

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**Reforma a vapor do ácido acético  
sobre catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
Estudo das rotas reacionais**

Jorge Augusto Mendes Burak

São Carlos

2014

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

**Reforma a vapor do ácido acético  
sobre catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
Estudo das rotas reacionais**

Jorge Augusto Mendes Burak

Dissertação de mestrado apresentada no curso de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

Co-Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos

2014

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

B945rv Burak, Jorge Augusto Mendes.  
Reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores de  
Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Estudo das rotas reacionais / Jorge Augusto  
Mendes Burak. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
62 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

1. Catálise. 2. Ácido acético. 3. Níquel. 4. Reforma à  
vapor. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JORGE AUGUSTO MENDES BURAK** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 21 DE FEVEREIRO DE 2014.

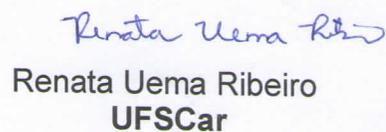
BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno  
**Orientador, UFSCar**



Carla Eponina Hori  
**UFU**



Renata Uema Ribeiro  
**UFSCar**

*Eu nunca vejo o que já foi feito.  
Eu somente vejo o que ainda falta para ser feito.*

*(Marie Curie)*

*Dedico este trabalho com todo meu amor e carinho*

*à minha adorada e inesquecível avó*

*Victória Burak*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** inteligência suprema causa primaria de todas as coisas, por me dar saúde, inteligência e paciência permitindo-me realizar este trabalho da melhor forma possível.

Aos meus pais **Jorge** e **Sandra** que me aceitaram como filho, pelos quais não existem palavras para expressar a grande admiração, amor incondicional e agradecimento, por não terem medido esforços para proporcionar tudo que sempre precisei e me educaram para me tornar a pessoa que sou hoje.

A minha amada “ermã” **Caroline** minha primeira e grande amiga. Que sempre esteve do meu lado com seu amor e carinho, e que realizou partes da correção deste trabalho (português). Agradeço também as minhas duas irmãs do coração **Tânia** e **Larissa** as quais tenho grande estima.

Aos meus avós, tios e primos que formam minha família e sempre me apoiaram de alguma forma. Em especial Tia **Julia** (minha segunda mãe) que me recebeu em sua casa como filho dando suporte ao meu primeiro ano de mestrado, juntamente com Tio **Ricardo**, ainda as Tias **Rita** e **Adriana** e os Tios **Luiz**, e **Ivan** que sempre me motivaram nos meus estudos.

Ao meu amigo e orientador de iniciação científica Prof. Dr. **Pedro**, que me proporcionou inúmeras oportunidades, me aconselhou, proporcionou momentos de descontração e conduziu meus primeiros passos na vida científica, tornando-se um dos grande responsável pela pessoa que sou hoje. Agradeço também pelas caracterizações que foram realizadas em seu laboratório no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá durante este trabalho.

Meus colegas do LCHBio que estivemos juntos por alguns anos na pesquisa, risadas, cafés e muito momentos de alegria, **Tatiana, Andreia, Camila E., Bruno, Janaina, Élen, Rafael, Aline, Alexandre, Seiji, Pedro, Camila M., Rafael G., Marco, Leonardo, Maria Carolina, Taysa, Thomas, Silvio, Júlio, Guilherme, Artur, Elias, Kemyly**

Meus amigos de graduação, que me proporcionaram as experiências mais loucas e divertidas, **Caroline, Amanda, Daiane, Cláudia, Gabriele, Mariana, Cátia, Raquel, Paulo, Talita, Blender, João** e a todos da **Galera do HP**.

A minhas grandes amigas **Gisele** e **Laís**, pelos anos de graduação caminhados juntos, por todas as festas, provas, trabalhos, relatórios, bebedeiras, viagens. Que mesmo estando distantes hoje, nossa amizade continua a mesma.

A todos os professores da minha vida que me educaram permitindo que chegasse aqui. A todos os funcionários, técnicos e professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pois sem eles não teria realizado meu mestrado.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. **Carla Hori** e sua orientada **Karen** que me receberam no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, onde realizei os primeiros experimentos deste trabalho.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. **Clélia**, que cedeu seu laboratório no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. Também a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. **Adriana**, por sua amizade, sugestões e conselhos.

A todos os professores do LabCat e a meus colegas de laboratório, **Ivana, Deise, Cristiane, Kele, Jaison, Fernanda, Juliana, Gil, Ricardo, Érica, José Roberto, Tatiana, Silmara, Patrícia, Bruna, Lívia, Ananda, Genoveva, Renata A., Aurélia, Pedro Paulo, Rafael, Laura, Anna Flávia**

Aos Colegas da Unicamp, **Priscila e Felipe**, pelas experiências trocadas e análises realizadas.

A meus "irmãos" na pesquisa, **Debora, Diego, Elaine, Leticia, João, Murilo, Adriano**, e especial a **Waldir, Renata, Isabel e Paula** por todos os momentos de descontração, conselhos, fofocas, cafés e pães de queijo vocês moram no meu coração.

As minhas amigas em São Carlos em especial **Ana Cláudia e Brunna**, as quais convivi pouco tempo mas tivemos muito momentos inesquecíveis ainda **Aline, Cristiane** que estivemos juntos em festas, almoços, bares, academia e momentos de alegria.

As queridíssimas **Morgana e Janaina. Jana** que sempre estava disponível para estudos mas principalmente para festa e eventos de sucesso e os miados também, a **Morgs** que apesar de não ser de muitas palavras, tornou-se uma grande amiga por seu grande coração e seus abraços, em raros momentos é claro!

A **Laís** minha grande amiga, companheira de festas, estudos termodinâmicos e catalíticos, a pessoa que mais convivi em São Carlos, que aguentou minhas loucuras, mal humores, torturas, ideias sem noções e muito mais. Aquele muito obrigado **Lápis**, pois sua amizade muito me ajudou e tornou esse mestrado mais feliz.

Ao meu co-orientado Prof. Dr. **João**, que me orientou, aconselhou, escutou e teve paciência, na correção dos meus textos e com problemas enfrentando sempre me ajudando a chegar a uma solução.

Ao meu orientador Prof. Dr. **José Maria**, por sua orientação, que proporcionou o meu crescimento.

## RESUMO

O ácido acético (AA), uma das principais substâncias contidas no bio-óleo proveniente de pirólise de biomassa, foi utilizado como molécula modelo no estudo das rotas de reação da reforma a vapor sobre catalisadores de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador, contendo 15 % em massa de níquel, foi preparado por impregnação úmida utilizando-se uma  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram caracterizadas por fisissorção de nitrogênio, dessorção de amônia, difração de raios-x, redução a temperatura programa e análise termogravimétrica. As rotas reacionais foram estudadas utilizando-se: a) dessorção a temperatura programa de AA (TPD), b) decomposição do AA e c) reações de reforma a vapor do AA (TPSR), com razões molares de H<sub>2</sub>O: AA de 3:1, 6:1 ou 9:1. Os resultados de TPD, onde o AA foi adsorvido e decomposto em função da temperatura, mostra a dessorção simultânea de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> que é explicada através da formação de anidrido acético sobre a superfície do Ni o qual se decompõe em CH<sub>3</sub>COO\* e/ou CH<sub>3</sub>CO\* e em seguida CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Os resultados de TPSR sugerem que as rotas reacionais para decomposição e reforma do AA dependem da temperatura e da razão H<sub>2</sub>O:AA. Em baixa temperatura (< 650 K) e baixas razões H<sub>2</sub>O: AA tem-se a formação de CO e CO<sub>2</sub> via quebra da ligação C-C das espécies CH<sub>3</sub>COO\* e CH<sub>3</sub>CO\* formadas a partir do anidrido acético. Com o aumento da temperatura a formação de anidrido é desfavorecida e em temperaturas na região entre 600-800 K, tem-se a interação e dimerização da molécula AA adsorvido sobre o Ni, que leva a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Em paralelo a esta reação verifica-se a formação de CH<sub>4</sub> através da hidrogenação das espécies CH<sub>3</sub>\* formados por quebra das espécies CH<sub>3</sub>COO\* e/ou CH<sub>3</sub>CO\*. Em altas temperaturas (> 800 K) a formação de metano é desfavorecida, possivelmente pela decomposição dos espécies CH<sub>3</sub> em C\* e H<sub>2</sub>, sendo C\* oxidado pela água. Já em alta razão (9:1), a formação do anidrido não é favorecida e a reação de reforma ocorre via decomposição de espécies CH<sub>3</sub>COO\*. Em baixa temperatura a formação de CH<sub>4</sub> não é observada e a oxidação das espécies CH<sub>3</sub>\* podem ocorrer via a formação de formiatos. Com o aumento de temperatura a oxidação desses radicais CH<sub>3</sub>\* via pirolítica deve ser favorecida.

**Palavras-chave:** ácido acético, rotas reacionais, níquel, reforma a vapor.

## ABSTRACT

Acetic acid (AA), one majority substance contained in the bio-oil from biomass pyrolysis, was used as a model molecule for study of reaction routes of steam reforming on Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The catalyst containing 15% nickel (w/w), prepared by wet impregnation in a  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The samples were characterized: nitrogen adsorption, ammonia desorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and thermogravimetric analysis. The reaction routes were studied using: a) temperature programmed desorption (TPD), b) temperature programmed decomposition e c) temperature programmed steam reforming (TPSR) with ratios of 3:1, 6:1 or 9:1 of H<sub>2</sub>O: AA. The results of TPD where AA was adsorbed and decomposed in function of temperature, show simultaneous desorption of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> which is explained by the formation of acetic anhydride on the surface of Ni which decomposes into CH<sub>3</sub>COO\* and/or CH<sub>3</sub>CO\* and then CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The TPSR results suggest that the reaction route of decomposition and reform of AA depend on the temperature and the ratio H<sub>2</sub>O:AA. At low temperatures (< 650 K) and low ratios H<sub>2</sub>O:AA has the formation of CO and CO<sub>2</sub> via bond breaking C-C of species CH<sub>3</sub>COO\* and CH<sub>3</sub>CO\* formed from acetic anhydride. With increasing temperature the anhydride formation is disfavored, in region between 600-800 K, there is interaction and dimerization of AA molecule adsorbed on Ni, which leads to the formation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. At the same time to this reaction, the formation of CH<sub>4</sub> is verified by the hydrogenation CH<sub>3</sub>\* species formed by breaking of CH<sub>3</sub>COO\* and/or CH<sub>3</sub>CO\* species. In high temperatures (> 800 K) methane formation is favored, possibly by decomposition of species CH<sub>3</sub> in C\* e H<sub>2</sub>, C\* is oxidized by water. In highest ratio (9:1), the formation of the anhydride is not favored and the reforming reactions occur via decomposition of CH<sub>3</sub>COO\* species. In low temperature, formation of CH<sub>4</sub> is not observed and the oxidation of CH<sub>3</sub>\* species may occur via the formation of formates. With increasing temperature oxidation of these CH<sub>3</sub>\* radicals via pyrolytic should be favored.

**Keywords:** acetic acid, reactions rates, nickel, steam reforming.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Esquema da formação de metano e dióxido de carbono (DUAN; PAGE, 1995).....	20
<b>Figura 3.2.</b> Perfil da dessorção do ácido acético sobre a superfície de Zinco, (VOHS; BARTEAU, 1988) .....	21
<b>Figura 3.3.</b> Perfil de desorção do ácido acético sobre a superfície de paládio, (BOWKER et al., 2004).....	24
<b>Figura 3.4.</b> Distribuição de produtos da reforma a vapor do ácido acético para os catalisadores de Ni e Co, (HU; LU, 2010a).....	27
<b>Figura 3.5.</b> (a) Conversão do ácido acético em diferentes teores de Ni. (b) Seletividade em hidrogênio para diferentes teores de Ni, (LI; HU; ZHANG; LIU; et al., 2012).....	29
<b>Figura 4.1.</b> Esquema e fotografia do sistema reacional. ....	36
<b>Figura 5.1.</b> Difratogramas de raio X das amostras de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/ da amostra de Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e NiO.....	38
<b>Figura 5.2.</b> Redução a temperatura programada em hidrogênio para Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ...	40
<b>Figura 5.3.</b> Dessorção a temperatura programada de ácido acético em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TPD). .....	42
<b>Figura 5.4.</b> Dessorção a Temperatura Programada de ácido acético em Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TPD). ....	44
<b>Figura 5.5.</b> Decomposição a Temperatura Programada de ácido acético em fase homogênea (TPDc).....	46
<b>Figura 5.6.</b> Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TPSR). Razão de 3:1 água:ácido acético. ....	49
<b>Figura 5.7.</b> Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TPSR). Razão de 6:1 água:ácido acético. ....	51
<b>Figura 5.8.</b> Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (TPSR). Razão de 9:1 água:ácido acético. ....	53
<b>Figura 5.9.</b> Análise de TG após a reação isotérmica em 673 K por 6 h. ....	55
<b>Figura 5.10.</b> Análise de TG após a reação isotérmica em 773 K por 6 h. ....	56
<b>Figura 5.11.</b> Proposta das rotas da reação de reforma a vapor do ácido acético. ...	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1.</b> Reagentes e gases utilizados.....	32
<b>Tabela 5.1.</b> Área superficial específica BET e propriedades texturais das amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . .....	39
<b>Tabela 5.2.</b> Acidez por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ). .....	40

## LISTA DE ABREVIações E FóRMULAS QUÍMICAS

CH <sub>3</sub> COOH	Ácido Acético / AA
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
CH <sub>2</sub> CO	Ceteno
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno
C*	Coque / Carbono adsorvido
H <sub>2</sub> O	Água
Ni	Níquel
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
SHIFT	Reação Deslocamento Gás Água
C-C	Ligação carbono carbono
TPO	Oxidação a temperatura programada
h	horas
K	Kelvin
rpm	Rotações por minuto
mL	mililitros
min	minutos
m/m	Razão mássica
DRX	Difração de Raio-X
Å	angstrom
s <sup>-1</sup>	Segundos a -1
BET	Teoria de Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Metodo de Barrett-Joyner-Halenda
TPD-NH <sub>3</sub>	Dessorção a temperatura programada de amônia
TPR	Redução a temperatura programada
TG	Decomposição termogravimétrica
TPDc	Reação de decomposição do ácido acético a temperatura programada
TPD	Dessorção à temperatura programada do ácido acético

TPSR	Reforma a vapor do ácido acético a temperatura programada
CG	Cromatógrafo a gás
MS	Espectrômetro de massas
g	grama
m	metro
nm	nanômetro
cm	centímetro
(AnA)	Anidrido Acético

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE ABREVIACÕES E FÓRMULAS QUÍMICAS .....	11
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVO.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1 Reação de reforma a vapor.....	18
3.2 Adsorção e decomposição térmica .....	19
3.3 Reforma a vapor do ácido acético.....	24
4 METODOLOGIA.....	32
4.1 Materiais.....	32
4.2 procedimento experimental .....	33
4.1.1 Preparação dos catalisadores.....	33
4.1.2 Difração de raios X (DRX):.....	33
4.1.3 Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> (BET):.....	33
4.1.4 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ):.....	34
4.1.5 Redução a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ):.....	34
4.1.6 Dessorção à Temperatura Programada do ácido acético (TPD):.....	34
4.1.1 Reação de Decomposição do ácido acético a Temperatura Programada (TPD <sub>C</sub> ):35	
4.1.2 Reação de reforma a Vapor do ácido acético a Temperatura Programada (TPSR):.....	35
4.3 Análise Termogravimétrica (TG) .....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1	Caracterização dos catalisadores .....	37
5.1.1	Difração de raios X (DRX):.....	37
5.1.2	Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	38
5.1.3	Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ):.....	39
5.1.4	Redução à temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ):.....	40
5.2	Dessorção a Temperatura Programada do ácido acético: .....	41
5.3	Reação de Decomposição do ácido acético a Temperatura Programada (TPD <sub>c</sub> ): .....	45
5.4	Reação de reforma a Vapor do ácido acético a Temperatura Programada (TPSR): .....	47
5.5	Análise Termogravimétrica (TG) .....	54
5.6	Sugestão dos mecanismos envolvidos .....	56
6	CONCLUSOES.....	59
7	REFERÊNCIAS .....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento do consumo de energia e a redução das fontes petrolíferas do planeta, que são atualmente a maior fonte de energia disponível, surge a necessidade de desenvolvimento de novas rotas geradoras de energia. Nesse sentido, muitas indústrias possuem processos químicos que utilizam fontes de origem renovável, os chamados processos verdes. A busca por energias limpas, que reduzam os impactos no meio ambiente, se tornou um desafio, e derivados da biomassa vêm ocupando um papel importante na produção de energia, combustíveis e produtos químicos (BRIDGWATER, 2000).

