com Cavallaro et al. (2003), este resultado propõe um mecanismo reacional para a reforma a vapor do etanol via formação de acetaldeído.





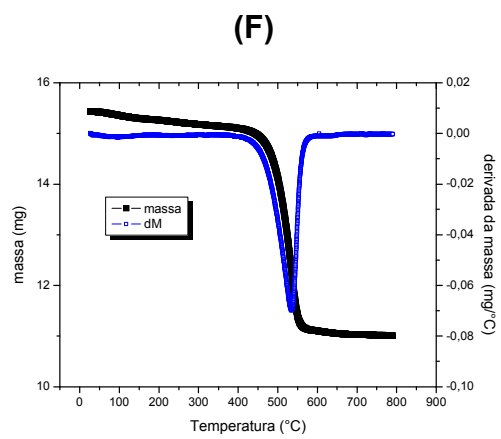
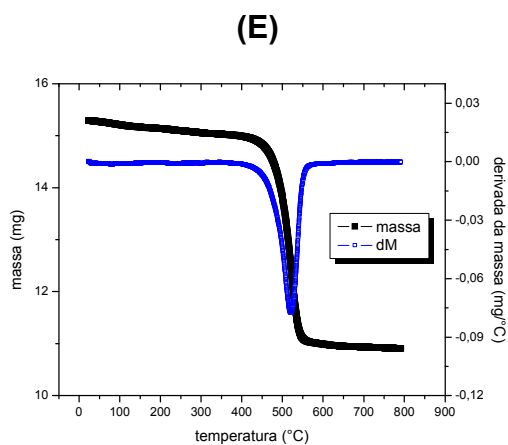
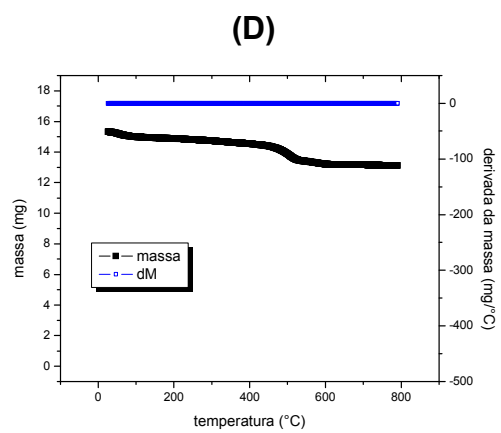
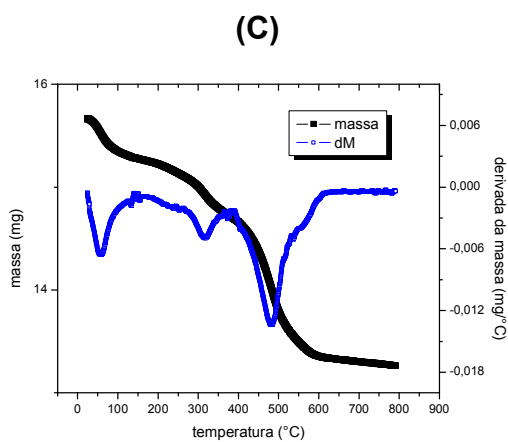
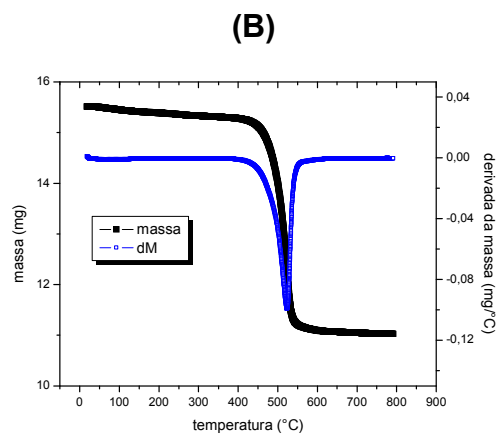
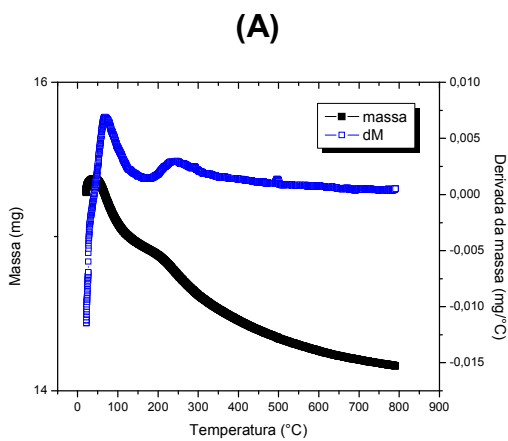
### **5.2.4 – Análise da formação de carbono durante as reações**

