

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

**REFORMA A VAPOR DO ETANOL SOBRE
CATALISADORES Cu-Ni/ZnO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALUNA: ELYZABETH FONTOURA BARBOSA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

**SÃO CARLOS-SP
2008**

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

**REFORMA A VAPOR DO ETANOL SOBRE
CATALISADORES Cu-Ni/ZnO**

AUTORA: ELYZABETH FONTOURA BARBOSA

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

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

**SÃO CARLOS-SP
2008**

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

B238rv

Barbosa, Elyzabeth Fontoura.

Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Cu-Ni/ZnO / Elyzabeth Fontoura Barbosa. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

110 f.

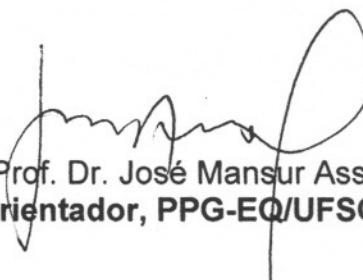
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catalisadores. 2. Reforma à vapor. 3. Hidrogênio. I. Título.


CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ELYZABETH FONTOURA BARBOSA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 10 DE ABRIL DE 2008.

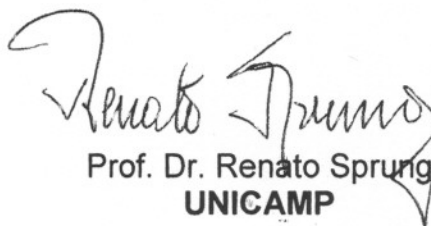
BANCA EXAMINADORA:



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



Prof. Dr. Ennio Peres da Silva
UNICAMP



Prof. Dr. Renato Sprung
UNICAMP

“Nada há melhor para o homem do que comer, beber e fazer que a sua alma goze o bem do seu trabalho. No entanto, vi também, que isto vem da mão de Deus”

Eclesiastes 2:24

*Dedido este trabalho aos meus pais, **Moisés e Claudete**, à minha irmã
Maysa, e ao meu namorado **Rafael**.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por ser onipotente e onipresente em minha vida.

Aos meus pais, Moysés e Claudete, pelo amor incondicional e pelo apoio dado.

À minha irmã Maysa, pelo carinho e amizade.

Ao meu namorado Rafael, pelo amor, carinho, atenção e por nunca me deixar desistir dos meus sonhos.

À minhas amigas, Carolina Malaman, Taís Modena e Hallyne Calvi, pela alegria e amizade de ontem, hoje e sempre.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf pela orientação, ensinamentos e amizade nestes dois anos de convivência.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, em especial ao profs.Drs. Dermeval Sartori, Dilson Cardoso e José Teixeira Freire, pelos ensinamentos e dedicação sempre concedidos.

Aos técnicos Francisco (Espanhol), Oscar e Rômulo, pela amizade, auxílio e análises.

À secretária Joseane Rodrigues, pela amizade e serviços prestados.

A todos os amigos de mestrado, em especial ao Alexandre Bôscaro, Camila Ramos, Cezar Rosa, Deise da Silva, Edison Ricco, Eduardo Tanabe, Ivana Cruz, Laura Siqueira e Nickeli Rossi, pela amizade, união e companheirismo.

Aos meus amigos do grupo de catálise André Silva, Cristhiane Maciel e Lidiane Faria, pelos ensinamentos, incentivo e paciência.

À Prof. Dra. Elisabete Assaf, Eurico Tanabe e Luciene Profeti, pelas análises químicas realizadas no IQSC-USP.

À UFSCar e ao Laboratório de Catálise, por ter me proporcionado infra-estrutura para realização da minha pesquisa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que direta, e indiretamente participaram da consolidação do meu trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores de cobre, níquel e cobre/níquel suportados em óxido de zinco, com o objetivo de avaliá-los no processo de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio.

O suporte e os catalisadores suportados foram preparados, respectivamente, por precipitação descontínua e impregnação, a partir de seus respectivos nitratos. Os catalisadores suportados foram preparados para que houvesse variação nos teores de cobre e de níquel mantendo, contudo, a carga total de metais em 15% em massa. Após preparados e calcinados, os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de Análise Química por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), Difração de Raios X (DRX), Adsorção de Nitrogênio (método B.E.T.) e Redução a Temperatura Programada com H₂ (TPR-H₂). Os resultados indicaram que o método de preparação e as condições de tratamento das amostras foram adequados para obtenção dos compostos desejados.

Os testes catalíticos foram realizados variando-se a temperatura de 300 a 650°C e a razão molar água:etanol na alimentação em 3:1 e 6:1. Foi verificado que as conversões do etanol a produtos foram superiores a 80% em todo intervalo de temperaturas, independente da razão molar água:etanol, sobre todos os catalisadores, inclusive sobre o suporte. Sob as diferentes condições operacionais, as seletividades a produtos mostraram que a cada intervalo de temperaturas podem ocorrer diferentes reações em paralelo com a reforma a vapor do etanol. Os catalisadores aqui citados favoreceram, além da reforma a vapor do etanol, as reações de desidrogenação do etanol a acetaldeído e a hidrogênio, decarbonização do acetaldeído a CH₄ e a CO, decomposição do etanol a CH₄, CO e a H₂, reação deslocamento gás-água e reforma do metano a altas temperaturas. Observou-se, também, que o melhor arranjo entre o teor metálico e as variáveis de processo (temperatura e razão de reagentes na alimentação), para produzir hidrogênio via reforma do etanol, é a que combina temperaturas entre 450 e 550°C, razões molares água:etanol 6:1 e composição do catalisador bimetálico igual a Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO.

ABSTRACT

In this work copper, nickel and copper/nickel supported in zinc oxide catalysts were prepared, characterized and tested in the steam reforming of ethanol to produce hydrogen.

The support and the supported catalysts were prepared by precipitation and impregnation methods, respectively, using aqueous solution of copper and nickel nitrates. The supported catalysts were prepared by varying the nickel and copper loading to obtain 15% weight of metals in the final solid.

After prepared and calcined, the solids were characterized by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), X-Ray Diffraction (XRD), Nitrogen Adsorption by B.E.T. method, and Temperature Programmed Reduction with H₂ (TPR-H₂). The results indicated that the preparation method and the treatment conditions were appropriated to achieve the designed catalytic samples.

The catalytic tests were carried out in a range of temperature of 300 to 650°C and water:ethanol molar feed ratio of 3:1 and 6:1. It was verified that the ethanol conversions were higher than 80% in all range of temperature for all catalysts, including the support, independently of water:ethanol molar feed ratio.

Other parallel reactions were observed, rather than steam reforming of ethanol, at different conditions of operation, like dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen, decarbonylation of acetaldehyde to CH₄ and CO, decomposition of ethanol to CH₄, CO and H₂, water-gas shift and methane reforming at high temperatures.