O hidrogênio ( $H_2$ ), além de ser uma importante matéria-prima para a produção de fertilizantes, é crucial para o refino do petróleo e também na desoxigenação de derivados da biomassa para a produção de combustíveis. Além disso, devido as suas características, o  $H_2$  deverá se tornar o combustível mais viável para o uso em células a combustível para geração de energia elétrica. Mas o  $H_2$  só poderá ser considerado uma forma "limpa" de energia, se for obtido a partir de fontes renováveis. Dentre essas fontes pode-se citar como as mais abundantes no Brasil, o bio-óleo proveniente de processos de pirólise de biomassa. Dessa maneira, o estudo de processos que viabilizem a produção de  $H_2$  a partir de matéria prima renovável é de grande interesse tecnológico para o nosso país.

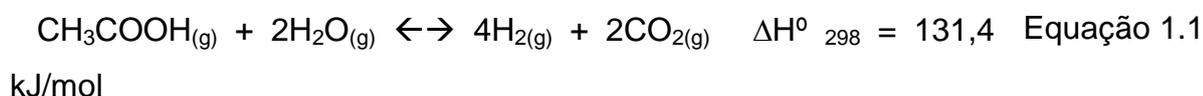
O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos, oriundos das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (CZERNIK et al., 2007). O bio-óleo contém um número elevado de compostos, tais como ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis.

Devido à complexidade do bio-óleo e como a variação na sua composição é dependente da matéria-prima e das condições de pirólise, as pesquisas sobre reforma de bio-óleo tem sido realizadas com compostos modelos, representativos do

bio-óleo. Por exemplo, o ácido acético tem sido a molécula mais estudada, pois é um dos principais constituintes do bio-óleo (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008). Acetona, metanol, butanol, acetol, hidroxiacetaldeído, fenol, etileno glicol, m-cresol, éter di-benzílico, glicose e xilose também têm sido utilizadas como moléculas representativas do bio-óleo em reações de reforma (CAI et al., 2012) e (TAKANABE et al., 2006).

Atualmente uma gama de diferentes componentes, derivados de biomassa, vem sendo estudada por nosso grupo de pesquisa com o objetivo de determinar as rotas de reação de cada um destes componentes sobre catalisadores de níquel (Ni).

Neste trabalho o ácido acético foi escolhido como molécula modelo, por ser um dos componentes majoritário do bio-óleo, para ser reformada (Equação 1.1) sobre catalisadores de Ni. O estudo dos mecanismos e rotas reacionais, envolvidos na dissociação e decomposição são extremamente importantes para o entendimento e determinação dos mecanismos de reforma das moléculas do bio-óleo. O entendimento deste permite a otimização dos processos industriais que reduzam os custos e aumentem a qualidade do produto (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006).



O processo de reforma a vapor gera dióxido de carbono durante a produção de hidrogênio, porém este é consumido pela biomassa durante seu crescimento pelo processo de fotossíntese, podendo ser anulado no balanço geral do dióxido de carbono. Já o dióxido de carbono produzido pelas fontes fósseis, que atualmente são responsáveis por quase todo o hidrogênio produzido, contribui para o aumento de gases poluentes liberados na atmosfera. Por isso estes processos são considerados agressores ao meio ambiente (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006) e (BRIDGWATER, 2000).

O hidrogênio tem um poder energético muito maior que suas matérias primas (biomassa). O hidrogênio possuiu grandes aplicações na indústria, porém nos últimos anos os estudos focam sua utilização na produção de energia como o uso em células a combustíveis. A utilização de hidrogênio em células combustíveis

possui a vantagem de não gerar poluentes. Na transformação do H<sub>2</sub> em energia, a eficiência energética é maior (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006) e (BRIDGWATER, 2000).

O uso do catalisador de níquel-alumina no processo de reforma a vapor é interessante, visto que este catalisador tem suas propriedades físico-químicas bem definidas na literatura e possui aplicação industrial consolidada. Tanto a alumina quanto o níquel possuem baixo custo comercial, o que torna o catalisador relativamente barato.

Estudos de adsorção e decomposição do ácido acético sobre superfícies de óxidos e metais foram realizados por diferentes autores (SCHOOFS; BENZIGER, 1984; LI et al., 2007; ZHANG et al., 2012). Os autores avaliaram e caracterizaram os produtos formados, mas não avaliaram como esses produtos se formaram e que rotas foram necessárias para que estes fragmentos se formassem. Diversos estudos têm sido realizados sobre a reforma a vapor do ácido acético com o objetivo de verificar a influência do tipo de metal e suporte, carga do metal e condições reacionais sobre a produção de H<sub>2</sub>. A desativação do catalisador pela deposição de carbono é um fator importante, mas pouco estudado. Embora haja muitos trabalhos sobre a reforma a vapor do ácido acético, não existem dados na literatura que descrevam as rotas e os mecanismos de formação dos produtos formados.

Assim, o presente trabalho tem o objetivo de estudar as rotas de reação, envolvidas no processo de reforma a vapor do ácido acético sobre a superfície de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conseqüentemente busca-se através deste trabalho uma melhor compreensão do processo de produção de H<sub>2</sub> através de reações de reforma.

## **2 OBJETIVO**

Determinar os produtos e as rotas reacionais envolvidos na decomposição térmica e reação de reforma a vapor do ácido acético sobre um catalisador de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

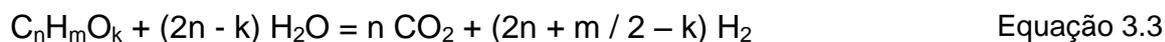
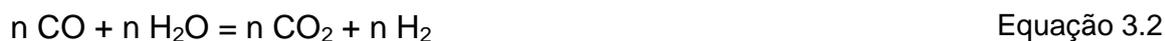
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão apresentadas neste capítulo informações importantes que retratam o estado da pesquisa em relação aos processos de reforma a vapor do ácido acético, o que justifica este estudo e a importância deste trabalho em determinar as rotas da reação da reforma a vapor do ácido acético.

#### 3.1 REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR

Genericamente, o processo de reforma a vapor é uma reação química entre vapor de água e hidrocarbonetos e/ou hidrocarbonetos oxigenados que formam uma mistura de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> entre outros produtos, (MALUF et al., 2003).

A reforma a vapor das moléculas contidas no bio-óleo podem ser descrita de forma simplificada pela seguinte reação genérica representada na Equação 3.1. Porém, as reações de reforma são seguidas pela reação de deslocamento gás-água, descrita na Equação 3.2. Na Equação 3.3, tem-se o processo total representado (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007).



A reforma a vapor foi inicialmente estudada na cidade de Leuna (Alemanha) em 1923 pela BASF que produziu assim o primeiro metanol sintético. A reforma a vapor é vista pelos pesquisadores como um meio potencial de produção de combustíveis para células de combustível. A ideia, a princípio, para aplicação deste processo nos veículos consiste em utilizar um reservatório de metanol associado a uma unidade de reforma a vapor, o que permite substituir os volumosos tanques pressurizados de hidrogênio. Isto permitiria reduzir parte dos problemas de

distribuição ligados aos carros a hidrogênio, embora a maior parte da indústria automobilística e química considere a reforma a vapor a bordo pouco prática.

Porém, existem alguns desafios ligados a esta tecnologia. A reação de reforma ocorre em altas temperaturas, requerendo o uso de materiais capazes de resistir ao calor, que geralmente tem um custo elevado. Por outro lado, os compostos de enxofre presentes no combustível envenenam alguns tipos de catalisadores, tornando, desta maneira, difícil a aplicação do sistema à gasolina normal. As células de combustível de troca de prótons, a baixa temperatura, também podem ser envenenadas pelo monóxido de carbono produzido pelo reator, tornando necessários sistemas complexos de remoção de monóxido de carbono.

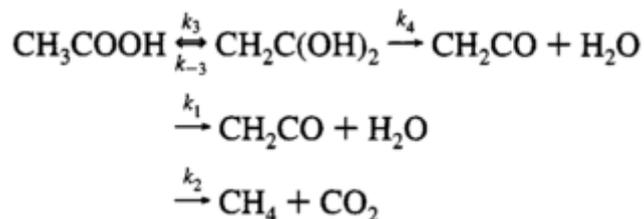
### 3.2 ADSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Madix et. al., 1976 realizaram estudos de adsorção do ácido acético sobre a superfície do níquel em baixa temperatura (30 °C). Estes autores observaram que a decomposição do ácido acético que ocorre por dois caminhos diferentes. O primeiro caminho direto, formando hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Já o segundo caminho, segue para o intermediário anidrido acético, este se decompôs em dióxido de carbono e hidrogênio.

Child e colaboradores em 1964 estudaram a decomposição em fase homogênea do ácido acético, na faixa de 268 a 330 °C. Um equilíbrio reversível que forma ceteno foi observado, além de água e anidrido acético. Os cálculos de entropia e entalpia mostraram que estes compostos se formaram preferencialmente.

Porém, a determinação dos produtos nem sempre é suficiente, pois entender como os produtos de reação se formaram é importante para determinar os seus mecanismos. Assim Duan e Page em 1995 mostraram os pontos de equilíbrio e a transição de estruturas relevantes para os dois mecanismos competitivos de decomposição do ácido acético. O primeiro cálculo estimou a energia de 71,8 kcal/mol para ocorrer a descarboxilação, levando a formação de metano e dióxido de carbono. O segundo prevê uma desidratação que forma ceteno e água, a qual ocorre por dois caminhos: um com duas etapas, com energia de ativação de 73,1

kcal/mol e outro direto, com energia de 76,4 kcal/mol. Em alta temperatura, os três caminhos competem entre si e a ativação da água influencia na quebra das ligações C-O e C-C, conforme é exemplificado na Figura 3.1.



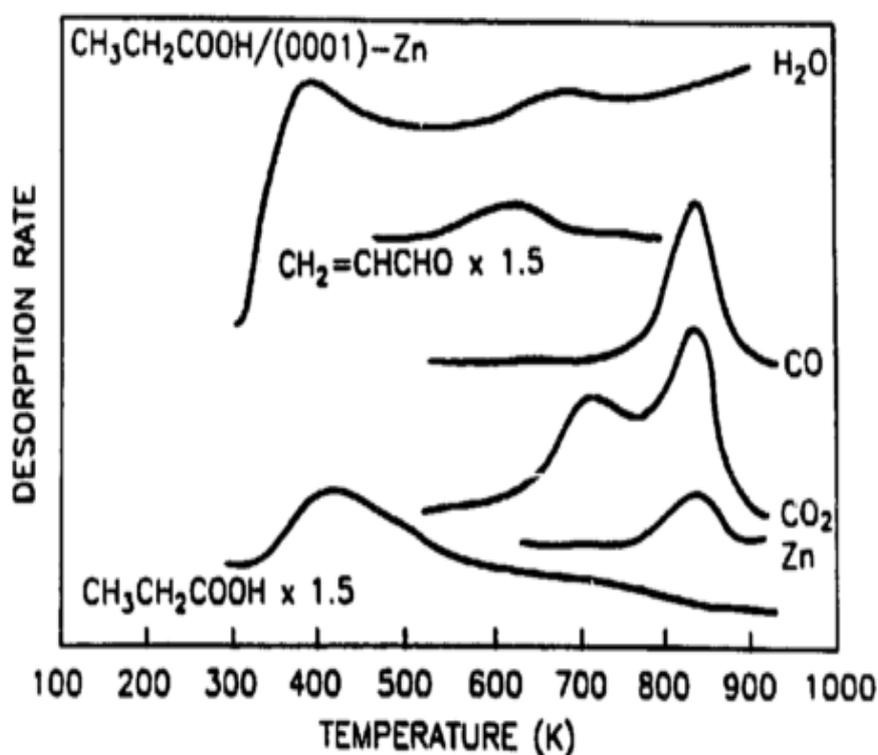
**Figura 3.1.** Esquema da formação de metano e dióxido de carbono (DUAN; PAGE, 1995).

Os estudos dos intermediários da reação, como anidrido acético são importantes para estudo dos mecanismos. Um estudo foi descrito por Schoofs e Benziger em 1984, sobre níquel metálico. O monômero de ácido acético adsorve na superfície do níquel onde ocorre a quebra da ligação C-C formando dióxido de carbono e hidrogênio. O dímero de ácido também se desidrogena adsorvendo acetato, metilas e dióxido de carbono. Os radicais metilas são desidrogenados formando hidrogênio e carbono adsorvido na superfície. Assim, o acetato segue a mesma rota de decomposição do monômero. O anidrido, por sua vez, decompõe-se a 300 K com acetato adsorvido, monóxido de carbono e grupamentos metila e, sua decomposição é semelhante a do dímero de ácido acético.

Assim como Schoofs e Benziger em 1984, Bower et. al., em 2004 realizaram testes de TPD (dessorção a temperatura programada) e observaram a formação de hidrogênio e acetato em baixas temperaturas; entre 320 e 440 K ocorreu a formação de dióxido de carbono e hidrogênio. O acetato não se formou em altas temperaturas, e aparentemente o coque se formou durante toda a reação.

Os produtos oxigenados constituintes do bio-óleo, avaliados sobre uma gama de óxidos possuem uma tendência à seletividade para desidratação ou desidrogenação, (VOHS; BARTEAU, 1988). Os óxidos básicos, geralmente, apresentam alta seletividade para desidrogenação, enquanto os óxidos ácidos favorecem a desidratação, esta última não é interessante no processo de reforma.

Vohs et al (1988) realizaram uma adsorção do ácido acético a temperatura de 300 K, seguido da dessorção. A dessorção completa do ácido acético ocorreu a 600 K, e a água dessorveu mais intensamente em 430 K. Essa formação de água, provavelmente é oriunda da reação do hidrogênio ácido de ácido acético com grupos hidroxila superficiais, deixando acetatos adsorvidos na superfície do catalisador. O ceteno formado na superfície do óxido dessorve em 585 K. Somente em altas temperaturas os óxidos de carbono são dessorvidos, o dióxido em 640 e 740 K e monóxido em 740 K, os picos se coincidem em maior temperatura, conforme é ilustrado na Figura 3.2, (VOHS; BARTEAU, 1988).



**Figura 3.2.** Perfil da dessorção do ácido acético sobre a superfície de Zinco, (VOHS; BARTEAU, 1988) .

Bowker e Houghton em 1983 estudaram a dessorção do ácido acético, previamente adsorvido sobre a superfície do níquel. Água, hidrogênio e o próprio ácido acético foram dessorvidos em temperaturas inferiores a 600 K. A produção mais intensa de monóxido de carbono e hidrogênio foi observada coincidentemente em 690 K. O trabalho ainda sugere que o ácido acético adsorvido na superfície possa sofrer reação com os oxigênios superficiais do óxido de zinco levando a

formação de grupos de hidroxilas e acetatos adsorvidos, como uma simples reação ácido-base ou ainda um ataque nucleofílico do grupamento ácido do carbono sobre a superfície do óxido. Os grupos hidroxilas formados podem se recombinar em uma série de reações levando à formação de água. A formação de ceteno estaria ocorrendo a partir da quebra do anidrido acético (intermediário de reação) formando uma nova molécula de ácido acético e uma molécula de ceteno, diferentemente do que afirmam outros autores (M. BOWKER, H. HOUGHTON, 1983).