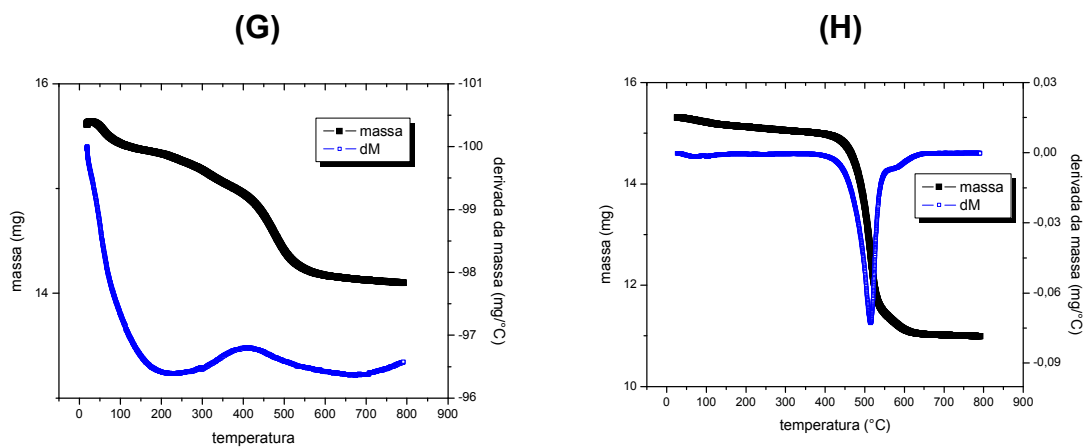
A formação de carbono e deposição do mesmo sobre a superfície catalítica, é um dos principais fatores que leva à desativação do catalisador, através de impedimento estérico, evitando que o etanol alimentado durante a reação atinja os sítios catalíticos (fase metálica) presentes na superfície do catalisador.