It was also observed that the best combination between metal loading and process parameters to produce hydrogen from steam reforming of ethanol was in the temperature range of 450 to 550°C, 6:1 molar water:ethanol feed ratio and bimetallic catalysts with the composition Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
SUMÁRIO.....	III
ÍNDICE DE TABELAS	VI
CAPÍTULO 2	VI
CAPÍTULO 3	VI
CAPÍTULO 4	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
CAPÍTULO 1	VIII
CAPÍTULO 2	VIII
CAPÍTULO 3	IX
CAPÍTULO 4	IX
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ETANOL	4
2.1.1. Etanol como Fonte de Hidrogênio.....	4
2.1.2. Hidrogênio e Células a Combustível.....	5
2.2. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	9
2.2.1. Reação de Reforma a Vapor do Etanol	9
2.2.2. Oxidação Parcial do Etanol	12
2.2.3. Reforma Autotérmica do Etanol.....	13
2.2.4. Catalisadores.....	14
2.2.4.1. Catalisadores para a Reforma a Vapor do Etanol.....	15
2.2.4.1.1. Catalisadores de Níquel.....	16
2.2.4.1.2. Catalisadores de Cobre	17
2.2.4.1.3. Catalisadores Bimetálicos	18
2.2.4.1.4. Mecanismo de Reação	22
2.2.4.2. Suporte.....	24

2.2.4.2.1. Óxido de Zinco	25
2.2.4.3. Formação de Coque	26
2.2.5. Condições de Operação	27
2.2.5.1. Pressão	27
2.2.5.2. Temperatura.....	29
2.2.5.3. Razão de Reagentes na Alimentação.....	32
2.3. OBJETIVOS.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. REAGENTES E GASES UTILIZADOS	36
3.2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	37
3.2.1 - Preparação do Suporte Óxido de Zinco (ZnO)	37
3.2.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Óxido de Zinco	40
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	43
3.3.1. Análise Química por Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Induzido (ICP-OES)	44
3.3.2. Difração de Raios X (DRX)	44
3.3.3. Área Superficial Específica (método B.E.T.).....	45
3.3.4. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	47
3.3.5. Análises Termogravimétricas (ATG):.....	48
3.4. ENSAIOS CATALÍTICOS	48
3.4.1. Análise dos Efluentes	50
3.4.1.1. Tratamento de Dados: Cálculo da Conversão e Seletividades a Produtos Gasosos e Líquidos.....	51
3.4.1.1.1. Gases.....	51
3.4.1.1.2. Líquidos	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
4.1.1. Análise Química por Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Induzido (ICP-OES)	56
4.1.2. Difração de Raios X (DRX)	56
4.1.3. Área Específica (Método B.E.T.)	64
4.1.4. Redução a Temperatura Programada (TPR).....	64

4.2. ENSAIOS CATALÍTICOS	68
4.2.1. Conversão do Etanol.....	69
4.2.2. Seletividade a Produtos	71
4.2.2.1. Efeito da Temperatura	71
4.2.2.2. Efeito do Teor Metálico.....	78
4.2.2.3. Efeito da Razão Molar Água:Etanol.....	81
4.2.3. Análises Termogravimétricas (ATG):.....	93
5. CONCLUSÕES	100
6. SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Tipos de células a combustível.....	8
Tabela 2.2 – Comparação das seletividades a hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano na reforma do etanol.....	14
Tabela 2.3 – Distribuição de gases no efluente. T=400°C e P= 1atm.....	22
Tabela 2.4 – Reações que envolvem o etanol e suas contribuições ao sistema.....	29

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Catalisadores de cobre e níquel suportados.....	40
Tabela 3.2 – Medidas das massas e concentrações para cada amostra de catalisador.....	40
Tabela 3.3 – Fatores de resposta térmica dos gases.....	52
Tabela 3.4 – Área a partir de cromatogramas dos líquidos puros.....	53

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Teores dos metais presentes nos catalisadores (%).....	56
Tabela 4.2 – Picos de difração do óxido de zinco: fonte JCPDS e experimental.....	57
Tabela 4.3 – Picos de difração do óxido de cobre: fonte JCPDS e experimental.....	58
Tabela 4.4 – Picos de difração do óxido de níquel: fonte JCPDS e experimental.....	59
Tabela 4.5 – Picos de difração do Cu ₁₁ Ni ₄ ZnO experimental.....	60
Tabela 4.6 – Picos de difração do Cu _{7,5} Ni _{7,5} ZnO experimental.....	60
Tabela 4.7 – Picos de difração do Cu ₄ Ni ₁₁ ZnO experimental.....	61
Tabela 4.8 – Valores dos tamanhos dos cristais do suporte e dos catalisadores Cu _{15-x} Ni _x ZnO, onde x=0, 4, 7,5, 11 e 15.....	61
Tabela 4.9 – Picos de difração do cobre metálico: fonte JCPDS e experimental.....	62
Tabela 4.10 – Picos de difração do níquel metálico: fonte JCPDS e experimental.....	63
Tabela 4.11 – Picos de difração do Cu ₁₁ Ni ₄ : fonte JCPDS e experimental.....	63

Tabela 4.12 – Picos de difração do Cu _{7,5} Ni _{7,5} : fonte JCPDS e experimental.....	63
Tabela 4.13 – Picos de difração do Cu ₄ Ni ₁₁ : fonte JCPDS e experimental.....	63
Tabela 4.14 – Resultados das análises texturais do suporte e dos catalisadores.....	64
Tabela 4.15 - Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu _{15-x} Ni _x ZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15, R=3, na reforma a vapor do etanol.....	69
Tabela 4.16 - Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu _{15-x} Ni _x ZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15, R=6, na reforma a vapor do etanol.....	70
Tabela 4.17 - Razão molar H ₂ /CO ₂ entre 450 e 550°C, R=3, para catalisadores ZnO, Cu _{15-x} Ni _x ZnO, x=0,4,7,5,11, 15.....	72
Tabela 4.18 – Desempenho de catalisadores Cu _{15-x} Ni _x ZnO, x=4;7,5;11, na reforma a vapor do etanol entre 450 e 550°C, R=3.....	81
Tabela 4.19 – Perda de massa (%) das amostras para reação de razão molar 3.....	96
Tabela 4.20 – Perda de massa (%) das amostras para reação de razão molar 6.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1 – Estrutura da oferta interna de energia no Brasil, 2005.....	2
Figura 1.2 – Estrutura da oferta de energia mundial, 2005.....	2
Figura 1.3 – Número de publicações sobre células a combustível no período 1990 – 2005.....	2

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Fórmula estrutural e modelo espacial uma molécula de etanol.....	4
Figura 2.2 – Célula a combustível e seu princípio de trabalho.....	6
Figura 2.3 – Esquema dos caminhos reacionais durante a reforma a vapor do etanol.....	12
Figura 2.4 – Performance catalítica do 20Ni e 20Ni3M (M=Ce,Co,Cu,Mg e Zn) na reforma auto-térmica do etanol.....	19
Figura 2.5 – Perfis de TPR de 20Ni e 20Ni3M (M=Ce,Co,Cu,Mg e Zn).....	20
Figura 2.6 – Efeito da adição de níquel na seletividade para catalisadores com 3% de Cu.....	21
Figura 2.7 – Efeito da adição de níquel na seletividade para catalisadores com 6% de Cu.....	21
Figura 2.8 – Efeito da pressão no reator sobre os componentes em equilíbrio, relação água:etanol 4:1, temperatura 700°C.....	28
Figura 2.9 – Distribuição das espécies em função da temperatura, a P = 1atm, razão molar água:etanol= 3.....	29
Figura 2.10 – Efeito da temperatura nas conversões dos reagentes e na seletividade para os produtos. Tempo espacial 1mg.min/ml, razão molar 3,3.....	30
Figura 2.11 - Efeito da temperatura no rendimento do hidrogênio.....	33
Figura 2.12 – Seletividade em função de R (amostra Cu6%Ni4%, vazão de entrada =0,125ml/min).....	34

Figura 2.13 – Distribuição dos produtos em função de R (amostra Cu6%Ni4%, vazão de entrada =0,125ml/min).....	35
---	----

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Esquema da preparação do suporte ZnO.....	39
Figura 3.2 – Esquema de preparação do catalisador de Cobre 15% suportado em Óxido de Zinco (Cu15ZnO).....	41
Figura 3.3 – Esquema de preparação do catalisador de Níquel 15% suportado em Óxido de Zinco (Ni15ZnO).....	42
Figura 3.4 – Esquema de preparação dos catalisadores de Cu15-xNixZnO suportados em Óxido de Zinco (x=4; 7,5 e 11).....	43
Figura 3.5 – Esquema da linha de reação utilizada nos testes catalíticos.....	49
Figura 3.6 – Esquema do reator utilizado nos testes catalíticos.....	49