Contudo, Chen et. al., em 1986, adsorveram ácido acético em superfícies de monocristais de alumínio, no qual comumente se observa a formação de acetatos adsorvidos e são quebrados em hidrogênio e dióxido e monóxido de carbono. Observou-se ligações C-C, C-O, Al-O e Al-C, indicando que o ácido pode se ligar de diferentes formas a superfície ou ligar-se em dois pontos diferentes da molécula.

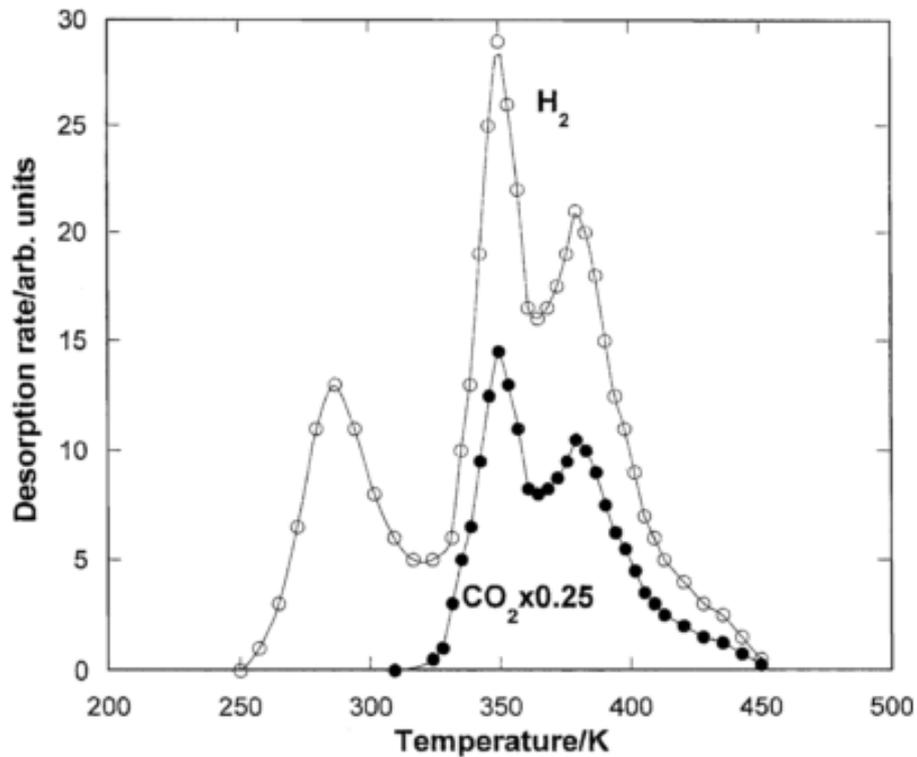
Os mesmos autores realizaram adsorção, a 134 K, com intuito de decompor o ácido acético. Durante a dessorção, próximo a 170 K, ocorre a quebra de ligações e formação dos primeiros produtos, fragmentos com massas de 43, 16 e 1. O ácido acético reage fortemente com a superfície do Al (111) em 120 K, rompendo a ligação O-H em baixa temperatura. A condensação de ácido acético na superfície leva a formação de dímeros.

Gao e Hemminger em 1990, afirmaram que o ácido acético forma dímeros em fase gasosa e líquida na superfície de sólidos. Essa adsorção acontece pelo átomo de oxigênio em baixas temperaturas levando a acetatos, devido ao desprotonamento da molécula de ácido acético. A decomposição térmica subsequente leva a formação de ácido fórmico, aldeído, ceteno, álcoois ou alcanos.

De acordo com Gao e Hemminger (1990), o hidrogênio e o monóxido de carbono são formados na superfície da platina. O hidrogênio oriundo dos grupos hidroxilas dessorvem na temperatura de 354 e 370 K e, os do grupamento metil dessorve em 498 K. Já o monóxido de carbono derivado dos grupos carboxil dessorveu na temperatura de 486 K. O monóxido de carbono, formado na superfície proveniente do rearranjo do carbono e oxigênio dessorve em temperaturas maiores, em 700 K ou a 535 K, (GAO; HEMMINGER, 1990).

Os estudos sobre a adsorção do ácido acético em monocristais de paládio foram realizados a 170 K por Li et. al., (2007). A dessorção do ácido acético ocorreu em 230 e 310 K. Os produtos majoritários de decomposição foram dióxido de carbono a 200 – 400 K, monóxido de carbono a 490 K e hidrogênio a 380 K, (LI et al., 2007).

BOWKER et al., (2004), escolheram o ácido acético como molécula modelo do bio-óleo para estudar os produtos de decomposição. Sobre um monocristal de paládio, o ácido acético foi adsorvido a 220 K e foi feita a dessorção até 550 K. Os testes levaram aos seguintes resultados: em 250 K tem-se a formação de hidrogênio que vai até 300 K. A próxima formação de hidrogênio é de 330 a 450 K com um pico duplo, acompanhado por dióxido de carbono com mesmo perfil, porém em menor concentração. Esse perfil mostra que, inicialmente ocorre um desprotonamento do hidrogênio ácido do ácido acético formando acetato adsorvido na superfície. E em seguida sofre quebra da ligação carbono-carbono liberando dióxido de carbono e hidrogênio oriundo da desidrogenação dos possíveis grupos metilas na superfície do paládio. O perfil de dessorção é mostrado na Figura 3.3.

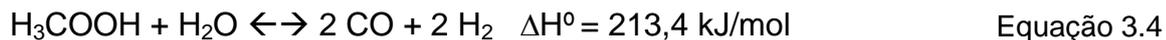


**Figura 3.3.** Perfil de desorção do ácido acético sobre a superfície de paládio, (BOWKER et al., 2004).

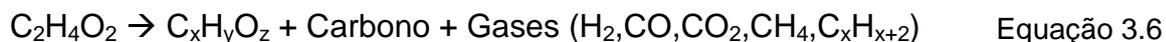
O carbono que se depositou na superfície parece atuar de alguma forma como estabilizador do acetato e esse tem sua presença confirmada, por TPO (oxidação a temperatura programada) realizados na amostra após a reação. A introdução de oxigênio levou a formação de dióxido e monóxido de carbono em quantidades significativas, (BOWKER et al., 2004).

### 3.3 REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO

As reações envolvidas no processo de reforma a vapor do ácido acético são apresentadas através das equações a seguir. A Equação 3.4 apresenta a reforma a vapor do ácido acético, a Equação 3.5 mostra a reação de *shift* (deslocamento gás-água) e por fim, a Equação 1.1 é a reação global do processo, (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007; MOHANTY et al., 2012).



A máxima quantidade produzida de hidrogênio é de dois mols para cada mol de carbono, porém as reações paralelas que levam a formação de metano e etileno podem reduzir essa quantidade de hidrogênio. A Equação 3.6, apresenta grande parte dos produtos que podem ser formados a partir do ácido acético (MOHANTY et al., 2012).



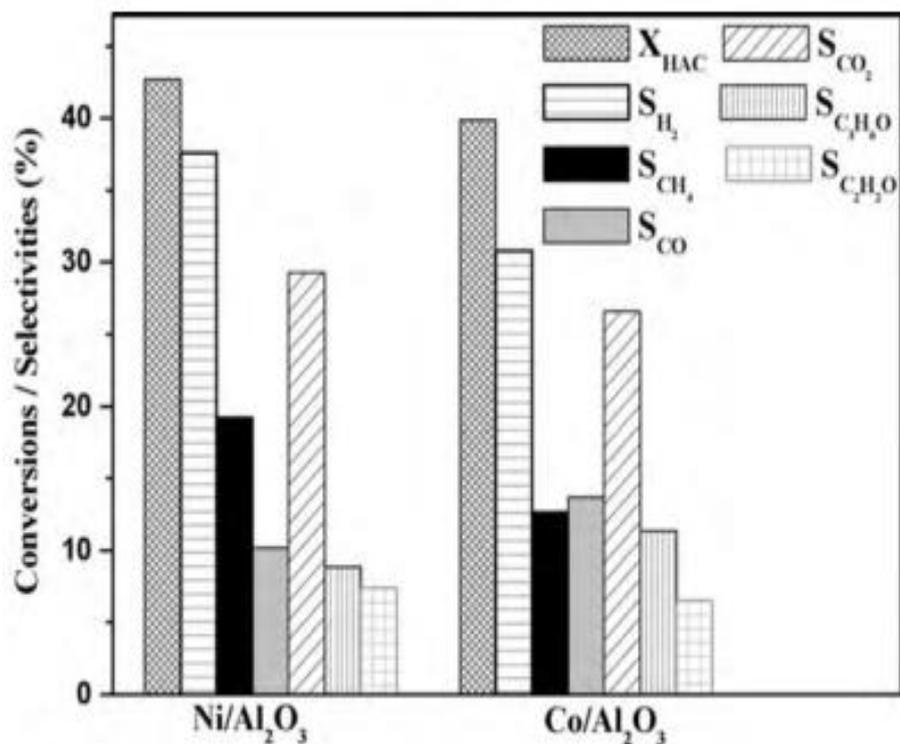
Com o estudo de decomposição, surgiram estudos (Wang et al, 1996) que comparam os dados de reação de reforma a vapor com dados de decomposição térmica. Esses autores mostram como a água influi no meio racional. Eles compararam dois produtos majoritários do bio-óleo, o ácido acético e hidroxiacetaldeído durante a decomposição e a reforma a vapor, e sugeriram o seguinte: os dois compostos se decompõem rapidamente na superfície de catalisador de níquel. O ácido acético forma coque, o qual é oxidado por vapor de água e gaseificado formando óxidos de carbono. O mecanismo de adsorção do ácido acético forma acetato no qual é descarboxilado formando coque e ceteno. A reforma do ácido acético pelo vapor não envolve qualquer intermediário detectável e prossegue até reforma completa formando monóxido de carbono e hidrogênio na superfície do catalisador (WANG et al., 1996).

Wang e colaboradores em 1996 ainda observaram uma grande quantidade de produtos e reações paralelas na reforma a vapor do ácido acético, que levaram a formação de metano e dióxido de carbono. Além disso houve a formação de ceteno e água, sendo que o ceteno pode decompor-se novamente e rearranjar-se, levando à formação de etileno e propileno. Constataram que as reações de cetonização foram favorecidas na superfície da alumina.

Galdámez et al (2005) afirmam que o uso de reatores de leito fluidizado em reações de reforma a vapor reduz significativamente a formação de coque, pois as partículas de coque formadas podem ser gaseificadas mais facilmente no leito

fluidizado. A presença de lantânio, juntamente com o níquel, em um catalisador co-precipitado favoreceu a conversão da biomassa além de reduzir a formação de coque no reator (GALDÁMEZ et al., 2005). Os autores ainda observaram que nas temperaturas de 450 a 650 °C obteve-se melhores rendimentos em hidrogênio e dióxido de carbono, e um decréscimo em produtos hidrogenados como etileno, etano e eteno. A maior seletividade em hidrogênio decorreu do catalisador de Ni-Al, e a adição de lantânio reduziu a seletividade. As maiores razões de água também favoreceram a formação de monóxido de carbono e seletividade de hidrogênio.

A utilização de vários metais de transição já foi avaliada nos processos de reforma a vapor. Dessa forma, Hu e Lu, em 2010 (a) investigaram a reação de reforma do ácido acético usando Ni, Co, Fe, ou Cu sobre alumina. Níquel e cobalto foram ativos para a reação de reforma, enquanto ferro e cobre apresentaram baixa atividade, sendo que o níquel foi mais estável e seletivo. A diferença entre os metais foi atribuída principalmente pela quebra da ligação C-C e C-H. A distribuição dos produtos (Figura 3.4) foi distinta entre o Ni e Co (os mais ativos), sendo que em baixas temperaturas o níquel favoreceu a formação de metano e o cobalto em altas temperaturas favoreceu a formação de monóxido de carbono. O catalisador de cobalto levou à formação de uma grande quantidade de carbono superficial.



**Figura 3.4.** Distribuição de produtos da reforma a vapor do ácido acético para os catalisadores de Ni e Co, (HU; LU, 2010a).

Por ser componente majoritário do bio-óleo, o ácido acético foi usado em estudos de reforma sobre catalisadores de Ni suportados em alumina e lantânio. Os resultados mostraram que o ácido acético interage fortemente com a alumina diferentemente da lantânio. O níquel faz com que a reação ocorra em menores temperaturas, promovendo a reação e diminuindo a formação de carbono depositado na superfície, (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006).

Takanabe e colaboradores em 2006, avaliaram a reação de reforma sobre catalisadores de Pt/ZrO<sub>2</sub>. O catalisador foi ativo em temperaturas acima de 625 K, apresentando conversão de ácido acético de 46,2 %, produzindo dióxido e monóxido de carbono, metano, acetona, e hidrocarbonetos de um carbono e uma seletividade de 8,2 % em hidrogênio. Um mecanismo bifuncional foi proposto pelos autores, onde a Pt e a ZrO<sub>2</sub> realizam a ativação da água e do ácido acético. Uma grande quantidade de material carbonáceo foi formado, e esse é responsável pela desativação da Pt. O coque foi oxidado em alta temperatura pela água, formando hidrogênio e monóxido de carbono.

Diferentes metais tais como Fe, Ni e Co sobre suportes a base de silicatos foram avaliados quanto à sua estabilidade, atividade e seletividade na reação de reforma a vapor. Como relatado pelos autores, o problema de desativação dos catalisadores em diferentes metais é um grande obstáculo a ser superado (IWASA et al., 2010).

A modificação do suporte pode ser uma opção para reduzir a formação de produtos indesejados, assim como foi relatado por Iwasa et. al., 2001. Estes autores utilizaram metais alcalinos no suporte do tipo esmectita. O material modificado apresentou bons resultados referentes à conversão de ácido acético e também à seletividade de hidrogênio. Porém, tanto os catalisadores modificados, como os não modificados, sofreram desativação por formação de carbono com o decorrer da reação.

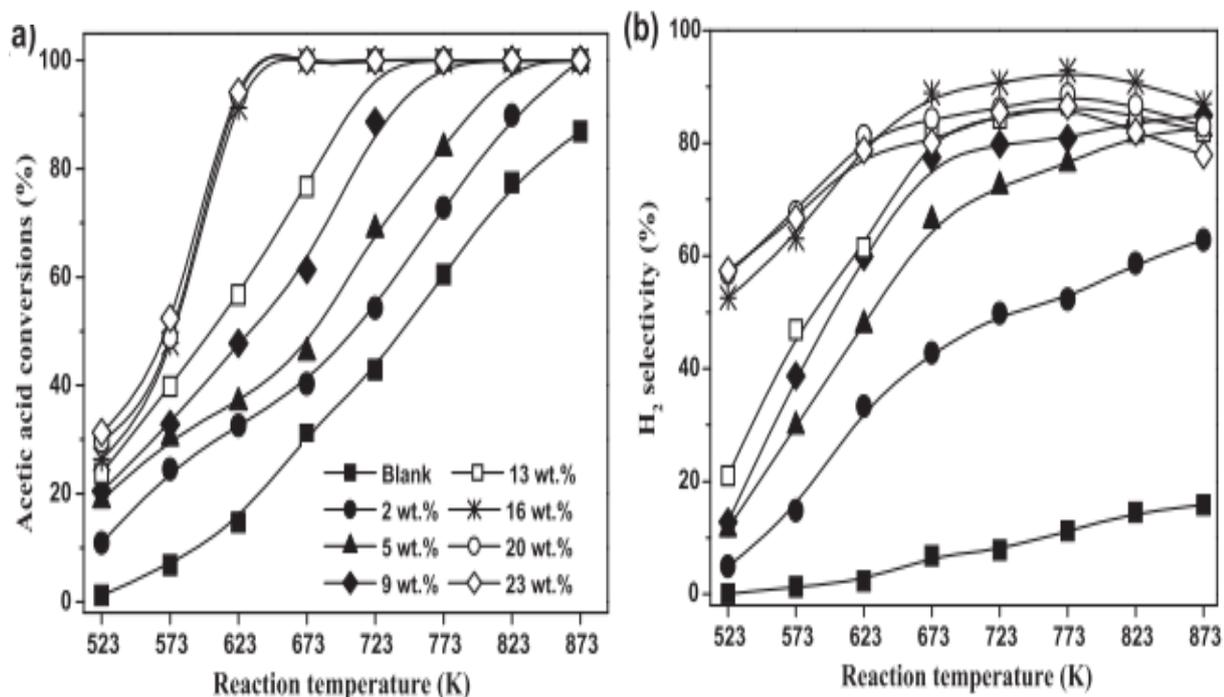
Catalisadores de Pt, Pd, Rh, Ru, Ni suportados em óxidos mistos ( $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) foram avaliados no processo de reforma a vapor do ácido acético (KAKLIDIS et al., 2012). O processo de reforma em si é complexo, pois envolve processos físico-químicos, reforma a vapor, decomposição térmica e catalítica, além da reação de *shift*. Não foi observada a formação de acetona, assim como também não se observou o carbono depositado. Provavelmente, o material carbonáceo foi oxidado por água levando à formação de monóxido de carbono e hidrogênio.