### **5.2.5 – Análises Termogravimétricas (ATG)**

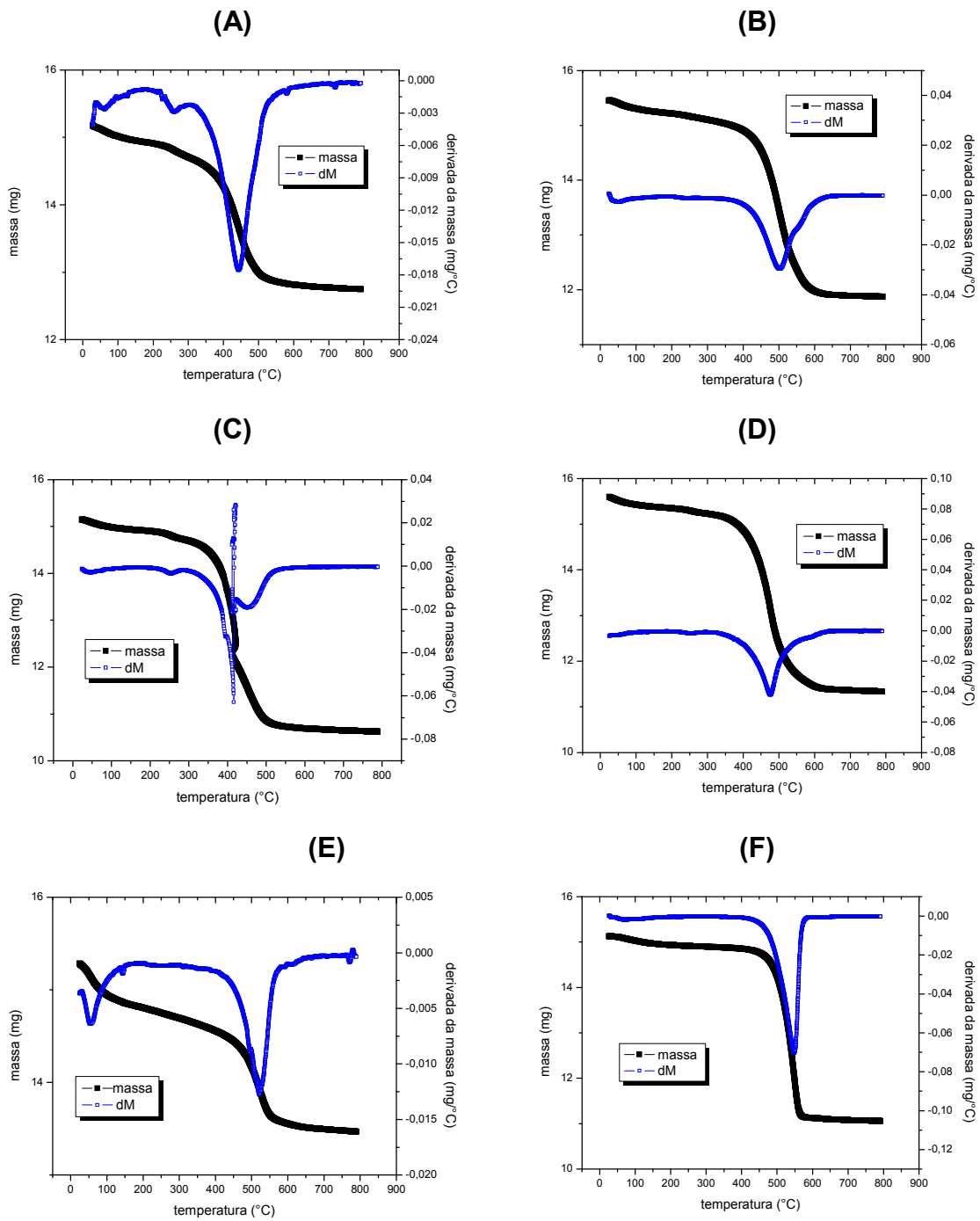
A grande dificuldade para manutenção da estabilidade de um catalisador é a formação de coque sobre sua superfície e a sinterização dos metais de sua fase ativa, resultando em uma diminuição da atividade catalítica do mesmo. (Ni, M et al., 2007). A quantidade de coque formada pode ser determinada pela análise da variação de massa durante aquecimento em atmosfera oxidante, em equipamento de análise termogravimétrica. Mensura-se a perda de massa resultante da gaseificação, na forma de CO e CO<sub>2</sub>, do carbono depositado durante os testes catalíticos. Esses resultados são apresentados nas figuras 33 e 34.

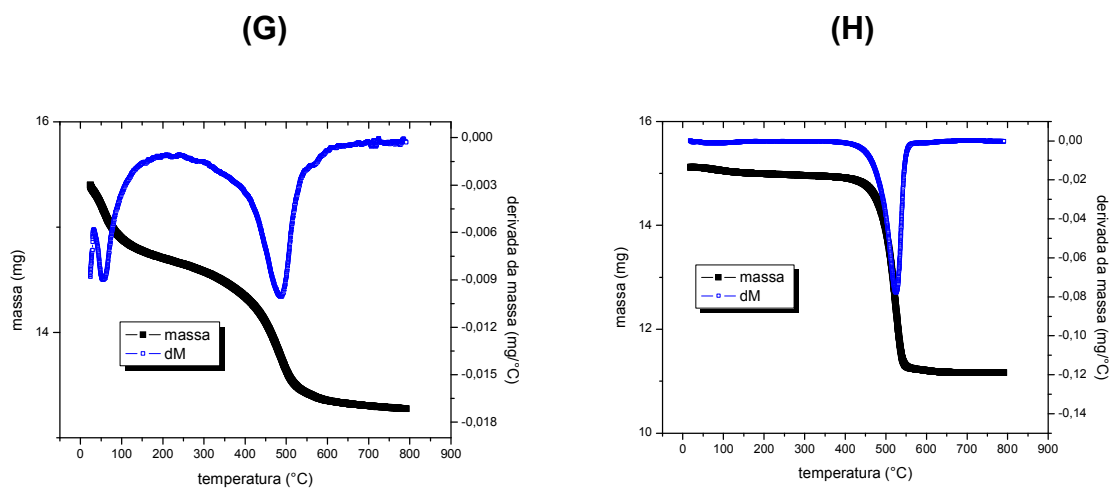
As curvas em preto, lidas à esquerda de cada gráfico, representam a variação da massa durante a análise. As curvas em colorido representam a derivada desta em relação à temperatura, lidas no eixo à direita.