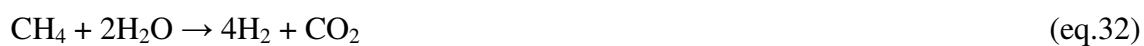
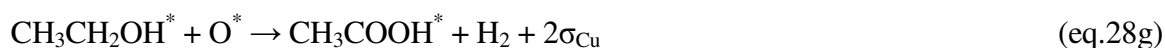
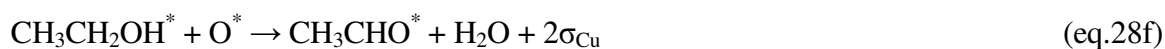
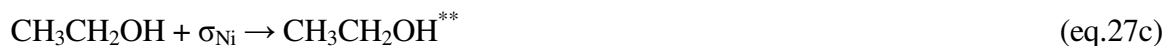
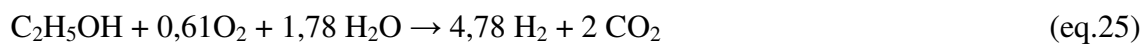
CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X do suporte óxido de zinco. ZnO (♦).....	57
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X do catalisador Cu15ZnO. ZnO (♦), CuO(*).....	58
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do catalisador Ni15ZnO. ZnO (♦), NiO(●).....	59
Figura 4.4 – Difratoogramas das amostras de Cu15-xNixZnO, onde x=0, 4, 7,5, 11 e 15. CuO(*) e NiO(●).....	60
Figura 4.5 – Difratoogramas das amostras de Cu15-xNixZnO, onde x=0, 4, 7,5, 11 e 15. Cu ⁰ (◇), Ni ⁰ (Δ) e Cu ⁰ -Ni ⁰ (#).....	62
Figura 4.6 - Perfil de TPR do suporte e dos catalisadores Cu15-xNixZnO, sendo (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO e (f)Ni15ZnO.....	65
Figura 4.7 – Perfil de TPR para o suporte e catalisadores Cu15-xNixZnO. (x=0, 4, 7,5, 11 e 15).....	66
Figura 4.8 – Variação de redução com o teor de cobre dos catalisadores Cu15-xNixZnO. (—■—) CuO, (—●—) NiO, (—▲—) ambos.....	67
Figura 4.9 – Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu15-xNixZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15 na reforma a vapor do etanol. (a) R=3 e (b) R=6.....	70

Figura 4.10 – Relação molar H_2 / CO_2 na reforma a vapor do etanol.....	72
Figura 4.11 – Número de mols de efluentes em função da temperatura na reforma a vapor do etanol para $R=3$. Catalisadores (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO, (f)Ni15ZnO.....	75
Figura 4.12- Seletividade em mol de produto efluente i /mol de etanol convertido em função da temperatura de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisadores ZnO, Cu15-xNixZnO, x=0,4,7,5, 11 e 15. $R = 3$. Seletividade a (a) H_2 , (b) CO_2 , (c) C_2H_4O , (d) CH_4 e (e) CO.....	79
Figura 4.13 – Número de mols de efluentes em função da temperatura na reforma a vapor do etanol para $R=6$. Catalisadores (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO, (f)Ni15ZnO.....	84
Figura 4.14 – Seletividade em mol de produto efluente i /mol de etanol convertido em função da temperatura de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisadores ZnO, Cu15-xNixZnO, x=0,4,7,5, 11 e 15. $R = 6$. Seletividade a (a) H_2 , (b) CO_2 , (c) CO, (d) CH_4 , (e) C_2H_4O e (f) CH_3COCH_3	88
Figura 4.15 – Variação entre as seletividades sobre os catalisadores ZnO e Cu15-xNixZnO, para x=0, 4, 7,5, 11 e15. (a) H_2 , (b) CO_2 , (c) CO, (d) CH_4 , (e)acetaldeído, (f) acetona.....	91
Figura 4.16 - Análise termogravimétrica e térmica diferencial das amostras para $R=3$. (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO e (f)Ni15ZnO.....	94
Figura 4.17 – Perda de massa das amostras para razão molar de alimentação água:etanol igual a 3.....	96
Figura 4.18- Análise termogravimétrica e térmica diferencial das amostras para $R=6$. (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO e (f)Ni15ZnO.....	97
Figura 4.19 – Perda de massa das amostras para razão molar 6.....	98

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

- $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (eq.1)
- $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (eq.2)
- $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (eq.3)
- $C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 6H_2 + 2 CO_2$ (eq.4)
- $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4 H_2$ (eq.5)
- $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (eq.6)
- $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ (eq.7)
- $C_2H_4 \rightarrow \text{Polímeros} \rightarrow \text{Coque}$ (eq.8)
- $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ (eq.9)
- $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (eq.10)
- $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$ (eq.11)
- $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$ (eq.12)
- $C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3 H_2 + 2CO$ (eq.13)
- $2 C_2H_5OH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2$ (eq.14)
- $CH_3COCH_3 + 2 H_2O \rightarrow 3CO + 5H_2$ (eq.15)
- $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (eq.16)
- $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$ (eq.17)
- $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ (eq.18)
- $2CO \rightarrow CO_2 + C$ (eq.19)
- $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$ (eq.20)
- $C_2H_5OH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$ (eq.21)
- $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ (eq.22)
- $C_2H_5OH + 2 H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 5H_2$ (eq.23)
- $C_2H_5OH + xO_2 + (3-2x) H_2O \rightarrow (6-2x) H_2 + 2 CO_2$ (eq.24)



$$\lambda = 2dsen\theta \quad (\text{eq.37})$$

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq.38})$$

$$\frac{P}{V(P^{sat} - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)P}{V_m.c.P} \quad (\text{eq.39})$$

$$n = \frac{Vm.N_A}{VM} \quad (\text{eq.40})$$

$$x_i = \frac{A_i.fator_i}{1000} \quad (\text{eq.41})$$

$$fator_i = \frac{[i].Q_p.1000}{A_i} \quad (\text{eq.42})$$

$$v_i = x_i . V \quad (\text{eq.43})$$

$$n_i = \frac{P.v_i}{R.T} \quad (\text{eq.44})$$

$$x_i = \frac{A_i}{A_{ipuro}} \quad (\text{eq.45})$$

$$m_i = \frac{x_i.M}{t} \quad (\text{eq.46})$$

$$n_i = \frac{m_i}{MM_i} \quad (\text{eq.47})$$

$$S_i = \frac{mol_i \text{ produzido}}{mol_{ETANOL} \text{ convertido}} \quad (\text{eq.48})$$

$$X_{ETANOL} (\%) = 100 \times \frac{(mol_{ETANOL} \text{ alimentado} - mol_{ETANOL} \text{ não convertido})}{mol_{ETANOL} \text{ alimentado}} \quad (\text{eq.49})$$

$$\Delta S_i = S_i(R = 3 : 1) - S_i(R = 6 : 1) \quad (\text{eq.50})$$



CAPÍTULO 1

1. Introdução

Aspectos de grande importância e atenção no âmbito mundial e com grande repercussão nas ações sociais, governamentais e da iniciativa privada são os referentes às questões ambientais e energéticas.

Em virtude da poluição que o homem junto com o progresso emite na atmosfera, ocorrências de catástrofes naturais decorrentes das mudanças climáticas são cada vez mais frequentes em nosso planeta. O consumo de energia, que está diretamente associado à qualidade de vida, está também, direta ou indiretamente, ligado ao nível de poluentes emitidos por um país [01].