A adição de óxido de metais alcalinos terrosos, como óxido de magnésio em suportes de alta área superficial como a alumina foi avaliada com impregnação de rutênio. A presença do metal alcalino terroso forma um aluminato de magnésio. Essa interação promove a reação de cetonização e sua decomposição em temperaturas maiores. A presença do Ru ativa o catalisador e promove a reforma. O óxido misto é mais resistente à formação de carbono quando comparado à alumina pura (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008).

A carga de metal também pode influir no processo. Bimbela e colaboradores, em 2007 analisaram o efeito do tempo de redução, temperatura de reação, usando catalisadores de níquel co-precipitados, com teores mássicos de 23, 28 e 33 %. Os

melhores resultados foram obtidos com um teor de 33 % na temperatura de reação de 650 °C.

Da mesma forma, Li et. al em 2012, com amostras de níquel sobre zircônia, variando o teor de Ni de 2 a 23 % em massa, analisaram a melhor razão de metal para a reação. Catalisadores contendo teores menores ou iguais a 13 % não foram ativos para a reação de reforma. Já cargas maiores ou iguais a 20 % catalisaram o sistema, contudo favoreceram a formação de metano e a reação reversa da shift reduzindo assim a produção de hidrogênio exemplificado na Figura 3.5. Catalisadores com teores de 16 % de metal apresentaram alta seletividade, sem formação de coque. Os autores destacam ainda que os possíveis formadores de coque foram a polimerização da acetona e a decomposição de CO.



**Figura 3.5.** (a) Conversão do ácido acético em diferentes teores de Ni. (b) Seletividade em hidrogênio para diferentes teores de Ni, (LI; HU; ZHANG; LIU; et al., 2012).

A formação de ligas ou blendas de metais pode ser promissora para redução de coque e aumento da seletividade, (HU; LU, 2010a). Os autores estudaram o níquel e cobalto na reação. O cobalto apresentou bons resultados em baixas temperaturas, enquanto o níquel foi melhor em altas temperaturas.

Em um reator de leito fixo, na faixa de 500 a 750 °C, Pant et. al., (2012) utilizaram catalisadores bifuncionais de níquel e cobalto, sobre suportes mistos de céria/zircônia ou lantânia/alumina, preparados por impregnação ou coprecipitação. O melhor resultado foi obtido com o catalisador bimetálico Ni-Co (0,25:1) sobre céria/zircônia.

Wang et. al., em 2012, prepararam catalisadores coprecipitados de Co-Fe, não suportados para reações em baixas temperaturas. O melhor catalisador foi o de cobalto puro, que alcançou conversão de 100 % de ácido acético e rendimentos em hidrogênio de 96 % a 400 °C. Possivelmente este catalisador tenha apresentado bons resultados, devido à formação de pequenas partículas de cobalto que foram estabilizadas por vapor de água.

Dados de DFT (teoria de densidade funcional) foram elaborados por Alcalá et. al., em 2005, que mediram a cinética de reação de decomposição do ácido acético sobre Sn e Pt suportados em sílicas. Os catalisadores com Sn levaram à formação de etanol, acetaldeído e acetato de etila, porém os catalisadores que possuíam somente Pt apresentaram somente produtos de decomposição simples, como metano e monóxido de carbono.

Os catalisadores, de modo geral, devem apresentar boa estabilidade no meio reacional, ou seja, catalisar a reação por longos períodos de tempos sem que sua atividade e seletividade sejam prejudicadas (LI; HU; ZHANG; LU, 2012). O estudo da reforma a vapor do ácido acético sobre Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizado com a variação do teor de níquel, temperatura de reação e da razão (S/C) vapor/carbono. Os melhores resultados foram com teor de 20% de níquel, temperatura de 623 K e razão (S/C) 7.5:1. Nestas condições, os autores observaram conversão total do ácido acético, seletividade de 93 % em hidrogênio e estabilidade superior a 100 horas de reação. Testes em patamares diferentes de temperaturas indicaram a presença de grupos metila e também hidroxilados na superfície do catalisador, bem como intermediários importantes no processo de reforma para a produção de hidrogênio.

Hu e Lu em 2007, utilizaram os catalisadores bimetálicos de níquel e cobalto na razão de 0,25:1, a 673 K com e S/C = 7,5: Essas condições levaram a conversão

total do ácido acético, enquanto a seletividade foi de 96,3 % para o hidrogênio. O catalisador se manteve estável por 70 horas sem qualquer desativação.

A deposição de coque sobre os catalisadores é indesejável. Assim, Iwasa et. al., em 2010, verificaram a atividade de metais de transição na reação de reforma sobre mesoporosos tipo esmectita. A desativação ocorreu, com formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Dentre os metais estudados a Pt foi superior ao Ni, Co, e Fe suportados em alumina, e dentre os suportes a alumina foi mais eficiente que a zircônia e sílica. A esmectita foi mais eficiente quando suportou-se Ni e Pt, mas a produção de hidrogênio foi comparável entre estes catalisadores.

Catalisadores de cobalto preparados sobre céria/alumina e lantânia/alumina foram avaliados na reação de reforma a vapor do ácido acético. A céria desfavoreceu a formação de cetona e ceteno elevando a formação de hidrogênio. O lantânio reduz a temperatura de reforma do ácido acético. Os dois catalisadores foram muito estáveis, tanto o que contém céria, e o com lantânia foram resistentes à oxidação e formação de coque, (HU; LU, 2010b).

A formação de coque pode ser reduzida com o tratamento e modificação de catalisadores (AN et al., 2011). Os autores usam diferentes cargas de níquel, de 9 a 15 % em massa, na temperatura de 600 °C e na razão de 4 água/ácido acético. Eles constataram que o catalisador de 12 % níquel sobre alumina apresentou o melhor rendimento e a menor deposição de coque.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores, bem como os gases utilizados nos testes catalíticos são apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Reagentes e gases utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza	Marca
Ácido Acético Glacial	CH <sub>3</sub> COOH	HPLC	J.T. Baker
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,90 %	StremChemicals
Nitrato de níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99,39 %	Sigma Aldrich
Ar comprimido (med)	80 % N <sub>2</sub> e 20 % O <sub>2</sub>	99,99 %	White Martins
Gás hidrogênio (em N <sub>2</sub> )	5 % H <sub>2</sub> e 95 % N <sub>2</sub>	99,99 %	White Martins
Gás hidrogênio	H <sub>2</sub>	99,99 %	White Martins
Gás hélio	He	99,99 %	White Martins
Gás nitrogênio	N <sub>2</sub>	99,99 %	White Martins
Gás Amônia	10 % NH <sub>3</sub> e 90 % He	99,99 %	Linde
Mistura Padrão Gasosa	10 % CO <sub>2</sub> , 5 % CO, 20 % CH <sub>4</sub> , 30 % H <sub>2</sub> , 5 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e 30 % He	99,99%	Linde

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1.1 *Preparação dos catalisadores*

O catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado a partir  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) comercial, a qual foi previamente calcinada em um reator tubular de quartzo na temperatura de 1173 K por 8 h. A temperatura foi elevada de 298 K a 1173 K utilizando-se uma taxa de 3 K/min sob fluxo de 100 mL/min de ar comprimido medicinal. A alumina, após a calcinação, foi impregnada com solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado. A solução foi homogeneizada em rota evaporador por 1 h a 30 rpm e, em seguida, cerca de 2,0 g de alumina foi adicionada a solução de nitrato de níquel (5 mL com concentração de 1,02 mol/L). A mistura permaneceu sob agitação por 2 h. Após a evaporação da água a 343 K, a amostra foi seca em estufa a 373 K por 2 h e, em seguida, calcinada a 823 K por 6 h em rampa de 3 K/min em fluxo de 100 mL/min de ar comprimido medicinal. A amostra foi preparada para conter uma carga nominal final de 15 % Ni (m/m).

### 4.1.2 *Difração de raios X (DRX):*

Os difratogramas foram obtidos usando um equipamento da marca Shimadzu 6000, com radiação K $\alpha$  do Cu (1,54 Å), com velocidade de varredura de 0,02 °/s e ângulo de varredura de  $5 \leq 2\theta \leq 50$ .

### 4.1.3 *Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> (BET):*

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento Nova 1200 Series da Quanta Chrome. As amostras foram previamente tratadas termicamente a 473 K por 1 h, e a adsorção de N<sub>2</sub> foi realizada a 77 K à pressão atmosférica. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas obtidas, utilizando o software Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Version 1.19. A área específica foi determinada pelo método BET e o volume e diâmetro de poros pelo método BJH.

#### *4.1.4 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>):*

Os experimentos de TPD de amônia foram realizados em um equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome. A amostra foi aquecida a 373 K em atmosfera de He por 1 h para limpeza da amostra. Em seguida, a adsorção de NH<sub>3</sub> foi realizada utilizando-se uma mistura de 10% de NH<sub>3</sub> em He, sendo a amostra saturada a 373 K por 30 min. Em seguida a amostra foi limpa com He por 30 min, retirando as moléculas não adsorvidas. A dessorção de NH<sub>3</sub> foi realizada aquecendo-se a amostra de 373 a 1073 K utilizando uma rampa de 10 K/min.

#### *4.1.5 Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>):*

Os experimentos de TPR foram realizados em um equipamento da marca Micromeritics modelo 2920. A amostra foi previamente aquecida a 473 K sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub>. Após a limpeza, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e aquecida novamente a 1273 K, a uma taxa de 10 K/min sob fluxo de 30 mL/min de uma mistura com 5% H<sub>2</sub> em nitrogênio.

#### *4.1.6 Dessorção à Temperatura Programada do ácido acético (TPD):*

As curvas de TPD do ácido acético foram realizadas em um reator tipo U de quartzo, contendo a amostra de catalisador suportado em um leito fixo de lã de quartzo. Para a amostra Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fez-se a redução a 773 K por 1 h sob fluxo de H<sub>2</sub> na vazão de 30 mL/min. Com a amostra previamente reduzida e resfriada em argônio, passou-se uma corrente de Ar saturada com ácido acético na vazão de 50 mL/min por 30 min. A saturação ocorreu pela passagem de Ar em um saturador contendo ácido acético e mantido a 333 K. Após a adsorção, a superfície da amostra

foi limpa com Ar por 30 min sob fluxo de 30 mL/min. A dessorção ocorreu aquecendo-se a amostra de 473 a 1273 K, a uma taxa de 10 K/min e o efluente analisado por um espectrômetro de massas.

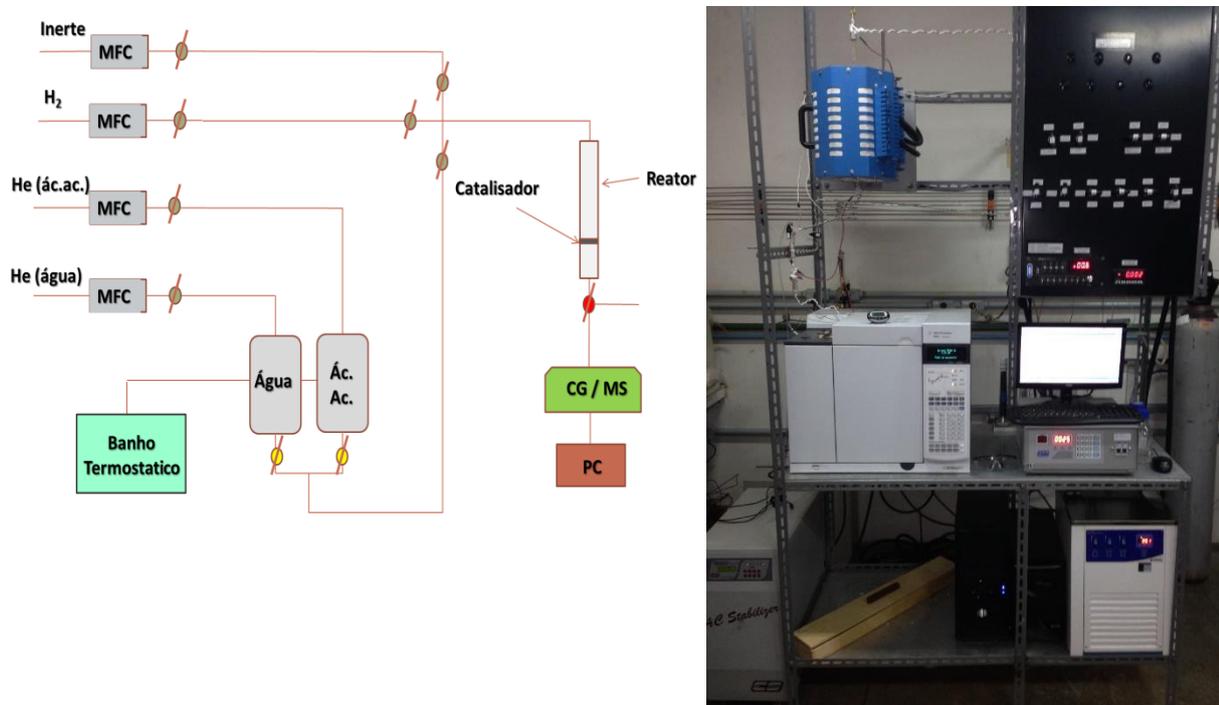
#### *4.1.1 Reação de Decomposição do ácido acético a Temperatura Programada (TPD<sub>C</sub>):*

As curvas de TPD<sub>C</sub> de ácido acético foram obtidas aquecendo-se uma corrente de He saturado com ácido acético. A saturação foi realizada passando-se He em um saturador com ácido acético líquido à temperatura de 308 K controlada por um banho termostático. O vapor de ácido acético arrastado seguiu por um caminho aquecido a 333 K até o reator tubular de quartzo sem catalisador. A temperatura do reator foi controlada por um forno elétrico e o teste ocorreu na faixa de 473 a 1273 K, com aumento de temperatura em patamares de 50 em 50 K. Em cada um dos patamares foram realizadas três amostragens do efluente e analisadas usando-se um cromatógrafo de gás.

#### *4.1.2 Reação de reforma a Vapor do ácido acético a Temperatura Programada (TPSR):*

A amostra de catalisador foi suportada em um leito de lã de quartzo e colocada em um reator tubular. A amostra foi então reduzida sob fluxo 30 mL/min de H<sub>2</sub> na temperatura de 773 K por 1 h. Após a redução, o reator foi alimentado com dois fluxos de He saturados com água e ácido acético. A alimentação foi realizada em saturadores, contendo água e ácido acético, mantidos na temperatura de 308 K. A corrente de He saturada com ácido acético foi mantida fixa em 13 mL/min e variou-se a vazão da corrente saturada com água em três diferentes fluxos de 30, 60 e 120 mL/min, resultando em razões molares entre água:ácido acético de 3:1, 6:1 e 9:1, respectivamente. As curvas de TPSR foram obtidas aquecendo-se o reator de 473 a 1023 K em patamares de 50 em 50 K, em cada um destes patamares foram

realizadas três amostragens contínuas via cromatógrafo de gás. O sistema reacional utilizado esta apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Esquema e imagem do sistema reacional.