**Figura 33:** Gráficos de ATG e DTG de catalisadores usados na reação de reforma a vapor do etanol: (A) 8Co/Al S-I 450°C (B) 8Co/Al S-I 600°C (C) 15Co/Al S-I 450°C (D) 15Co/Al S-I 600°C (E) 8Co/Al S-DP 450°C (F) 8Co/Al S-DP 600°C (G) 15Co/Al S-DP 450°C (H) 15Co/Al S-DP 600°C





**Figura 34:** Gráficos de ATG e DTG de catalisadores usados na reação de reforma a vapor do etanol: (A) 8Co/Al P-I 450°C, (B) 8Co/Al P-I 600°C, (C) 15Co/Al P-I 450°C (D) 15Co/Al P-I 600°C, (E) 8Co/Al P-DP 450°C, (F) 8Co/Al P-DP 600°C (G) 15Co/Al P-DP 450°C (H) 15Co/Al P-DP 600°C

---

Os resultados das análises de ATG e DTG realizadas com os catalisadores contendo cobalto são apresentados nas figuras 33 e 34. Nota-se que a perda de massa se dá, em média, em temperaturas próximas a 50°C, 300°C e 500°C, independente do método de preparação e das quantidades de cobalto nos catalisadores, o que é um indicativo de que todo carbono apresenta igual interação com os mesmos, podendo significar a predominância de apenas uma fase de carbono.

Através da Tabela 14, verifica-se que todos os catalisadores, apresentam baixa formação de carbono na reação a vapor do etanol, destacando-se o catalisador 8Co/Al S-I a 450°C por apresentar a menor quantidade de carbono formado no final da reação. Observa-se também que os catalisadores utilizados a 450°C apresentam menores quantidades de depósitos de carbono.

**Tabela 14:** Quantidade de carbono formado em massa (mg), após 4 horas de reação de reforma a vapor do etanol.

Temperatura de reação (°C)	Catalisador	massa de carbono / massa de catalisador (mg)	massa de carbono / massa de catalisador x $h_{reacao}$ (mg)/h
450	8Co/Al S-I	0,045	0,011
600	8Co/Al S-I	0,270	0,067
450	15Co/Al S-I	0,121	0,030
600	15Co/Al S-I	0,110	0,027
450	8Co/Al S-DP	0,261	0,065
600	8Co/Al S-DP	0,265	0,066
450	15 Co/Al S-DP	0,070	0,017
600	15 Co/Al S-DP	0,261	0,065
450	8 Co/Al P-I	0,131	0,032
600	8 Co/Al P-I	0,194	0,048
450	15 Co/Al P-I	0,257	0,064
600	15 Co/Al P-I	0,243	0,060
450	8 Co/Al P-DP	0,091	0,022
600	8 Co/Al P-DP	0,251	0,062
450	15 Co/Al P-DP	0,097	0,024
600	15 Co/Al P-DP	0,244	0,061

---

O processo de reforma a vapor é usualmente conduzido em altas temperaturas e por esta razão, dentre outras, pode ocorrer a deposição de carbono grafite, levando ao decréscimo de sua atividade ou mesmo à desativação do catalisador. Várias maneiras de reduzir a formação de carbono têm sido sugeridas. Entre elas, operar o reator com excesso de água na alimentação pode ser uma alternativa para redução de coque. O excesso de água que é alimentado para conduzir à *shift*, convertendo CO em CO<sub>2</sub>, pode levar a redução da deposição de coque Vizcaíno, A. J., (2007). Santos e colaboradores (2005) evitaram a formação de coque sobre catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao operarem um reator a temperatura de 400°C com excesso de água na alimentação. Santos, et al. (2005).

No entanto, nas condições utilizadas e com os diferentes métodos de preparação dos catalisadores testados neste trabalho, observa-se a vantagem em se trabalhar em temperatura de 450°C. Os métodos de preparação dos catalisadores não resultaram em muita diferença na quantidade de carbono formado no final da reação. Verifica-se também que com o aumento do teor metálico ocorre um acréscimo na quantidade de carbono formado, indicando que fases ativas mais dispersas são mais resistentes a formação destes depósitos.



## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos levam às conclusões apresentadas a seguir:

Os resultados da análise de DRX do suporte indicam a presença da estrutura  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  com baixa cristalinidade. Os difratogramas dos catalisadores mostraram formação da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Nos suportados em  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi verificada também formação de aluminato de cobalto não-estequiométrico.

Através do TPR foi observada a fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e fases de maior interação com o suporte.

A análise da área superficial mostrou que o método de introdução do Co influenciou no aumento da área específica dos catalisadores.

A conversão do etanol não sofreu alterações importantes com as variáveis do processo, apresentando-se sempre com altos valores (maiores que 99%).

Os ensaios catalíticos sobre os catalisadores mostraram maior rendimento a  $\text{H}_2$  a  $600^\circ\text{C}$ . O rendimento também foi maior para os catalisadores com maiores áreas superficiais.

Avaliando a variação na concentração metálica pode-se verificar que os catalisadores de cobalto/alumina foram mais seletivos para hidrogênio e dióxido de carbono com o aumento do teor de cobalto. Outra observação foi que o aumento de concentração metálica em todos os catalisadores ocasionou queda na conversão em monóxido de carbono.

As análises termogravimétricas demonstraram que a deposição de carbono foi menor nos catalisadores preparados pelo método, solvotérmico/impregnação, a  $T = 450^\circ\text{C}$ .

## Sugestões de continuidade

- Realizar análises de Dessorção a Temperatura Programada de Hidrogênio para avaliar a natureza e a força dos sítios metálicos nos catalisadores.
- Realizar ensaios catalíticos de reforma oxidativa do etanol, para verificar a influência do oxigênio na conversão de etanol, no rendimento a produtos e na formação de carbono sobre os catalisadores.
- Aplicar técnicas de caracterização de superfície, tais como XPS e XAS, para descrever melhor as interações entre o metal e o suporte.
- Continuar buscando um metal ou um suporte que iniba a formação de CO.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALEXANDER, A.; TAMARA, M.; GALINA, N.; VALENTIN, N. Cobalt-aluminium co-precipitated catalyst and their performance in the Fisher-tropsch synthesis *Journal of Molecular Catalysis*, v. 168, p. 193-207, 2001.

ARNOLDY, P.; MOULINIJIN, J. A. Temperature-Programmed Reduction of CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 93, p. 38-54, 1985.

BARBIER-JR.; J., DUPREZ, D. Steam effects in 3-way catalysis. *Applied Catalysis B*, v.4, issue 2-3, p. 105-140, 1994.

BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S. , ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., TICIANELLY, E. A., Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalyst for the steam reforming of ethanol, *Journal of Power Sources*, 124:99-103,2003

BENITO, M.; SANZ, J.L.; ISABEL, R.; PADILHA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. Bio-ethanol steam reforming : insights on the machanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151, p. 11-17, 2005.

COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 61-68, 2004.

CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel caracterização e aplicação em reações de epoxidação. Campinas, UNICAMP, 2004,p.58.(Dissertação)

---

CAVALCANTE, P. M. T., DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments *Dyes and Pigments*, v.80, issue 2, p. 226-232, 2009.

CAVALHEIRO, E. T. G. ; IONASHIRO, M. ; BREVIGLIERI, S. T. ; MARINO, G. ; CHIERICE, G. O. . A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*, 3, p. 305-308, 1995

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, V. 102, p. 198-204, 2001.

CHEN. S. L.: ZHANE. H. L.: HU.. J.: CONTESCU, Cr.; SCHWARZ, J. A. *Appl.Catal*, v.73, 289. 1991.

DAS, R. N., BANDYOPADHYAY, A., BOSE, S. Nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using sucrose. *Journal American Ceramic Society*, v. 84, p. 2421-23, 2001.

FARRAUTO, R. F. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. McHill. London.1997

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of bio-ethanol over Ni- and Ru-based catalysts. in *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibitions IHEC 2005*. 2005. Turkey.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G. H<sub>2</sub> production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, p. 611-615, 2004.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H. MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today*, V. 75, p. 141-144, 2002.

GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen-production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 16, n. 5, p. 307-312, 1991.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letter*, v.63, p. 253-259, 1997.