No cenário energético, fontes não-renováveis, como as provenientes do petróleo, têm gerado, também, grande apreensão para o futuro, já que estudos apontam a capacidade de produção das reservas do mesmo por apenas mais algumas décadas [02].

Pressionado por estes fatores, dentre outros, o desenvolvimento de tecnologias alternativas e mais eficientes do ponto de vista energético e ambiental já se tornou uma realidade.

O hidrogênio a partir de fontes renováveis, como o etanol provindo da biomassa, destaca-se, sendo considerado o “combustível do futuro”, pois alia baixos impactos ambientais com altas eficiências energéticas. No entanto, é ainda uma área de pesquisa emergente e a atual tecnologia para a produção de hidrogênio é cara e dispendiosa [03, 04, 05].

O grande potencial brasileiro de produzir energia através de fontes renováveis tem chamado a atenção. Dados do Balanço Energético Nacional 2006 (BEN-2006) mostram que no Brasil, em 2005, a oferta interna de energia total atingiu 218,6 milhões de TEP (tonelada de equivalente de petróleo por ano), sendo que, deste total, 44,5% correspondem à oferta interna de energia renovável (Figura 1.1). Esses números indicam que esta proporção é uma das mais significativas do mundo quando comparada com a média mundial de 13,3%, e mais ainda quando comparada com a média dos países que compõem a Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico (OCDE), formada em sua grande maioria por países desenvolvidos, que é de apenas 6%, como mostra a Figura 1.2 [06].

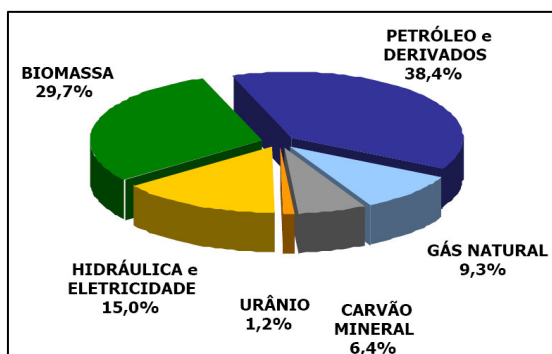


Figura 1.1 - Estrutura da oferta interna de energia no Brasil, 2005 [06].

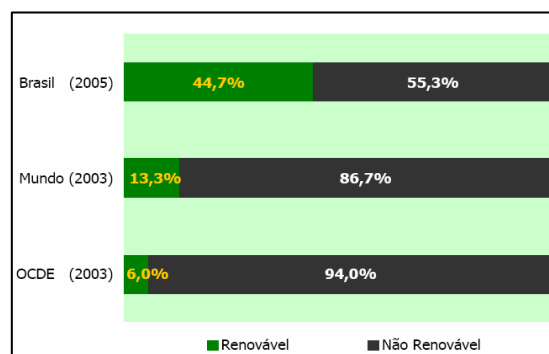


Figura 1.2 - Estrutura mundial da oferta de energia, 2005 [06].

Aproveitando-se das vantagens brasileiras, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), desde 1999, apóia estrategicamente o desenvolvimento de pesquisas de produção de hidrogênio a partir da biomassa, podendo-se citar os programas de pesquisa do processo da Reforma do Etanol, como também, o apoio a diversos projetos envolvendo células a combustível, com vistas a atender um mercado potencial no Brasil e América Latina [07].

Os países ao redor do mundo, em especial os Estados Unidos, Japão e países da União Européia, também se interessam pelo desenvolvimento da metodologia catalítica para a reforma do etanol para a produção de hidrogênio, e têm aumentado seus investimentos nas pesquisas da produção, distribuição e armazenamento do hidrogênio [04, 08]. A Figura 1.3 ilustra o aumento deste interesse na pesquisa de células a combustível [09].

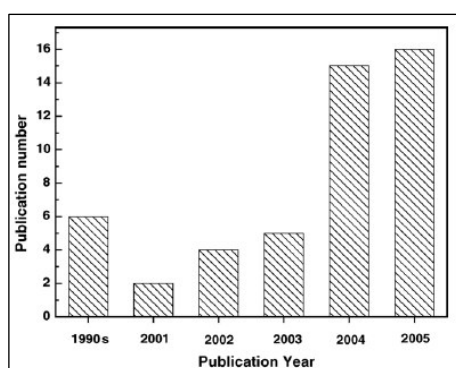


Figura 1.3 - Número de publicações sobre células a combustível no período 1990s-2005 [09].

Neste contexto, justifica-se, portanto, o estudo da produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol. Nesse trabalho, será apresentado este processo reacional visando aplicação em células a combustível.

CAPÍTULO 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Etanol

O etanol, ou bio-etanol, referido neste trabalho é um material renovável, produzido a partir da fermentação da biomassa (açúcar, amido, celulose) [08], com fórmula química representada pela Figura 2.1. Este combustível líquido se caracteriza por ser um composto orgânico, incolor, volátil, inflamável, solúvel em água, com odor e sabor característicos nas condições normais de temperatura e pressão [10].

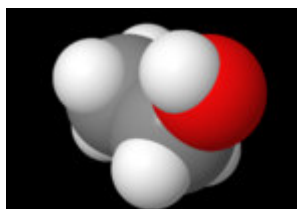
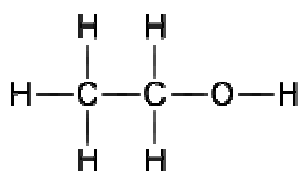


Figura 2.1 – Fórmula estrutural e modelo espacial de uma molécula de etanol [11].

2.1.1. Etanol como Fonte de Hidrogênio

O hidrogênio é obtido a partir fontes não-renováveis (ou combustíveis fósseis), como, por exemplo, destilados de petróleo, metanol, etanol proveniente de processos sintéticos, metano, propano líquido, carvão gaseificado, entre outros [12].

As metodologias básicas para a produção de hidrogênio até o momento são a eletrólise da água, gaseificação, reações de oxidação parcial de óleos pesados e reações de reforma a vapor [13].

As metodologias catalíticas da reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica do metanol para produzir hidrogênio, têm sido bastante comparadas à do etanol [12]. Contudo, o metanol por ser altamente tóxico e ter sua produção baseada na reforma de combustíveis fósseis, principalmente do metano, seu uso como fornecedor

de energia para veículos elétricos acabaria liberando carbono de origem fóssil para a atmosfera, já que produção de hidrogênio a partir do metanol está associada com a emissão de gases para o efeito estufa e poluentes locais [04, 12].

O uso de combustíveis não-fósseis, ou renováveis, não é prejudicial ao meio ambiente. Neste contexto, o etanol aparece como uma alternativa muito interessante como fornecedor de hidrogênio e, quando comparado ao metanol ou a outro hidrocarboneto, é considerado menos tóxico [03, 14].

Devido a uma ampla rede de pontos de distribuição de etanol já instalada no Brasil, o país atende perfeitamente ao mercado da economia do hidrogênio via etanol [15].

O etanol provindo da fermentação da biomassa também contribui para o índice zero, ou quase zero, de emissões de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, devido ao fato do CO_2 gerado no processo de fermentação, reforma e queima dos resíduos sólidos (bagaço, palha, etc.) serem consumidos durante o crescimento da cana-de-açúcar pelo processo de fotossíntese. O processo global pode suprir a dependência dos combustíveis fósseis e contribuir para redução de emissões de dióxido de carbono na atmosfera, praticamente fechando o ciclo do carbono [04, 15, 16, 17].

Assim, a utilização do etanol para produzir hidrogênio tem um papel muito importante, influenciando positivamente não somente o meio ambiente, como também a economia do país.