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com intuito de analisar a formação de coque, em amostras submetidas a reações de estabilidade térmica, em duas temperaturas diferentes 673 K e 773 K após 6 h de reação em patamar isotérmico. Os experimentos foram realizados em uma termo balança SDT Q600 da marca TA Instruments. A amostra foi aquecida a 298 a 1273 K sob fluxo de 30 mL/min de Ar.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

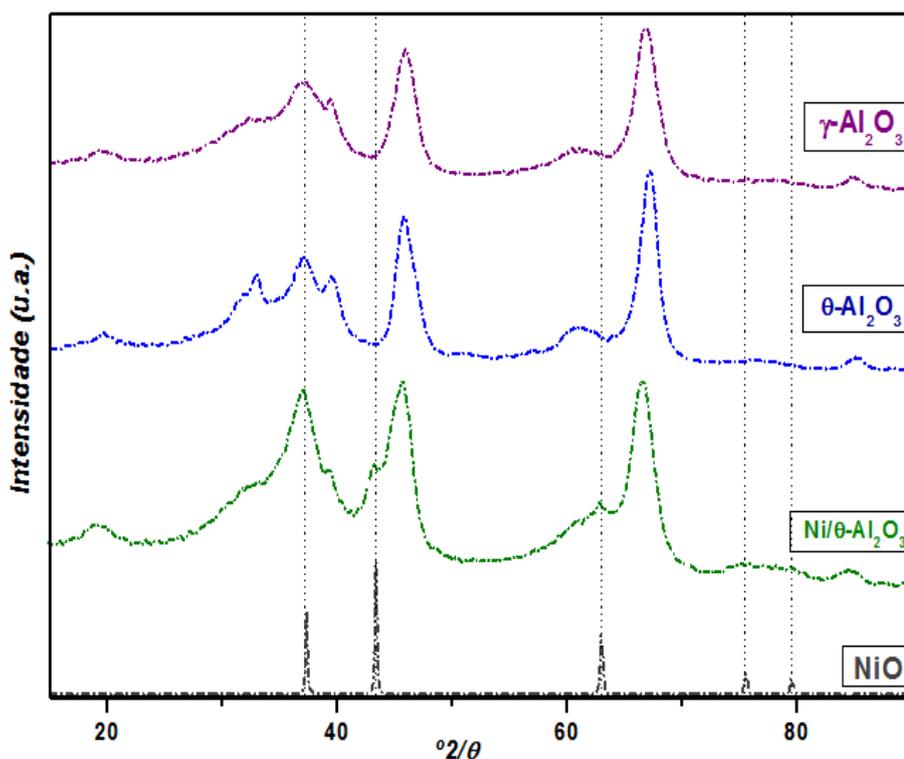
As caracterizações das amostras permitiram determinar as propriedades e mudanças que ocorreram, tais como dispersão do metal, mudança de fase do suporte, disposição do metal na superfície, propriedades texturais e modificações na área superficial das amostras.

#### 5.1.1 Difração de raios X (DRX):

Os difratogramas das amostras de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO são apresentados na Figura 1. A amostra de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta picos característicos desta fase em  $2\theta$  igual a 32,8, 33,6, 39,4, 45,0 e 67,4° (JCPDS 46-1131). Com o tratamento térmico (calcinação a 1173 K) da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial pode-se observar que picos de difração se tornaram mais intensos e finos, indicando a mudança de fase de  $\gamma$  para  $\theta$ , (LEVIN; BRANDON, 2005).

De acordo com Levin e Brandon em 2005, o material possui uma nova estrutura que possui grupo espacial [C2/m e 20] contendo íons e cátions de alumínio igualmente distribuídos em estruturas octaédricas e tetraédricas. Embora a verdadeira simetria seja monoclinica, está também pode apresentar a fase ortorrômbica.

O difratograma de raios x da amostra de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta todos os picos do suporte  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os cristalitos de NiO aparentemente estão dispersos uma vez que a intensidade dos picos de níquel são baixas comparados com seu óxido puro, e a estrutura deste é cúbica de face centrada Fm3m em  $2\theta$  37,3, 43,3 e 62,9° (JCPDS 47-1049). A formação de aluminato de níquel não foi observada na amostra de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 5.1.** Difratogramas de raio X das amostras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ .

### 5.1.2 Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ .

Os dados de área superficial específica BET e propriedades texturais das amostras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  são apresentados na Tabela 5.1. A área da amostra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi de  $175 \text{ m}^2/\text{g}$  e após a calcinação da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $1173 \text{ K}$  por  $8 \text{ h}$ , a área diminuiu para  $164 \text{ m}^2/\text{g}$ . Esta redução pode ser devida a sinterização parcial deste material provavelmente pela mudança de fase de  $\gamma$  para  $\theta$ . Após a impregnação de níquel sobre  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  verificou-se novamente redução da área para  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ , este decréscimo foi atribuído ao recobrimento da superfície e poros da alumina por óxido de níquel (LIBERATORI et al., 2007).

Pode-se observar uma pequena variação no volume de poros das três amostras (Tabela 5.1). O volume dos poros após o tratamento térmico a  $1173 \text{ K}$  por  $8 \text{ h}$ , passou de  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$  para  $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a mudança de fase da alumina mudou a porosidade e ocasionou este aumento. Com a impregnação do níquel, o volume

passa a 0,31 cm<sup>3</sup>/g, indicando o bloqueio e formação de cristalitos de níquel no poros do material, assim como constatado por Liberatori e colaboradores em 2007.

**Tabela 5.1.** Área superficial específica BET e propriedades texturais das amostras de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,3	0,4	0,3
<b>Diâmetro médio de Poros (nm)</b>	8,0	10,0	9,0
<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	175	164	140

O diâmetro de poros do material de partida foi de 8,0 nm, com o aumento da temperatura no tratamento térmico esse diâmetro médio passou a 10,0 nm. Esse aumento justifica-se pela mudança de fase do material e está coerente com os dados de volume de poros. Também mantendo relação com esse volume de poros, o diâmetro dos poros é reduzido para 9,0 nm após a impregnação com níquel, pois há a formação de partículas de óxido de níquel no interior destes poros.

### 5.1.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>):

Os dados de dessorção de amônia a temperatura programada são apresentados na Tabela. 5.2. Essa caracterização mostra que o tratamento térmico realizado com o intuito de reduzir a acidez superficial da alumina, eliminando seus grupos ácidos superficiais foi bem sucedida. Pode-se observar uma diminuição significativa da densidade dos sítios ácidos de 1,6x10<sup>-1</sup> mmol/g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 8,5x10<sup>-2</sup> mmol/g de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A acidez da alumina é indesejada, eleva a formação de subprodutos de reação (eteno), os quais são precursores de carbono pirolítico, uma vez que se pretende avaliar apenas a atividade do níquel na reação. Essa acidez

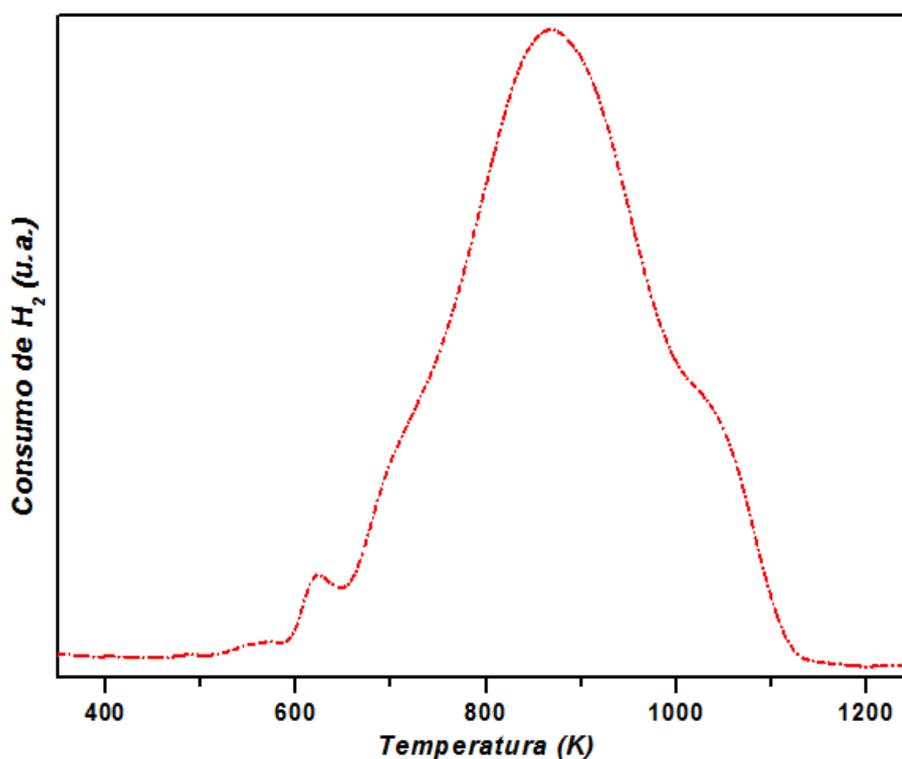
pode conduzir para formação de produtos indesejados, mascarando os reais caminhos de reação na superfície do níquel.

**Tabela 5.2.** Acidez por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Acidez-NH <sub>3</sub> (mmol/g)	1,6x10 <sup>-1</sup>	8,5x10 <sup>-2</sup>	---

#### 5.1.4 Redução à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>):

O TPR em hidrogênio para a amostra de Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem seu perfil apresentado na Figura 5.2. Como descrito por Andonova et. al., (2011), observa-se um pico pequeno entre 600 e 650 K, que é atribuído ao óxido de níquel livre, sem interação com o suporte.



**Figura 5.2.** Redução a temperatura programada em hidrogênio para Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

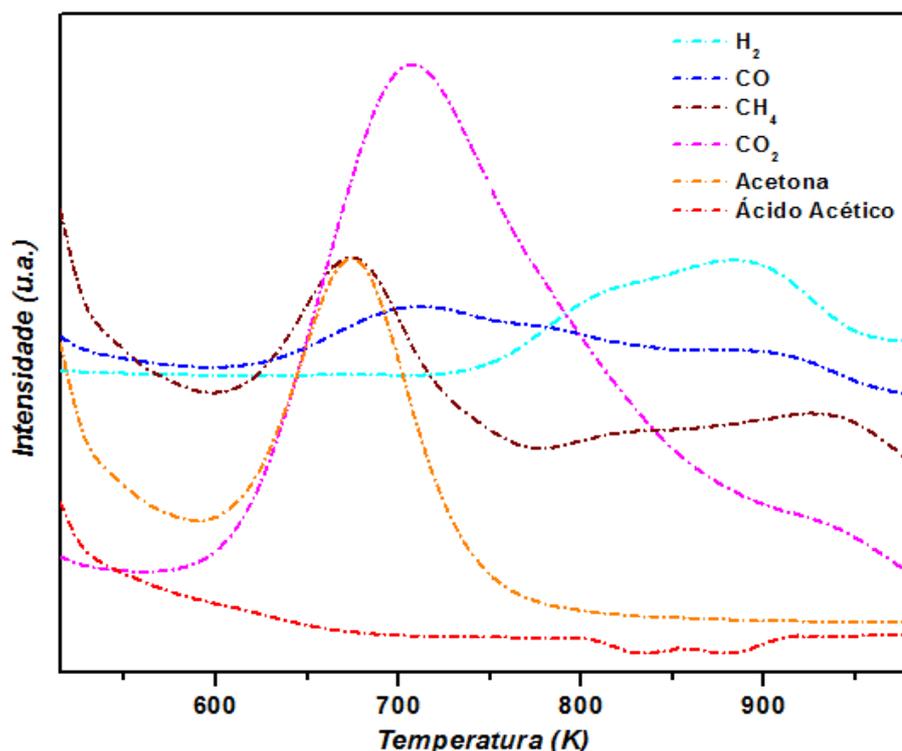
O pico de redução na região de 600 até 1100 K, com inflexões em aproximadamente 750 e 1050 K e máximo em 850 K, que pode ser atribuído à redução de “clusters” de NiO com diferentes graus de interação com a alumina, (DIAS; ASSAF, 2008; ANDONOVA et al., 2011). O consumo de hidrogênio em altas temperaturas (1050 K) está associado com a redução do precursor de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, possivelmente oriundo de uma interação causada pela difusão do níquel em altas temperaturas. Esse resultado em conjunto com os resultados de XRD sugere que o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi formado em pequenas quantidades e as partículas desse aluminato são pequenas.

## 5.2 DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DO ÁCIDO ACÉTICO:

Os ensaios de dessorção a temperatura programada do ácido acético sobre o suporte  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados na Figura 5.3. Durante a realização dos ensaios observou-se a formação e a dessorção de H<sub>2</sub>O em baixa temperatura em torno de 500 K (não apresentada nesta figura). Em experimento semelhante Vohs e Barteau (1988), realizaram a dessorção do ácido acético em superfície de óxido de zinco também observou a formação de H<sub>2</sub>O. Esta água pode ser formada através da reação do ácido acético com oxigênio reticular na superfície do óxido resultando na formação de acetato.

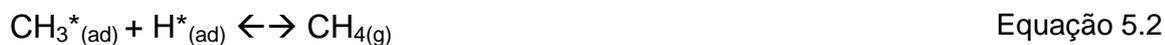
Em temperaturas intermediárias em torno de 660 K, observa-se a dessorção de acetona, e CH<sub>4</sub>. Em torno de 710 K verifica-se a dessorção de CO<sub>2</sub>. A formação de acetona e CO<sub>2</sub>, são produtos da reação de cetonização do ácido acético, no qual ocorre conforme apresentado na Equação 5.1. Takanabe e colaboradores (2008) relataram que a acetona também pode sofrer reações secundárias, que levam a formação de coque e outros óxidos na superfície da Alumina.





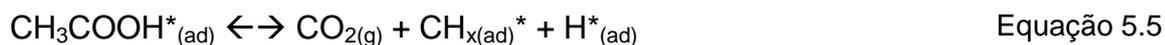
**Figura 5.3.** Dessorção a temperatura programada de ácido acético em  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPD).

Paralela à formação de acetona, há a formação de CH<sub>4</sub>, que segundo Basile et. al., em 2008, pode ser formado por meio do craqueamento da molécula de ácido acético. A quebra da ligação C-C leva à formação de radicais CH<sub>3</sub><sup>\*</sup> e seguido de tautomerismo de hidrogênio resulta na formação de CH<sub>4</sub>, conforme a Equação 5.2. Os resultados sugerem que a hidrogenação e formação de CH<sub>4</sub>, é favorecida apenas em baixas temperaturas de reação (650 – 680 K) e, em temperaturas mais elevadas (850 – 950 K) observa-se a formação de H<sub>2</sub>, a qual pode ser favorecida pela decomposição dos grupos metila conforme Equações 5.3 e 5.4.



A formação de CO<sub>2</sub> está associada à reação de cetonização, como já foi discutido acima, mas como pode ser visto na Figura 5.3. Contudo em temperaturas

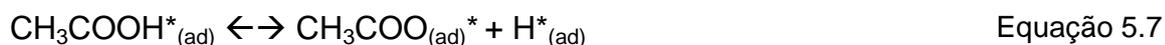
acima de 800 K, observa-se ainda a formação de CO<sub>2</sub> e um pequeno aumento na formação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. A formação destas espécies pode estar associada à decomposição de acetato conforme a Equação 5.5. e seguido das reações de hidrogenação e decomposição das espécies CH<sub>3</sub> conforme as equações 5.2 a 5.4., (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006).



Observa-se a dessorção de CO em baixa intensidade. Vohs e Barteau em 1988, relatam que o surgimento de CO e CO<sub>2</sub> em altas temperaturas está associado à oxidação de carbono superficial, por oxigênio atômico constituinte da rede cristalina do óxido suporte.