---

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA, K.; MISHIMA, S. Effect of Particle on Steam reforming of Ethanol over Alumina-Supported Catalyst. Journal of Chemical Society of Japan, v.11, p. 758-762, 1997.

HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. Catalysis Letters, v.48, p. 223-227, 1997.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. Energy & Fuels, 19, p. 2098-2106, 2005.

IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. Journal of Power Sources, v. 91, n. 2, p. 150-156, 2000

JANEWAY, P. A. Nanotechnology – it's more than size. American Ceramic Society Bulletin, V. 82, issue 4, p. 31-38, 2003.

JCPDS – Joint Committee on Powder diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 2001.

---

KADDOURI, A., MAZZOCCHIA, C., A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO<sub>2</sub> or Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used for ethanol steam reforming, *Catalysis Communications*, p.339-345, 2004.

LIBERATORI, J. W. C. Reforma a vapor do etanol sober catalisadores de Ni e Co suportados. 2004. 109 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004

LLORCA, J., HOMS, N., SALES, J., PISCINA, P. L., Efficient production of Hydrogen oven supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming, *Journal of catalysis*, 209:306-317,2002.

MARCILLY, C. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, v.39, p.189. 1984

MISRA, C. Industrial alumina chemicals. *Americam Chemical Society*, v.3, p. 177, 1987.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p.3238-3247,2007.

NULLI, Y., ZHANG, P., GUO, Z., LIU, YANG, J., WANG, J. Nickel-cobalt oxides/ carbon nanoflakes as anode materials for lithium-ion batteries. *Materials Research Bulletin*, v. 44, issue 1, p. 140-145, 2009.

PETTERSON, L.; WESTERHOLM, R. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 243-264, 2001.

PONCELET, G., GRANGE, P., JACOB, P.A. *Preparation of Catalysts III* – Elsevier Science Publishers, p. 523, 1983.

RECHE, T. V. *Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para geração de hidrogênio a partir de reforma a vapor do etanol*. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Paulo, São Carlos, 2004.

SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, A.; THERDTHIANWONG, S. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Ethanol in Three Different Technologies. In *The 2<sup>nd</sup> Joint International Conference on “Sustainable energy and environment (SEE2008)”*. 2008. Thailand.

SANTOS, R.K.S.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. *Química Nova*, v. 28, n.4, p. 587-590, 2005.

SANTOS, P.S. *Matérias primas para cerâmica avançada*. In *1º Encontro Nacional de Cerâmica Avançada*, p. 6-43, São Paulo, 1986. Associação Brasileira de Cerâmica.



---

SANTOS, P.S.; KIYOHARA, P.K.; SANTOS, H.S. Morfologia dos cristais do monohidróxido de alumínio boemita: estudo por microscopia eletrônica. Bol. Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 41(122): 45-63, jan/jun, 1998.

( Wanat, E. C. et al. 2004

TRIMM, D.L. Catalyst for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today, 49, p. 3-10, 1999

TSAI, W.; SCHWARZ, J. A.; DRISCOLL, C. T. J. Catal. v. 78, 88.1982.

TRIMM, D. L., Coke formation and minimization during steam reforming reactions, Catalysis Today, 37, 233-238, 1997.

VARGHESE, B.; ZAHANG, Y., DAÍ, L., TAN, V. B. C., LIM, C. T., SOW, C. Structure-Mechanical Property of Individual Cobalt Oxide Nanowires. Nano Letters, v. 8, issue 10, p. 3226-3232, 2008.

VELU, S.; SUZUKI, K.; VIJAYARAI, M.; BARMAN, S.; GOPINATH, C.S. In situ XPS investigations of Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>ZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol. Applied Catalysis B: Environmental 55, p. 287-299, 2005

---

VIZCAÍNO, A. J., CARRERO, A., CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p. 1450-1461, 2007.

WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHIMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 276, p. 155-162, 2004.

ZHANG, T., WALTER, P., WALAWENDER, L.T. FAN, MAOHONG, FAN, DAREN DAUGAARD, R.C. BROWN. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*, V. 105, Issues 1-2, P. 53-59, 2004

ZHANG, B, TANG, X. T.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y. SHENN, W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir e Ni catalysis communications, v.7, p.367-372, 2006.

ZHOU, W., XU, M., ZHAO, D., XU, C., LI, H. Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, issues 1-2, p. 55-60, 2009.