2.1.2. Hidrogênio e Células a Combustível

O hidrogênio, na temperatura ambiente, é um gás diatômico (H_2), inflamável, incolor, inodoro, insípido e insolúvel em água. Em conjunto com outros elementos forma inúmeras substâncias, como por exemplo, a água e os compostos orgânicos [18]. É o elemento químico mais abundante do Universo, o mais leve e apresenta o maior valor energético por unidade de massa, em torno de 121 kJ/g, três vezes maior do que o do petróleo no estado líquido [19].

Embora haja controvérsias sobre atuação do hidrogênio como uma “energia verde”, ele tem um papel importante na redução de emissões de poluentes, pois sua queima reduz a emissão de gases como NO_x e CO_x , considerados nocivos ao meio

ambiente [04, 13]. Sua utilização em células a combustível para produzir eletricidade é um dos métodos mais interessantes, pois estas células têm o potencial de suprir energia em aplicações energéticas estacionárias (indústrias e residências) e/ou móveis (veículos automotivos) [12].

As células a combustível, ilustradas na Figura 2.2, são arranjos que operam como um sistema eletroquímico, convertendo energia de uma reação química, via um combustível gasoso (hidrogênio), diretamente em energia elétrica e calor. Tanto o hidrogênio, quanto o oxidante (oxigênio ou ar), são armazenados externamente, permitindo que a pilha funcione continuamente, desde que os mesmos sejam fornecidos [19, 20].

Cada pilha contém um eletrólito. Este é um condutor iônico que pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions saturado com um líquido ou com um sólido entre dois eletrodos de difusão gasosa, um ânodo e um cátodo. No ânodo (condutor de prótons), o hidrogênio é oxidado a prótons liberando elétrons, segundo a equação 1, e no cátodo, o oxigênio é reduzido, como mostrado pela equação 2 [19,20].



A reação global (equação 3), que é acompanhada da liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:

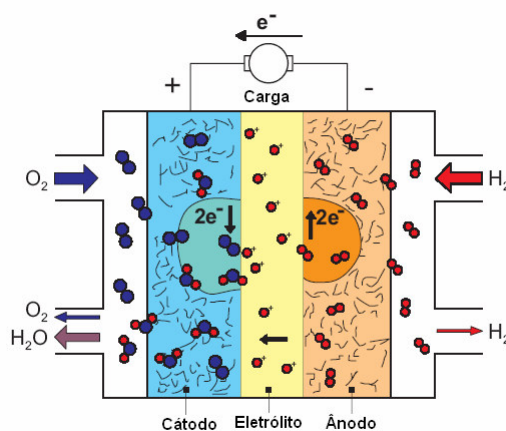


Figura 2.2 – Célula a combustível e seu princípio de trabalho [21].

As células a combustível são classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação [20]. Pela Tabela 2.1, pode-se verificar os diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 2.1 – Tipos de células a combustível [20,21].

<i>Tipos de células</i>	<i>Eletrólito</i>	<i>Espécie transportada</i>	<i>Temperatura de operação (°C)</i>	<i>Reação no ânodo</i>	<i>Reação no cátodo</i>	<i>Aplicações</i>	<i>Potência de saída</i>	
<i>Células Alcalinas</i>	<i>AFC – Alkaline Fuel Cell</i>	KOH	OH ⁻	<100	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Transporte (veículos automotores), espacial, militar, sistemas de armazenamento de energia	Plantas modulares pequenas: 5-150kW
<i>Células de Eletrólito Polimérico Sólido</i>	<i>PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>	Polímero Nafion®	H ⁺	60-120	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	Unidades estacionárias: 100kW até mW	Plantas modulares pequenas: 5-250kW
<i>Células de Ácido Fosfórico</i>	<i>PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	H ₃ PO ₃	H ⁺	160-200	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$	Unidades estacionárias: 100kW até mW	Plantas pequenas a médias: 50kW-11MW
<i>Células de Carbonato Fundido</i>	<i>MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Carbonatos Fundidos	CO ₃ ²⁻	600-800	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Unidades estacionárias: 10kW até centenas kW	Plantas energéticas pequenas: 100kW-2MW
<i>Células de Óxidos Sólidos</i>	<i>SOFC – Solid Oxid Fuel Cell</i>	ZrO ₂	O ²⁻	800-1000, possíveis a baixa temperaturas (500-600)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$		Plantas energéticas pequenas: 100kW-250kW

2.2. Geração de Hidrogênio

A produção de hidrogênio via etanol pode ser realizada por reforma a vapor, por reforma parcial ou pela mistura de ambos os processos, chamada de reforma autotérmica [22].

2.2.1. Reação de Reforma a Vapor do Etanol

Do ponto de vista econômico, a reforma a vapor do etanol apresenta vantagem pelo fato deste ser fornecido como uma solução aquosa. Como a água é um co-reagente da reação, não há a necessidade da remoção da mesma para o processo. Assim, o etanol não destilado poderia ser utilizado, levando a uma redução no custo do etanol para a produção de hidrogênio [22].

A reação de reforma a vapor do etanol é viável do ponto de vista termodinâmico [04] e seu processo reacional se torna possível a temperaturas superiores a 230°C, produzindo hidrogênio, óxidos de carbono e metano como principais produtos [15].

O etanol apresenta maior complexidade para sua total decomposição, quando comparado ao metanol, pois contém uma ligação carbono-carbono que necessita de sítios ativos específicos na superfície do catalisador capazes de romper esta ligação [13].

Componentes intermediários, sendo alguns indesejáveis como eteno, acetona, éter etílico, acetato de etila, monóxido de carbono e acetaldeído são também obtidos em reações paralelas à reação de reforma do etanol por caminhos reacionais tais como a desidrogenação e decomposição do etanol, decomposição do acetaldeído a CO e CH₄, ocorrência da reação de deslocamento gás-água (WGSR) e a reforma do eteno e do metano [03]. Estas reações paralelas são provocadas por forças de interação entre a molécula de etanol e a superfície sólida, geometria e ambiente de coordenação da superfície dos cátions metálicos e acidez ou basicidade dos sítios de adsorção do catalisador [23]. Sendo assim, a produção de hidrogênio pode mudar significativamente com os diversos caminhos possíveis para a reforma a vapor [05].

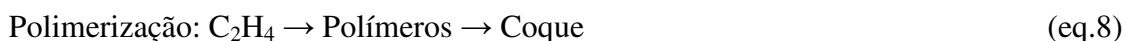
A reação global da produção de hidrogênio a partir do etanol (equação 4), que pode ser descrita pela reforma a vapor do etanol (equação 5) seguida da reação de

deslocamento gás-água (*WGS – Water Gas Shift*) (equação 6), leva à formação de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol [22]:

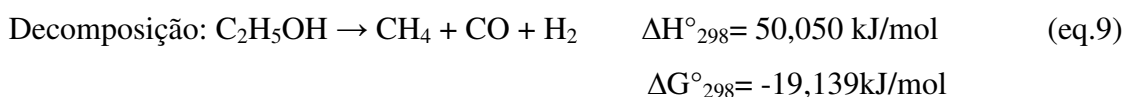


As possíveis reações paralelas são apresentadas a seguir, representadas pelas equações 7 a 20 [05, 22].