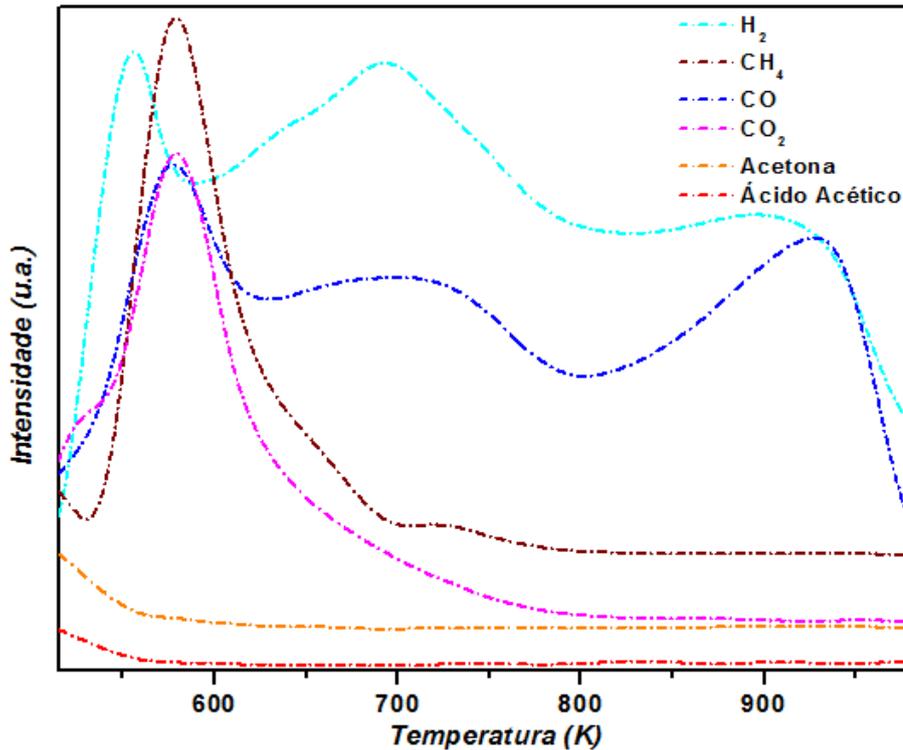


Os resultados da dessorção a temperatura programada do ácido acético, sobre o catalisador Ni/Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente reduzido, são apresentados na Figura 5.4. Observa-se que inicialmente a baixas temperaturas (550 K) ocorre apenas a dessorção de H<sub>2</sub>, o qual pode ser formado através da adsorção e dissociação do ácido acético sobre a superfície do Ni conforme representado na Equação 5.7. Resultados similares a estes foram previamente descritos por Bower e colaboradores (2004), sobre superfície do metal paládio.



Observou-se a formação de H<sub>2</sub>O com alta intensidade (não apresentada na Figura. 5.4). Deve-se considerar que a adsorção do ácido acético foi realizada a baixa temperatura (373 K). Quando se tem o ácido acético concentrado na superfície a formação de anidrido acético e H<sub>2</sub>O é termodinamicamente favorecida nestas condições e pode ser representada pela Equação. 5.8. Dados estes que se comparam aos dados de Bower e Houghton (1983) e Madix et. al., (1976).

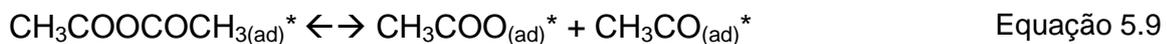




**Figura 5.4.** Dessorção a Temperatura Programada de ácido acético em Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPD).

Madix e colaboradores em 1976 assim como Schoofs e Benziger (1984), descrevem que o anidrido acético se decompõe na superfície do metal resultando na formação de acetato e acetil, fortemente adsorvido segundo a Equação 5.9.

Essa segunda quebra gera grupos acetato e um acetil fortemente adsorvidos ligados ao metal. Assim, ocorrem novas quebras e em temperaturas em torno de 570 K verifica-se a desorção de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO (Figura 5.4) sugeridas pelas Equações 5.10 e 5.11.



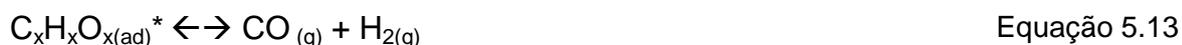
Os radicais metila que se mantêm adsorvidos comportam-se de duas maneiras: em baixa temperaturas (600 K) o radical metila é hidrogenado por hidrogênios

remanescentes na superfície do catalisador levando a formação e dessorção de metano (Equação 5.2.). Com o aumento da temperatura, a desidrogenação é favorecida, apresentado nas Equações 5.3 e 5.4, levando a formação de H<sub>2</sub> e coque.

De acordo com, Bower et. al., (1982), em temperaturas intermediárias (600-700 K) tem-se a formação de CO e H<sub>2</sub> derivados da reação de decomposição do formaldeído, Equação 5.12.



Em temperaturas mais altas (900 K) podem ocorrer dois processos diferentes, um proposto por Vohs e Barteau (1988), o primeiro, onde o níquel poderia estar parcialmente oxidado e com aumento da temperatura, oxidar o carbono superficial. Ou como proposto por, Bower e Houghton em 1983, é possível que esteja ocorrendo a decomposição de material carbonáceo, depositado em etapas anteriores como mostrado Equação 5.13.

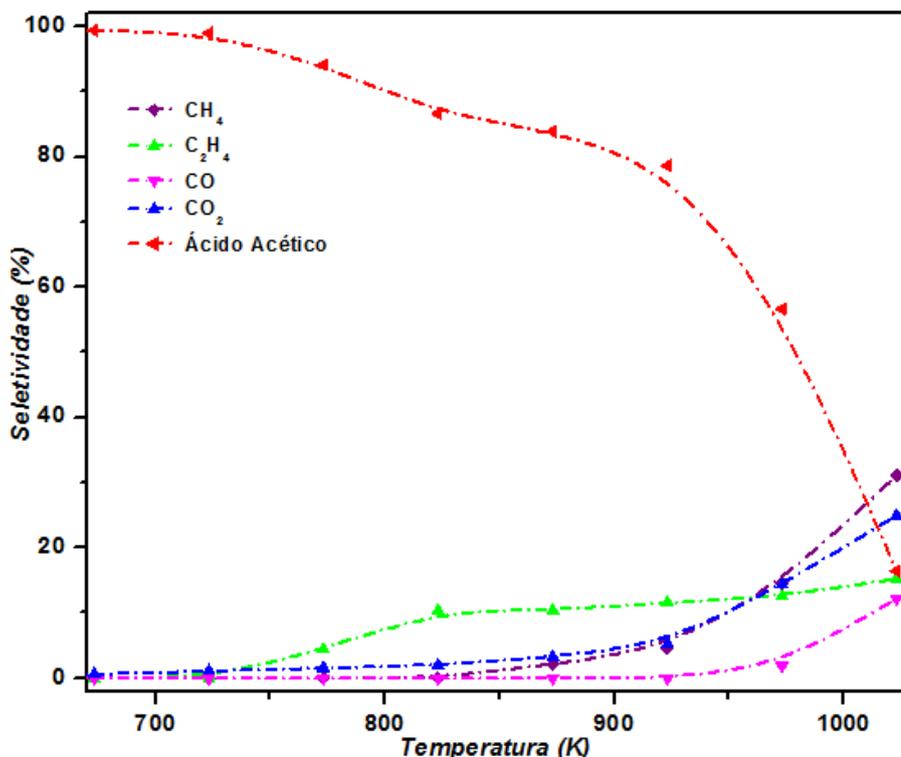


### 5.3 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD<sub>C</sub>):

Os resultados de decomposição em fase homogênea, em condições de pressão de ácido acético e tempo de residência similar ao usado nos ensaios de TPSR, estão apresentados na Figura 5.5. Os resultados mostram que os produtos de decomposição formados são CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. A decomposição em fase homogênea é significativa em temperaturas acima de 923 K. Estes resultados estão de acordo com os descritos previamente por Child (1964), nos quais não se observa a decomposição em temperaturas abaixo de 723 K. Em temperaturas entre 773 a 973 K, observa-se a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Basagiannis e Verykios (2006) sugerem que a formação de etileno pode ocorrer através do rearranjo da molécula de ácido acético, liberando O<sub>2</sub>, como mostrado na Equação 5.14.



Equação 5.14.



**Figura 5.5.** Decomposição a Temperatura Programada de ácido acético em fase homogênea (TPDc).

Na região de alta temperatura, acima de 870 K observa-se a formação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, indicando que nesta região de temperatura ocorre a quebra da ligação carbono-carbono. Segundo Basagiannis e Verykios (2006), concomitante com essa quebra da ligação C-C deve ocorrer um transferência de hidrogênio ácido da carbonila do ácido acético para o radical metila resultando na formação de CH<sub>4</sub> conforme a Equação 5.15.



Equação 5.15

Em temperaturas acima de 973 K verifica-se a formação de CO, para a formação é plausível sugerir que ocorra inicialmente uma reação de decomposição conforme a Equação 5.16, formando H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>CO. Em seguida uma segunda reação de decomposição do CH<sub>2</sub>CO no radical metileno (CH<sub>2</sub>) e CO apresentado na Equação 5.17. Dois radicais CH<sub>2</sub> poderiam transferir hidrogênio entre si para a

formação do CH<sub>4</sub> (Equação 5.18). Este mecanismo justifica-se pelo aumento de CH<sub>4</sub>, não acompanhado de CO<sub>2</sub>, que antes eram estequiometricamente oriundos da mesma reação de decomposição Equação 5.15.



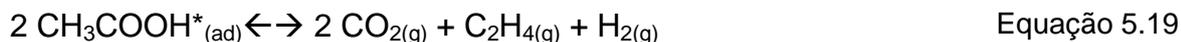
#### 5.4 REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR):

Os resultados de reforma a vapor do ácido acético sobre a amostra de Ni/Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na razão de H<sub>2</sub>O: ácido acético de 3:1 são apresentados na Figura 5.6, na qual pode-se observar a formação de produtos como H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Diferentemente dos ensaios TPD, no qual o ácido acético foi adsorvido a temperatura ambiente, os reagentes nestes experimentos de TPSR foram alimentados continuamente durante a reação com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos, em baixas temperaturas (573 K), observa-se a formação de apenas CO. Isso indica que nesta temperatura inicia-se a quebra da ligação C-C, contudo não ocorre a formação de H<sub>2</sub>, portanto não ocorre a reação de reforma, possivelmente devido à não ativação significativa da H<sub>2</sub>O e também não ocorre a decomposição das espécies CH<sub>3</sub> formadas na quebra da ligação C-C. Quando analisa-se o TPD tem-se a formação de anidrido acético que decompõe-se em CH<sub>3</sub>COO<sub>(ad)</sub>\* e CH<sub>3</sub>CO<sub>(ad)</sub>\* (Equação 5.9). A formação de CO observada no TPSR em baixa temperatura (Figura 5.8) possivelmente ocorra através da decomposição de CH<sub>3</sub>CO<sub>(ad)</sub>\* em CH<sub>3(ad)</sub>\* e CO<sub>(g)</sub>, conforme Equação 5.11. Neste caso, haveria o acúmulo das espécies CH<sub>3(ad)</sub>\* e CH<sub>3</sub>COO<sub>(ad)</sub>\*, de maior estabilidade térmica sobre a superfície do níquel.

Conforme descrito por Bower e Houghton em 1983 e Madix e colaboradores em 1976, formação de anidrido já era esperada, pois altas concentrações de ácido

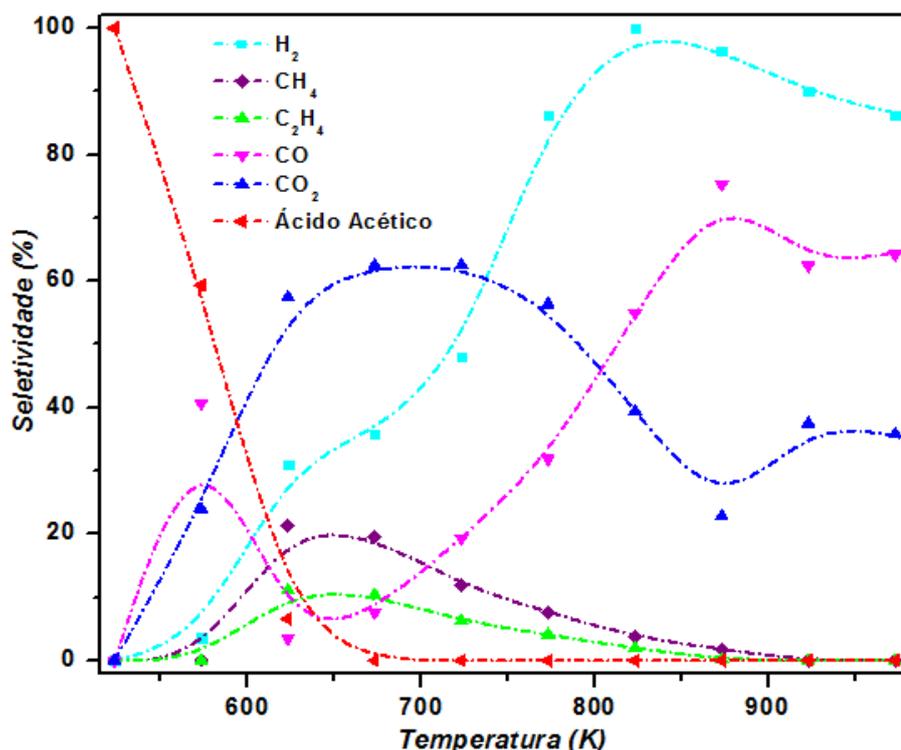
acético e baixas temperaturas favorecem a formação dos dímeros, que podem levar à formação de anidrido (Equação 5.8). Isto é confirmado pela formação de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, processo esse descrito pelas Equações 5.9, 5.10, 5.11, 5.2, 5.3 3 5.4 que também foi observado por Schoofs e Benziger (1984). Estes observaram a formação de etileno que aparentemente está associado com as altas concentrações de ácido acético na superfície.

Conforme é ilustrado na Figura 5.6, a região de 650 K, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> atingem seus máximos de seletividade. Em testes de dessorção rápida na superfície do níquel, Madix e colaboradores (1976) observaram a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Com base nestes autores citados e nos perfis observados, as reações apresentadas nas Equações 5.15 e 5.19, podem estar ocorrendo levando à formação de tais produtos.



Os grupos metila formados a partir da quebra do acetil e acetato, oriundos do ácido acético ou anidrido acético, são convertidos principalmente em CH<sub>4</sub> em baixas temperaturas, conforme mostra a Equação 5.2. Com o aumento da temperatura (723 K) as reações de hidrogenação são suprimidas, e novas reações são favorecidas as de desidrogenação e reforma completa.

Em 2008 Basile e colaboradores relataram que baixas temperaturas favorecem a hidrogenação dos radicais metilas formados, levando-os à formação de metano. Neste trabalho, somente em temperaturas mais altas (~ 773 K) ocorre a desidrogenação dos radicais metilas, elevando a produção de hidrogênio, produção essa iniciada a partir de 623 K. Além disso a desidrogenação leva à formação de coque na superfície do catalisador.



**Figura 5.6.** Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPSR). Razão de 3:1 água:ácido acético.

Em 723 K, há um aumento na formação de H<sub>2</sub> e CO que ocorre simultaneamente com a queda na formação de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO estão relacionados, são produtos da mesma reação. Provavelmente, como descrito por Basagiannis e Verykios(2008), esteja ocorrendo uma reação de decomposição do ácido acético que leva à formação dos produtos, como apresentado na Equação 5.20. Ou ainda, os produtos hidrogenados se acumularam na superfície, sendo estes desidrogenados em altas temperaturas, e o coque que havia se formado foi oxidado por oxigênio atômico, oriundo da estrutura da amostra. De acordo com Vohs e Barteau (1988), essa reação de oxidação, inicia-se acima de 680 K, temperatura próxima à observada neste trabalho a mesma é representada pela Equação 5.6.



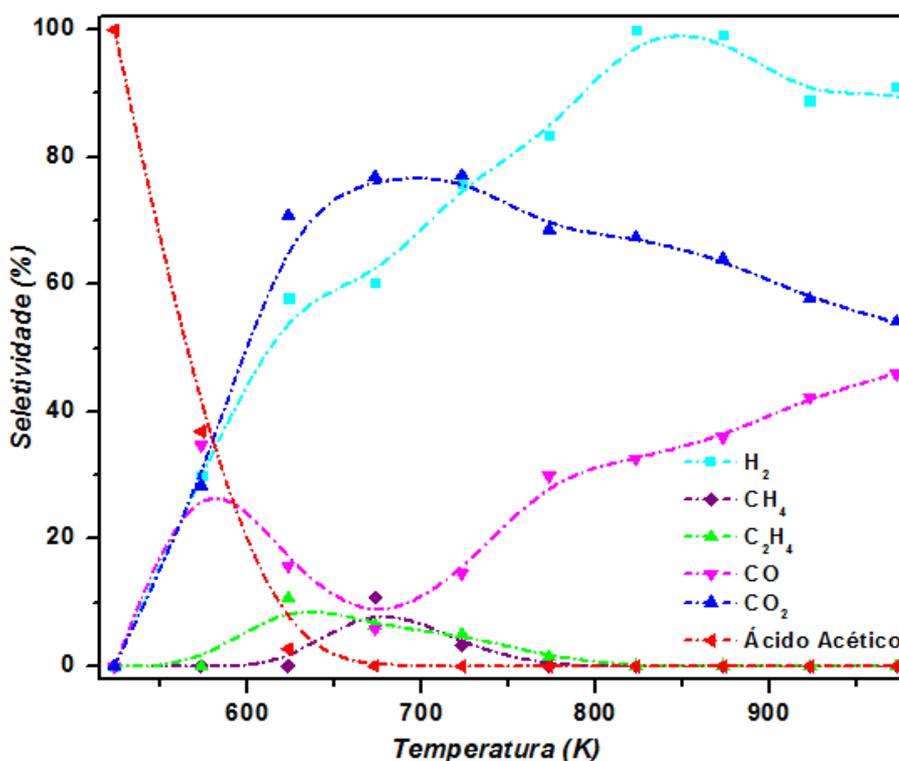
Observa-se a ocorrência da reação reversa da *shift* em altas temperaturas (773 K), a qual é favorecida principalmente em baixas razões de água:ácido acético.

Dessa forma, o deslocamento do equilíbrio desta reação desfavorece a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e conseqüentemente aumenta a produção de CO, na razão 3:1. Esse efeito é tão intenso que as seletividades de CO e CO<sub>2</sub> se invertem em altas temperaturas, como descrito por Basagiannis e Verykios (2007) e apresentado na Equação 5.21.



Os resultados de reforma a vapor do ácido acético sobre a amostra de Ni/Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na razão de 6:1 são apresentados na Figura 5.7. A reação levou à formação dos produtos H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Apesar de apresentar os mesmos produtos da razão 3:1, água:ácido acético, o perfil agora é diferente, mostra o efeito da água na reação de reforma a vapor.

Comparando os dados da reação 6:1 com os de 3:1, da Figura 5.6, é possível observar que CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> começam a se formar juntos em baixa temperatura (573 K). Porém, a formação de hidrogênio em baixas temperaturas indica que alguma outra rota reacional foi favorecida, talvez com o aumento da água, parte do ácido acético foi quebrado em acetato e H<sub>2</sub>, (Equação 5.7) conforme descrito por Bower e colaboradores (2004). Ou ainda, uma rota de oxidação dos grupamentos metilas foi favorecida devido a maior disponibilidade de água na superfície do catalisador, assim como descrito por Karim et. al, em 2010. Os produtos hidrogenados, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> são formados em menor quantidade e em uma faixa de temperatura menor (MADIX et al., 1976).



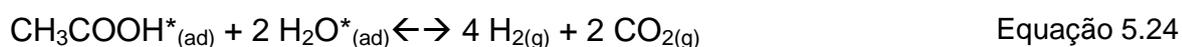
**Figura 5.7.** Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPSR). Razão de 6:1 água:ácido acético.

Na Figura 5.7, razão 6:1, assim como observado na razão 3:1, a formação do H<sub>2</sub> não acompanha o CO<sub>2</sub>. Estes devem manter uma relação estequiométrica quando não existem processos paralelos que consumam parte do H<sub>2</sub>. Isso fica claro ao observar a Figura 5.7, quando CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> estão no máximo da sua seletividade (620 a 670 K), o H<sub>2</sub> tem a seletividade reduzida. Logo isto leva a diferença observada nas seletividades de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> das Figuras 5.6 e 5.7.

Como já descrito, houve uma pequena formação de hidrogenados em baixa temperatura, o que indica que reações de decomposição foram favorecidas, formando CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Processo esse já descrito em outros tópicos, e representado na Equação 5.15. A formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> na presença de H<sub>2</sub>O pode ser descrita por outra reação, conforme Basagiannis e Verykios em 2007. O ácido acético reage com a H<sub>2</sub>O e forma o ceteno, e dois grupos ceteno se recombinam e formam um C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e dois CO, como descrito pelas Equações 5.22 e 5.23.



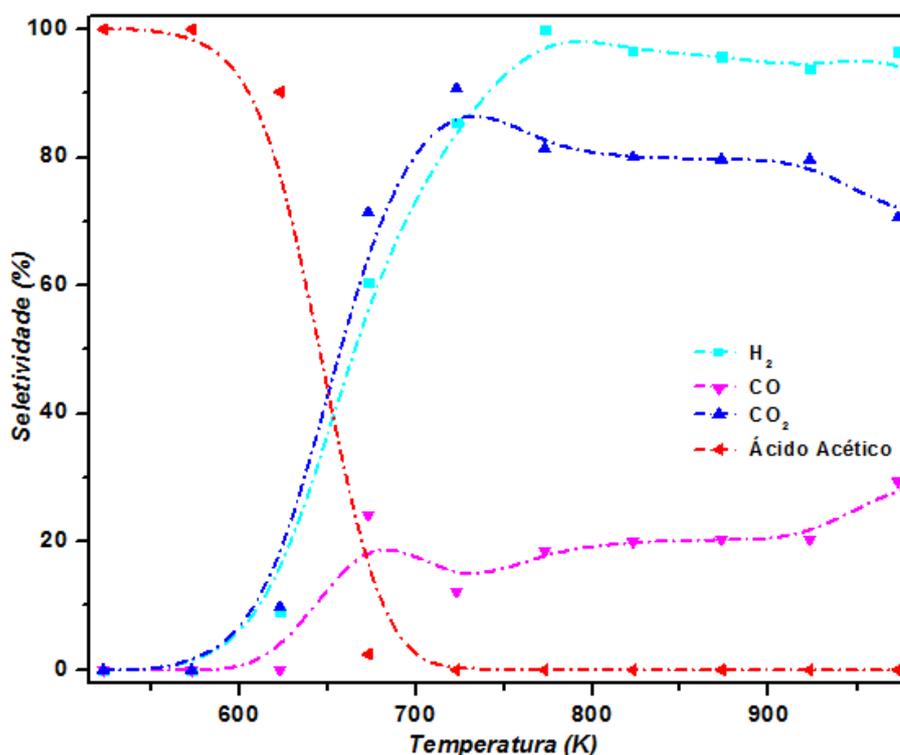
A água, na razão 6:1, participa mais efetivamente da reação, pois acima de 620 K, temperatura de ativação da água, favorece a formação de hidrogênio, ou seja, a reação de reforma ocorre, como pode ser visto na Equação 5.24. Esta apresenta o processo completo de reforma a vapor do ácido acético (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2006).



A reversa da shift na razão 6:1 foi observada em uma proporção muito menor que na razão 3:1, pois o excesso de água foi capaz de deslocar o equilíbrio da reação, favorecendo a formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em maiores temperaturas.

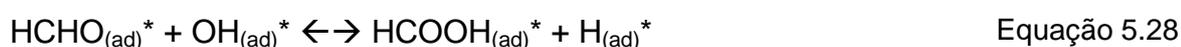
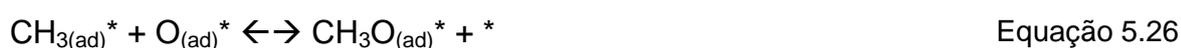
Os resultados de reforma a vapor do ácido acético sobre a amostra de Ni/Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na razão de 9:1 são apresentados na Figura 5.8. Observou-se a formação dos produtos como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Nesta reação ocorreu a mudança total das rotas reacionais do sistema, não se observou a formação de anidrido e nem a decomposição dos seus radicais. Isso confirma que a formação do anidrido está diretamente relacionada com a concentração de ácido acético na superfície do catalisador, e o excesso de água impediu a dimerização que conduz à formação de anidrido e etileno.

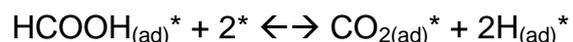
Porém, o aumento da água também inibiu a formação de produtos em menores temperaturas que ocorreu nas razões de 3 e 6:1, indicando que não houve quebras ou recombinações das moléculas de ácido acético formando acetatos (Equação 5.7), ou outros intermediários. Os primeiros produtos, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, são observados apenas acima da temperatura de ativação da água (620 K). A reação de reforma foi majoritária (Equação 5.24), durante o teste, como relatado por (BIMBELA et al., 2007), (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2007) e (BASAGIANNIS; VERYKIOS, 2008).



**Figura 5.8.** Reforma a Vapor à Temperatura Programada de ácido acético em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TPSR). Razão de 9:1 água:ácido acético.

Em temperaturas intermediárias, existem duas possibilidades para a mudança do perfil. Uma seria o impedimento da mobilidade dos íons hidrogênio, devido ao aumento da concentração de água que desfavorece a hidrogenação dos radicais metila (Equação 5.2). E outra, é a oxidação dos grupos metila que leva a formação de dióxido de carbono e hidrogênio, isso ocorre devido ao aumento de grupos hidroxila na superfície como descrito por Karim et. al., (2010). Essa rota também foi observado nas demais reações, porém a maior razão de água ressalta o processo, que é exemplificado nas Equações 5.25 a 5.29.





Equação 5.29

Se a reação reversa da *shift* ocorreu nesta razão (Equação 5.21), ela foi pouco pronunciada, ocorrendo em temperaturas acima de 923 K.

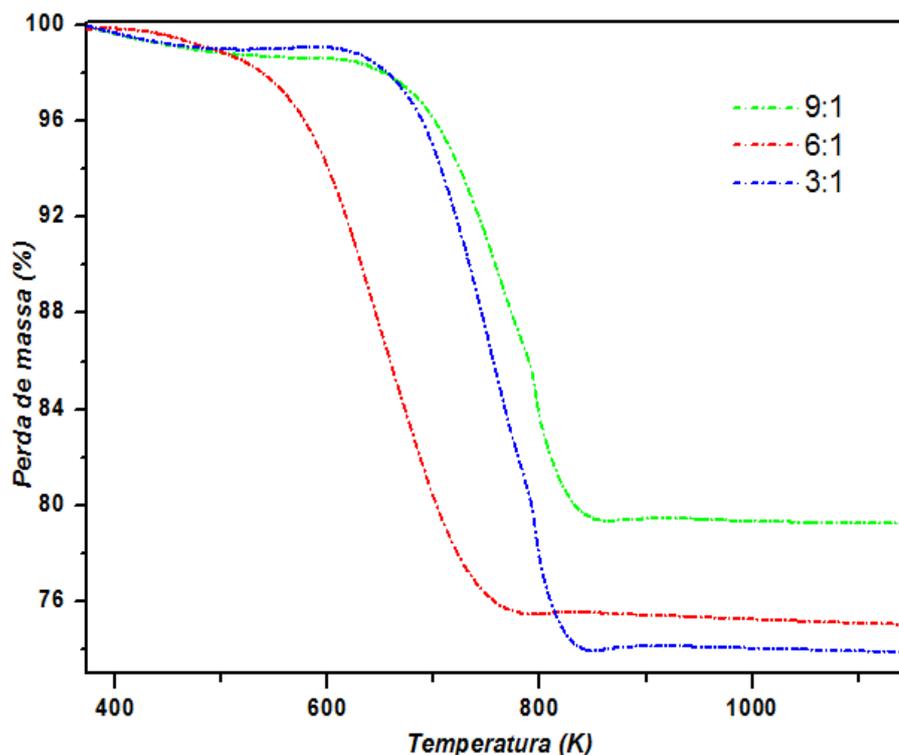
As reações envolvidas no processo de reforma e decomposição do ácido acético e seus intermediários de reação, mostraram-se bastante diferentes entre si quando varia-se a temperatura e as razões de água, gerando dados que comprovam a importância destes parâmetros no sistema.

## 5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Para confirmar a formação de coque utilizou-se uma análise termogravimétrica, analisando o catalisador após a reação. Para isso observou-se as três reações de TPSR e verificou se nas menores razões que duas temperatura, seriam promissoras a primeira a 673 K onde existe grande formação de hidrogenados e esperava-se que essa formação leva-se a formação de coque. A segunda temperatura foi a de 773 K onde a formação do hidrogenados é pequena reduzindo assim a formação do coque. A maior razão de água não apresentou hidrogenados então se esperava que sua perda de massa fosse baixa. Após o teste de estabilidade térmica com duração de 4 h em patamar isotérmico nas mesmas condições das reações os resultados são apresentados 673 K na Figura 5.9 e 773 K na Figura 5.10.

Os testes irão comprovar se a formação de coque está relacionada com a formação de produtos hidrogenados, e se maiores razões e maiores temperaturas desfavorecem a formação deste na superfície do catalisador.

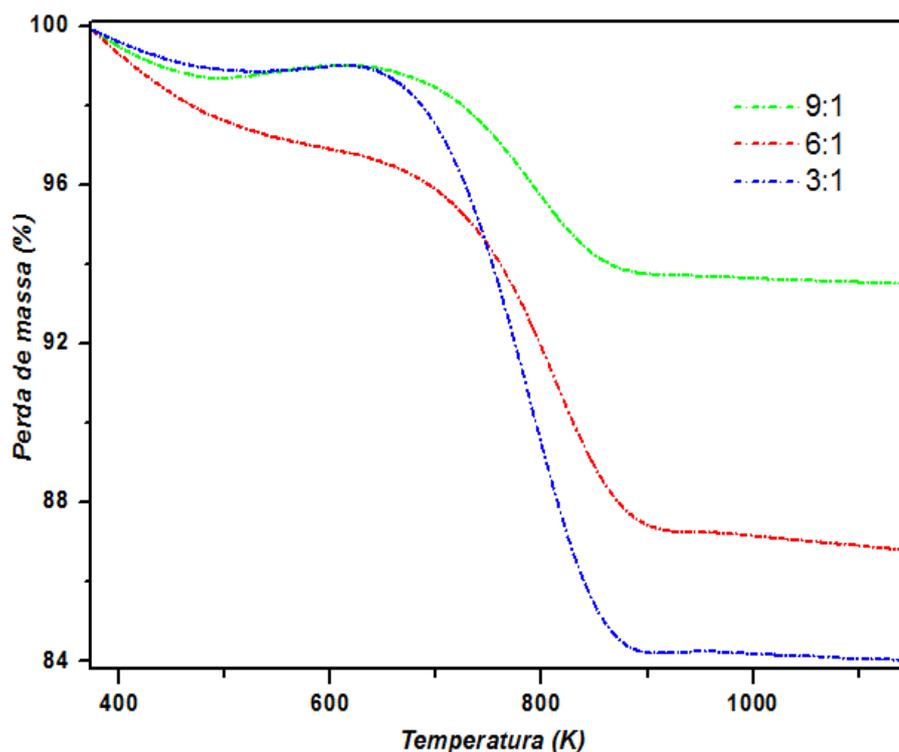
A Figura 5.9 apresenta dados que mostram que maiores razões de água reduzem a formação de coque, visto que a perda de massa é menor na maior razão de água. A razão 3:1 perdeu aproximadamente 26 %, a 6:1 teve redução aproximada de 24 % e a de 9:1 em torno de 20 % de perda.