Desidratação do etanol a etileno e água, seguido de polimerização do etileno ao coque:



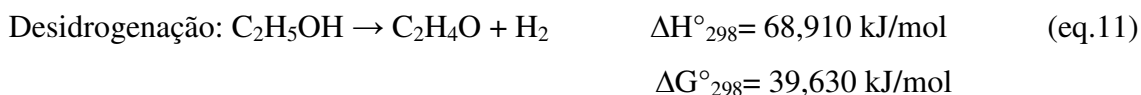
Decomposição do etanol ou a reforma a vapor do metano, seguida da WGS:

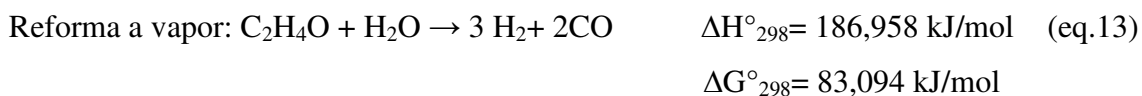


Reforma a vapor do metano:



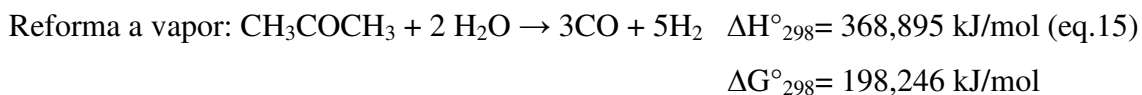
Desidrogenação do etanol a acetaldeído, seguido de decarbonização ou reforma do acetaldeído:





Decomposição do etanol a acetona, seguido de reforma a vapor:

Decomposição:



Metanação:



Coqueamento a partir da decomposição do metano:



Coqueamento a partir da reação de Boudouard:



Reação de dissociação da água para formar o ácido acético:



A Figura 2.3 apresenta os possíveis caminhos reacionais.

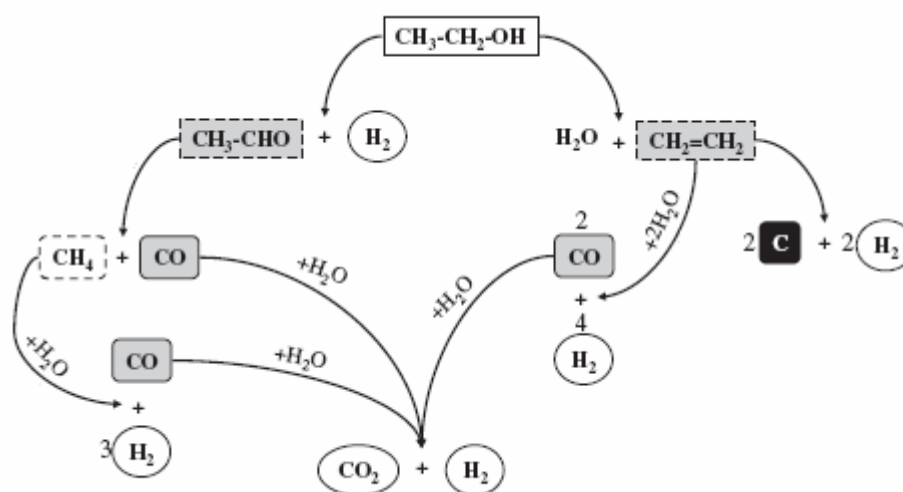


Figura 2.3 - Esquema dos caminhos reacionais durante a reforma a vapor do etanol [29].

2.2.2. Oxidação Parcial do Etanol

A oxidação parcial do etanol, representada pela equação 21, é um dos principais processos de geração do hidrogênio [03, 24]. É considerada branda quando comparada à de outros hidrocarbonetos, uma vez que, não consegue produzir sozinha energia necessária para operar autotermicamente [25].



Para suprir essa deficiência e atingir altas conversões, é necessário adicionar calor através do aquecimento do reator. Em certos catalisadores contendo metais nobres, essa temperatura pode chegar a 800°C para tempos de residência próximos a 1s [25]. Devido à dependência de calor externo, modelos de reatores são limitados pela transferência de calor [25].

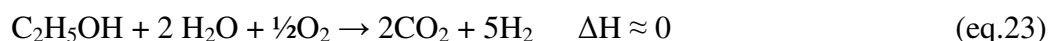
A equação 22 representa a reação de oxidação total do etanol, considerada extremamente exotérmica [25].



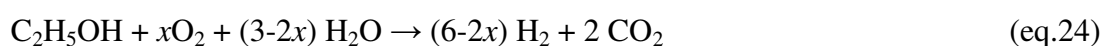
Tendo em vista que a reforma a vapor do etanol é endotérmica e produz grandes quantidades de hidrogênio e a oxidação do etanol é exotérmica e possui resposta rápida (tempo de residência próximo de 1s), o acoplamento destas duas reações resultaria em um sistema com alta eficiência, pois relaciona as vantagens de ambas [24]. A co-alimentação de oxigênio ou ar na reação de reforma a vapor supriria a energia necessária para este sistema, por alcançar altos valores energéticos [49], conduzindo assim a uma reação com entalpia próxima a zero e termodinamicamente viável [08].

2.2.3. Reforma Autotérmica do Etanol

A reforma oxidativa a vapor ou reforma autotérmica do etanol é a combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial do etanol [08], de tal maneira que o calor de reação resultante seja aproximadamente nulo, como mostra a equação 23 [26]:



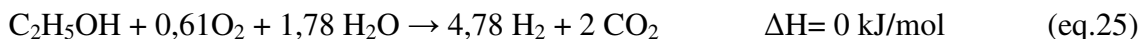
Navarro e colaboradores [24], em trabalho sobre a reforma oxidativa a vapor do etanol sobre catalisadores de platina suportados em alumina, apresentam um modelo para a reforma auto-térmica:



Onde: $0 < x < 0,5$ e $\Delta H^o = \left(\frac{3-2x}{3}\right) \times 207,7 - \left(\frac{x}{1,5}\right) \times 545,2 \text{ kJ/mol}$

Velu e colaboradores [08] estudaram catalisadores de óxidos metálicos para reforma oxidativa a vapor do etanol e apresentam o mesmo modelo para a reforma autotérmica, contudo para $x=0,6$, obtendo assim entalpia exotérmica ($\Delta H^o_{298\text{K}} = -93,46 \text{ kJ/mol}$) e energia livre de Gibbs negativa, confirmando a viabilidade do sistema ($\Delta G^o_{298\text{K}} = -187,2 \text{ kJ/mol}$).

Liguras e colaboradores [27] afirmam que no mínimo 0,61 mols de oxigênio por mol de etanol são necessários para levar à neutralidade térmica na reforma oxidativa a vapor.



Fierro e colaboradores [28] relatam que com co-alimentação de pequenas quantidades de oxigênio com o etanol (O_2/etanol próximo a 0,5 mol), em condições ótimas, ou seja, já existindo um aquecimento inicial, a seletividade a hidrogênio para valores obtidos com dobro da quantidade de água se iguala e mantém a razão CO_2/CO_x menor que 1, obtendo-se a conversão total do etanol e do oxigênio em ambos os casos. Na ausência de oxigênio, uma redução da quantidade de água na alimentação do reator resulta num aumento da razão CO_2/CO_x e queda na seletividade a H_2 . Com a adição do oxigênio espera-se compensar esse efeito, enquanto tem-se uma alta seletividade a hidrogênio e uma baixa formação de carbono sobre o catalisador [28]. A Tabela 2.2 mostra como a seletividade varia com a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}$ e com a temperatura de reação. Nota-se que há um aumento e diminuição na produção de hidrogênio e metano, respectivamente, sugerindo a ocorrência da reforma do metano.

Tabela 2.2 – Comparação das seletividades a hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano na reforma do etanol [28].

<i>Condições</i>	<i>S_{H₂} (%)</i>	<i>S_{CO₂} (%)</i>	<i>S_{CO} (%)</i>	<i>S_{CH₄} (%)</i>
$\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}=3,7$ e $\text{O}_2=0$, $T=600^\circ\text{C}$	96,1	37,6	57,3	5,6
$\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} =1,6$ e $\text{O}_2=0$, $T=600^\circ\text{C}$	61,6	45,3	20,4	24,4
$\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} =1,6$ e $\text{O}_2=0,5$, $T=700^\circ\text{C}$	96,8	40,3	56,9	6,1

2.2.4. Catalisadores

A conversão do etanol e a seletividade a hidrogênio dependem diretamente do tipo de metal usado no catalisador, tipo de precursores, métodos de preparação, tipo de suporte, presença de aditivos, bem como das condições operacionais, como a razão molar água: etanol e temperatura [05].

A pesquisa de catalisadores para a reforma a vapor do etanol é, porém, basicamente uma aproximação feita por tentativas e erros. Análises detalhadas das espécies reacionais, produtos intermediários e produtos finais ainda faltam na literatura e, por esta razão, os mecanismos da reação não são totalmente entendidos [05].

2.2.4.1. Catalisadores para a Reforma a Vapor do Etanol

Os catalisadores possuem um papel muito importante nas reações de reforma, pois podem levar à conversão completa do etanol, o que torna o processo econômico [03, 04, 05]. Contudo, dependendo do catalisador, o mesmo pode induzir diferentes rotas, nem sempre a desejada. A busca por um catalisador que maximize a seletividade a hidrogênio, iniba a formação de coque e iniba a produção de CO é vital para o processo [05]. A deposição de carbono grafite pode desativar o catalisador e assim impedir sua atividade e o CO, além de ser um poluente atmosférico, envenena os eletrodos de platina das células a combustível [29].

Pelo fato do hidrogênio ser um derivado de um álcool ou de um hidrocarboneto combustível, catalisadores devem ser empregados para serem eficientes na abstração dos átomos de hidrogênio do reagente contendo o carbono e a oxidação dos átomos de carbono a CO₂ [12, 30]. Deve ser inativo para promover a oxidação do H₂ e outras reações que conduzam à formação de compostos com ligações C—C [30].

No processo de reforma a vapor do etanol, a maioria dos catalisadores testados são metálicos. Entretanto, estes metais sozinhos nem sempre são significativamente ativos na produção de hidrogênio, sugerindo assim a adição de materiais apropriados, usados como um suporte, para melhorar seu desempenho [04]. O suporte contribui para maior dispersão do catalisador através da interação metal-suporte, fazendo com que a atividade catalítica do mesmo aumente. Os suportes podem, ainda, promover a migração do grupo OH, contribuindo com os catalisadores metálicos na presença de água sob altas temperaturas, facilitando as reações de reforma [05].

Segundo Fierro e colaboradores [12], catalisadores suportados de metais do grupo VIII da tabela periódica (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) são considerados bons para a reforma a vapor do etanol.

Diferentes catalisadores já foram testados usando diferentes metais (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe, Co) e vários suportes (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 - ZrO_2 e La_2O_3) [30, 31].

Segundo Vaidya e colaboradores [22], do ponto de vista de engenharia, o processo deve obedecer algumas restrições, já que o coqueamento do catalisador depende fortemente das condições reacionais e das propriedades catalíticas:

- A reforma deve ser conduzida a baixas temperaturas e sob pressões atmosféricas para reduzir o custo da operação;
- O catalisador deve proporcionar alta seletividade a H_2 , inibir a formação de CO e formação de subprodutos como o metano, acetaldeído e éter dietílico, ou levar a um mínimo possível destes compostos;
- O catalisador deve resistir à formação de coque, o qual reduz o número de sítios ativos e a conversão;
- O catalisador não deve ser envenenado pelas impurezas encontradas na mistura água-etanol formada durante a fermentação da biomassa;
- A mistura rica em H_2 deve ser purificada para remover o CO formado durante a reação, visando obedecer as especificações da PEMFCs (CO abaixo de 10 ppm) [09].

Velu e colaboradores [08] relatam que metais de transição como Ni e/ou Cu ou Co como metal ativo e, também, ZnO e Al_2O_3 como suportes parecem ser indispensáveis na reforma a vapor do etanol.

2.2.4.1.1. Catalisadores de Níquel

Os catalisadores de níquel, metal não-nobre, são largamente empregados em razão do seu baixo custo e alta atividade na reforma do etanol, atuando no favorecimento da quebra da ligação C—C para formação de CH_4 , CO e H_2 [05, 13, 30, 33]. Neste tipo de catalisador, o mecanismo de ruptura das ligações obedece à seguinte ordem: O—H, — CH_2 —, C—C e por fim — CH_3 . Aditivos alcalinos, como o potássio, e metais de transição, como o cobre e o cromo, podem aumentar a atuação do níquel. O

enriquecimento eletrônico do Ni, em virtude da presença de um alcalino, possibilita modificações da interação entre compostos intermediários adsorvidos e a fase metálica. O níquel é ativo para hidrogenação, portanto ajuda na combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador para formar o hidrogênio molecular. Contudo, é um limitante para a atividade da reação deslocamento gás-água (WGS), justamente por apresentar essa característica [05,22].

Outro problema de catalisadores de níquel é a ocorrência de desativação por deposição de carbono, causada pela decomposição de hidrocarbonetos [31]. No entanto, seu baixo custo compensa sua aplicação quando comparada com a utilização de metais nobres que sofrem menor desativação [12].

Homs e colaboradores [34] testaram catalisadores monometálicos contendo 10% de Ni suportados em ZnO preparados por impregnação, utilizando razão molar água:etanol de 13:1 e 100 mg de catalisador. Este se mostrou muito ativo e a conversão completa do etanol foi obtida a 350°C. Pela distribuição dos produtos, que mostrava quase que exclusivamente H₂, CO₂ e CH₄ em sua composição, este catalisador pareceu favorecer a reação de decomposição do etanol (equação 9).



Barroso e colaboradores [30] reportaram que a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores NiZnAl preparados pelo método de citrato, com razão molar água:etanol entre 3,6 a 3,8, apresentaram conversão de 100% em todas as temperaturas. Os autores relataram que a quantidade de Ni tem um importante efeito na distribuição dos produtos, pois os catalisadores com baixos teores deste metal ($\leq 8\%$ em massa) produziram uma importante fração de produtos indesejáveis (C₃H₆O, C₃H₆, C₂H₄); já os com maiores teores ($\geq 18\%$ em massa) favoreceram a seletividade a H₂. A 500°C, um decréscimo de compostos —CH foi observado, obtendo-se como produtos mais importantes os gases CO₂, CO e CH₄, ficando claro que a presença de níquel favoreceu a ruptura da ligação C—C.

2.2.4.1.2. Catalisadores de Cobre

Catalisadores de cobre favorecem a desidrogenação do etanol [33, 35]. Oposto do níquel, o cobre é limitado pela baixa atividade na reforma e possui alta atividade para reação de WGS [22].

Homs e colaboradores [34] testando o catalisador monometálico contendo 10% de Cu suportado em ZnO, preparado por impregnação e utilizando a razão molar água:etanol de 13:1 e 100 mg de catalisador no ensaio catalítico, mostraram que Cu₁₀ZnO é um catalisador pobre, obtendo um máximo de 20% de conversão de etanol, abaixo de 450°C. Foi observado que o acetaldeído era o principal produto, além do hidrogênio, indicando que o cobre é um catalisador de desidrogenação, favorecendo a reação apresentada na equação 11:



Benito e colaboradores [35] testaram três catalisadores com diferentes fases ativas (Ni, Cu e Co) suportados em zircônia na reforma a vapor de etanol. O ensaio foi realizado sob razão molar água:etanol de 4,84, *gas hourly space velocities* (GHSV) de 76.000 h⁻¹, temperatura de 700°C, por 10h. O catalisador com cobre como fase ativa apresentou baixíssima seletividade a hidrogênio quando comparada à do cobalto e à do níquel. A conversão do etanol decresceu com o tempo, indicando instabilidade do catalisador, enquanto que os outros dois permaneceram constantes. CO, CO₂, CH₄, acetaldeído, etileno e acetona estiveram presentes na distribuição de produtos. No início do ensaio, o cobre favoreceu a desidratação do etanol, que conduziu à produção de etileno. Este foi polimerizado facilmente a carbono, conforme equação 8 e, por fim, foi depositado na fase ativa, envenenando o catalisador. A presença de subprodutos reduziu a seletividade a H₂.