**Figura 5.9.** Análise de TG após a reação isotérmica em 673 K por 6 h.

As perdas de massa foram bastante acentuadas, comparadas com as perdas de massa da Figura 5.10 que ilustram os dados de estabilidade na temperatura de 773 K. A razão 3:1 perdeu aproximadamente 16 %, a 6:1 teve redução aproximada de 10 % e a de 9:1 apenas de 6 % de perda. Como esperado as maiores temperaturas desfavorecem a formação do coque visto que este possivelmente esteja sendo oxidado pela água. Além é claro que temperaturas altas desfavorecem a formação dos produtos hidrogenados reduzindo o acúmulo de coque superficial no catalisador.

Além disso as maiores temperaturas, podem estar oxidando o coque, que se forma em menores temperaturas levando à formação de outros produtos, sejam esses formados por oxidação direta ou quebra de ligações seguidas por oxidação. Porém mesmo a maior temperatura estudada (773 K) ainda seria baixa para realizar a oxidação do coque, então a rota de oxidação direta sugerida no item 5.4 é plausível uma vez que existe uma maior quantidade de coque em menores temperaturas.



**Figura 5.10.** Análise de TG após a reação isotérmica em 773 K por 6 h.

Em baixas temperaturas a formação de coque não está tão ligada com a razões de água assim como em maiores temperaturas. Para reduzir bruscamente o coque, temperaturas acima de 770 K assim como altas razões de água, são bastante eficientes.

## 5.6 SUGESTÃO DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS

Sumarizando o sistema a Figura 5.11 apresenta todas as possíveis rotas de formação dos produtos observados.

Em um primeiro momento nomeado como anidridação que ocorreu em baixas temperaturas e em altas concentrações de ácido acético duas moléculas de ácido reagem entre si liberando água. Em seguida esse anidrido formado que é instável se quebra e forma dois radicais menores que adsorvidos na superfície do níquel levam a formação de óxidos de carbono e hidrogênio. Radicais metilas ou semelhantes a estes se adsorvem mais fortemente.

Estas espécies metilas podem seguir três caminhos diferentes levando a formação de diferentes produtos. O primeiro deles ocorre em baixas temperaturas levando a formação de metano onde um novo hidrogênio é adicionado a molécula do radical metila esse processo nomeou-se metanação. Com excesso de água no sistema as metilas são oxidadas por moléculas de água ativadas esse processo pode ser observado na rota de oxidação não pirolítica, que resulta na formação de hidrogênio e dióxido de carbono. O último caminho observado este ocorreu em baixas razões de água e altas temperaturas foi a desidrogenação seguidas de oxidação do coque formado, nesse caminho a ausência de água no sistema levou a formação de hidrogênio e coque. Este coque em altas temperaturas foi oxidado por moléculas de água ou oxigênios da estrutura do catalisador levando a formação de monóxido de carbono e hidrogênio.

E por fim em temperaturas intermediarias em altas razões de água o processo de reforma a vapor foi favorecido, onde moléculas de ácido acético adsorvidas na superfície levaram a formação de hidrogênio e dióxido de carbono em um primeiro momento e em seguida os radicais hidrogenados foram oxidados por moléculas de água favorecendo o processo de reforma a vapor do ácido acético.

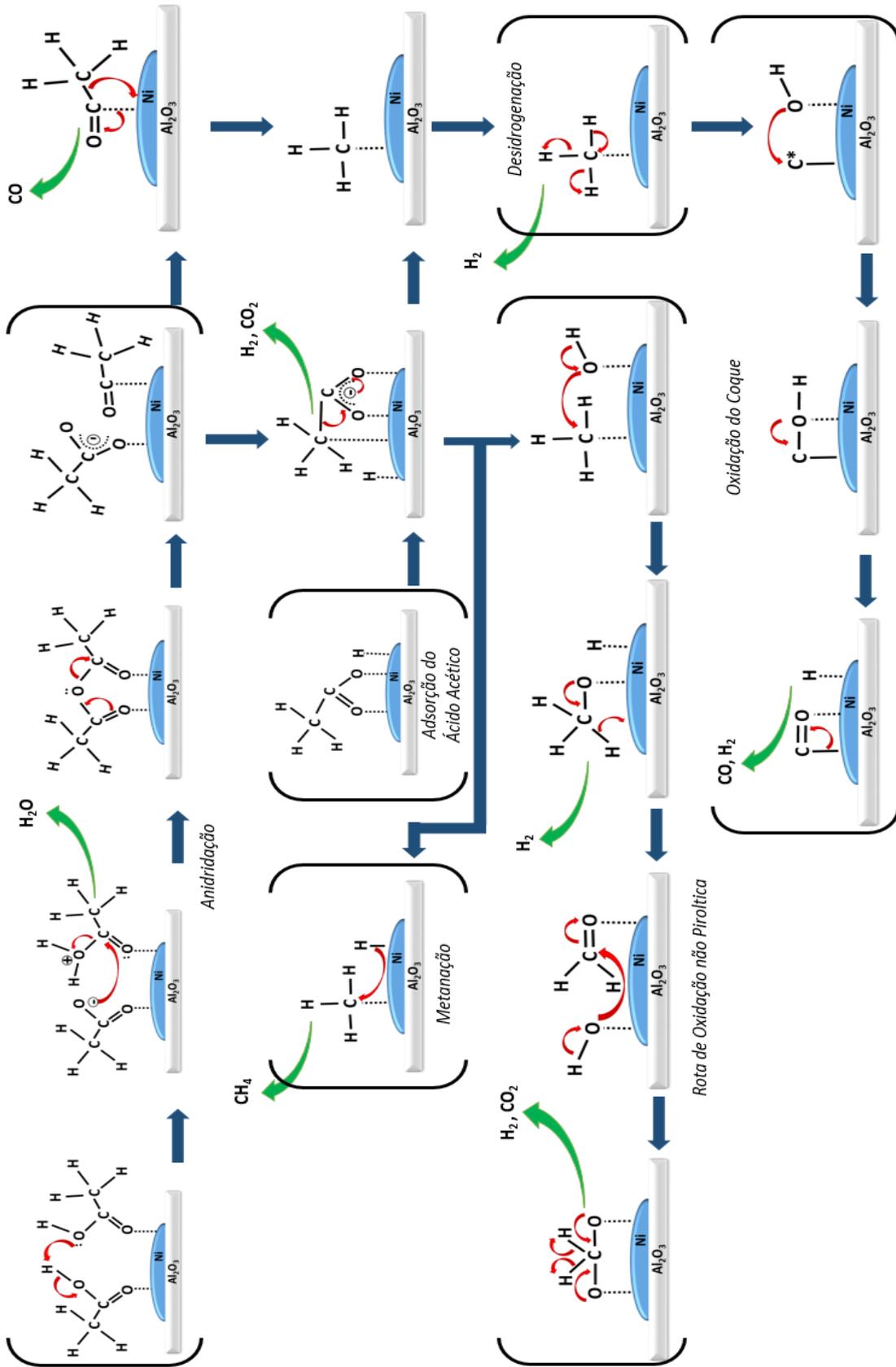


Figura 5.11. Proposta das rotas da reação de reforma a vapor do ácido acético.

## 6 CONCLUSOES

O sistema de reforma a vapor usando ácido acético como molécula modelo da fração aquosa do bio-óleo conduziu a resultados novos e interessantes do ponto de vista reacional, mostrou-se ser bastante sensível a mudanças de rotas por alteração de algum dos parâmetros de reação. As baixas razões de água (3:1 e 6:1) e em baixas temperaturas (< 650 K) favoreceram a interação e dimerização do ácido acético, que levou tanto a formação de anidrido, como também favoreceu a formação de etileno. O anidrido acético, intermediário de reação que se decompõe redirecionando as rotas de reação, leva a formação de CO, CO<sub>2</sub> e radicais metilas. Radicais estes que se comportaram de maneiras diferentes e tornaram os dados tão peculiares. Em temperaturas intermediárias (600 – 800 K) e menor razão de água (3:1) esses radicais seguiram a rota de metanação formando metano. Porém o aumento da água (6:1) os direcionou para a rota de oxidação não-pirolítica, onde a água ativada foi capaz de oxidar os radicais metilas formando H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> reduzindo a formação de metano. Por outro lado, em altas temperaturas (> 800 K) e baixas razões os radicais metilas formados no processo que não foram metanados em baixas temperaturas ou que se formaram em processos acima destas temperaturas de metanação, sofreram uma desidrogenação seguidos de oxidação pirolítica, levando a formação de CO e H<sub>2</sub>. Em altas temperaturas também se observou a reação reversa de *shift*, mais intensamente na razão 3:1 do que na razão 6:1. E na maior concentração de água o sistema apresentou grande mudança, aparentemente todas as reações paralelas foram suprimidas, e juntamente com a temperatura de ativação da água (~ 620 K) iniciou-se a reação de reforma a vapor, em que altos valores de seletividade para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> foram atingidos sem desativação e formação de coque significativa no sistema.

## 7 REFERÊNCIAS

ALCALA, R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; SANCHEZ-CASTILLO, M. A.; DUMESIC, J. A. Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 6, p. 2074–85, 2005.

AN, L.; DONG, C.; YANG, Y.; ZHANG, J.; HE, L. The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. **Renewable Energy**, v. 36, n. 3, p. 930–935, 2011.

ANDONOVA, S.; ÁVILA, C. N. DE; ARISHTIROVA, K.; BUENO, J. M. C.; DAMYANOVA, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3-4, p. 346–360, 2011. Elsevier B.V.

ASADULLAH, M.; MIYAZAWA, T.; ITO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Catalyst Performance of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> in the Pyrogasification of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 842–849, 2003.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 182–193, 2006.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3343–3355, 2007.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 77–88, 2008.

BASILE, A.; GALLUCCI, F.; IULIANELLI, A.; BORGOGNONI, F.; TOSTI, S. Acetic acid steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor: The effect of the catalytic bed pattern. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1-2, p. 46–52, 2008.

BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1-2, p. 112–120, 2007.

BOWKER, M.; HOUGHTON, H.; WAUGH, K. C. Temperature-programmed reaction studies of the interaction of methyl formate and ethanol with polycrystalline zinc oxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 78, n. 8, p. 2573, 1982.

BOWKER, M.; MORGAN, C.; COUVES, J. Acetic acid adsorption and decomposition on Pd(110). **Surface Science**, v. 555, n. 1-3, p. 145–156, 2004.

BRIDGWATER, A. V. AND P. G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted with Pd. The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 243–250, 2008.

DUAN, X.; PAGE, M. Theoretical Investigation of Competing Mechanisms in the Thermal Unimolecular Decomposition of Acetic Acid and the Hydration Reaction of Ketene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 18, p. 5114–5119, 1995.

ESCRITORI, J. C.; DANTAS, S. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. Methane autothermal reforming on nickel–ceria–zirconia based catalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 7, p. 1090–1094, 2009. Elsevier B.V.

GAO, Q.; HEMMINGER, J. C. Chemisorption and thermal decomposition of acetic acid on Pt(111). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 54-55, p. 667–676, 1990.

GARCIA, A. .; SILVA, J. . DA; ILHARCO, L. . Chemical adsorption of acetic acid and deuterated acetic acid on Ru(0001), by RAIRS. **Surface Science**, v. 415, n. 1-2, p. 183–193, 1998.

HU, X.; LU, G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni–Co metal catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 261, n. 1, p. 43–48, 2007.

HU, X.; LU, G. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 289–297, 2010a. Elsevier B.V.

HU, X.; LU, G. Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co–La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts—The promotion effect of Ce and La addition. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 1, p. 50–53, 2010b. Elsevier B.V.

IWASA, N.; YAMANE, T.; ARAI, M. Influence of alkali metal modification and reaction conditions on the catalytic activity and stability of Ni containing smectite-type material for steam reforming of acetic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 5904–5911, 2011. Elsevier Ltd.

IWASA, N.; YAMANE, T.; TAKEI, M.; OZAKI, J.; ARAI, M. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous smectite-like catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 110–117, 2010. Elsevier Ltd.

JEONG, C. M.; PARK, G. W.; CHOI, J.; et al. Steam reforming of volatile fatty acids (VFAs) over supported Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7505–7515, 2011. Elsevier Ltd.

KAKLIDIS, N.; BESIKIOTIS, V.; PEKRIDIS, G.; MARNELLOS, G. E. Acetic acid internal reforming in a solid oxide fuel cell-reactor using Cu–CeO<sub>2</sub> anodic composites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16722–16732, 2012. Elsevier Ltd.

KARIM, A. M.; SU, Y.; SUN, J.; et al. Applied Catalysis B: Environmental A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 96, n. 3-4, p. 441–448, 2010. Elsevier B.V.

LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 2005.

LI, Z.; CALAZA, F.; GAO, F.; TYSOE, W. T. The adsorption of acetic acid on Au/Pd(111) alloy surfaces. **Surface Science**, v. 601, n. 5, p. 1351–1357, 2007.

LI, Z.; HU, X.; ZHANG, L.; LIU, S.; LU, G. Steam reforming of acetic acid over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, p. 281–289, 2012. Elsevier B.V.

LI, Z.; HU, X.; ZHANG, L.; LU, G. Renewable hydrogen production by a mild-temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 123–133, 2012. Elsevier B.V.

LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 327, n. 2, p. 197–204, 2007.

M. BOWKER, H. HOUGHTON, K. C. W. The interaction of acetaldehyde and acetic acid with the ZnO surface. **Journal of Catalysis**, v. 79, n. 2, p. 431–444, 1983.

MADIX, R. J.; FALCONER, J. L.; SUSZKO, A. M. The autocatalytic decomposition of acetic acid on Ni(110). **Surface Science**, v. 54, n. 1, p. 6–20, 1976.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 181–187, 2003.

MOHANTY, P.; PATEL, M.; PANT, K. K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu-Zn supported calcium aluminate. **Bioresource technology**, v. 123, p. 558–65, 2012. Elsevier Ltd.

PANT, K. K.; MOHANTY, P.; AGARWAL, S.; DALAI, A. K. Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni–Co catalysts. **Catalysis Today**, 2012. Elsevier B.V.

PARIZOTTO, N. V. **Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nas reações de reforma do CH<sub>4</sub>: influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas**. 2007.(tese de doutorado)

SCHOOF, G. R.; BENZIGER, J. B. Decomposition of acetic acid monomer, acetic acid dimer, and acetic anhydride on Ni(111). **Surface Science Letters**, v. 143, n. 2-3, p. A297, 1984.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; INAZU, K.; et al. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 2, p. 263–269, 2006.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 101–108, 2004.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 120, n. 1-2, p. 133–137, 2006.

TAKANABE, K.; AIKA, K.-I.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Mechanistic Aspects of Catalytic Steam Reforming of Biomass-related Oxygenates. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1-2, p. 68–72, 2008.

VOHS, J. M.; BARTEAU, M. A. Reaction pathways and intermediates in the decomposition of acetic and propionic acids on the polar surfaces of zinc oxide. **Surface Science**, v. 201, n. 3, p. 481–502, 1988.

WANG, D.; MONTANÉ, D.; CHORNET, E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 143, n. 2, p. 245–270, 1996.

WANG, S.; LI, X.; GUO, L.; LUO, Z. Experimental research on acetic acid steam reforming over Co–Fe catalysts and subsequent density functional theory studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11122–11131, 2012. Elsevier Ltd.

WILLIAM C. CHILD, A. J. H. The Thermodynamics of the Thermal Decomposition of Acetic Acid in the Vapor Phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 182–187, 1964.

WILLIAM WELTNER, J. The Vibrational Spectrum, Associative and Thermodynamic Properties of Acetic Acid Vapor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 15, p. 3941–3950, 1955.