2.2.4.1.3. Catalisadores Bimetálicos

Existe um aumento do interesse em catalisadores bimetálicos ou em ligas metálicas para a reforma a vapor do etanol, visto que podem auxiliar na estabilidade do catalisador e aumentar a produção de H₂ devido à interação desses metais [05].

Vários metais como Ce, Co, Mg e Zn foram adicionados e testados como potenciais promotores para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ na reforma autotérmica do etanol. As performances catalíticas de 20Ni e 20Ni3M, sendo 20 a porcentagem em massa de Ni e M= Ce, Co, Mg e Zn (Figura 2.4), mostraram conversão de 100% do etanol a 550°C, mas a distribuição dos produtos foi diferente de acordo com o teor de cada metal. Dentre os metais testados, somente Co e Cu resultaram numa alta eficiência para a produção de hidrogênio [36].

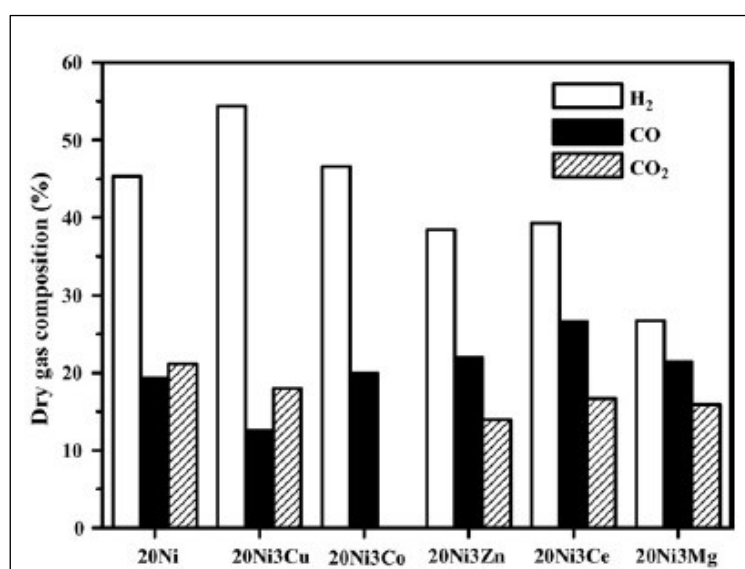


Figura 2.4 – Performance catalítica do 20Ni e 20Ni3M (M=Ce,Co,Cu,Mg e Zn) na reforma auto-térmica do etanol [36].

Apesar de ambos, 20Ni3Cu/ γ -Al₂O₃ e 20Ni3Co/ γ -Al₂O₃, mostrarem aumento na produção de hidrogênio comparado ao Ni/ γ -Al₂O₃, existe uma pequena diferença na distribuição dos produtos para estes dois catalisadores. O catalisador 20Ni3Co/ γ -Al₂O₃ apresentou alta seletividade para eteno, o que indica maior tendência à desidratação. Por outro lado, o 20Ni3Cu/ γ -Al₂O₃ aumenta o rendimento a hidrogênio e suprime o de CO. Isto porque este converte facilmente CO a CO₂ via reação deslocamento gás-água. Este resultado é suportado pelo fato, já citado, do cobre ser altamente ativo na reação WGS. Apesar do zinco ser também ativo na WGS, um rendimento muito baixo foi observado sobre o catalisador 20Ni3Zn/ γ -Al₂O₃ [36]. Acredita-se que este baixo desempenho catalítico do 20Ni3Zn comparado com o 20Ni3Cu seja devido ao seu baixo grau de redução (Figura 2.5). Dentre os metais examinados, o Cu é tido como o melhor promotor para 20Ni/ γ -Al₂O₃ [36].

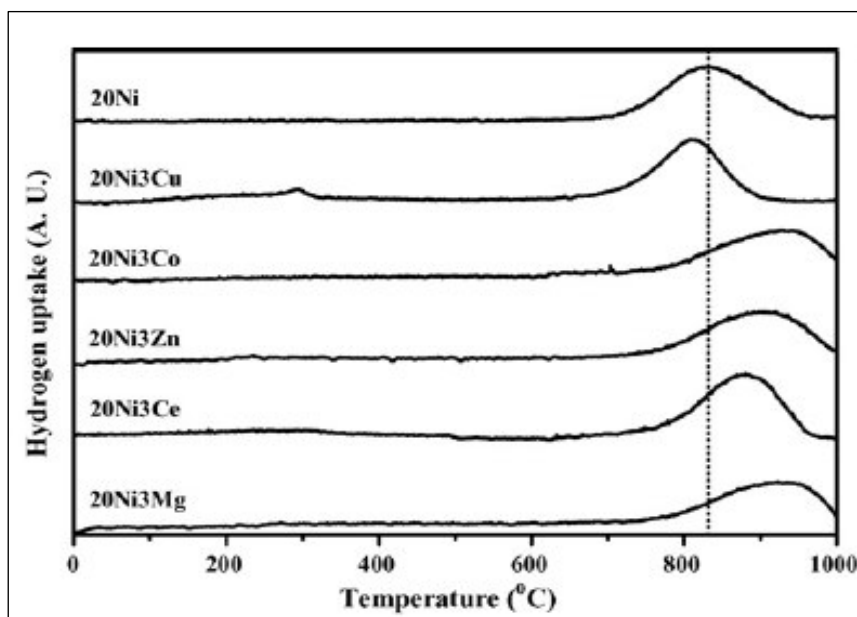


Figura 2.5 – Perfis de TPR de 20Ni e 20Ni3M (M=Ce,Co,Cu,Mg e Zn) [36].

Mariño e colaboradores [37] testaram catalisadores Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ com diferentes teores de cobre (3 e 6% em massa) e de níquel (0 a 6% em massa) em reações de reforma a vapor do etanol. Os ensaios catalíticos foram realizadas a 300°C, razão molar água:etanol de 2,5 e a pressão atmosférica. O potássio foi utilizado para neutralizar os sítios ácidos do suporte, minimizando a reação de desidratação, inibindo assim a produção de éter dietílico. Os autores reportaram que a adição do níquel em catalisadores bimetálicos, na reforma a vapor, conduz a um aumento da seletividade a CH₄ e CO e à diminuição da seletividade a acetaldeído e ácido acético. A ausência do cobre e a presença do níquel conduzem à produção de gases nas presentes condições. Assim, poderia se afirmar que o níquel favorece as reações (equação 12) e (equação 26).



Pelas Figuras 2.6 e 2.7, os experimentos de Mariño e colaboradores [36] confirmaram esta informação. A adição de níquel, mesmo sobre catalisadores contendo cobre, neste caso com teores de 3% e 6% em massa, aumentou a conversão do etanol, como também aumentou as seletividades a CH₄ e CO, enquanto que diminuíram as seletividades a acetaldeído e a ácido acético, o que foi interessante, uma vez que os mesmos competem pelos átomos H⁺ com o hidrogênio molecular. Houve também um

favorecimento da reação (equação 6), o qual é confirmado pela pequena quantidade de CO_2 no efluente do reator e pelo balanço de carbono.

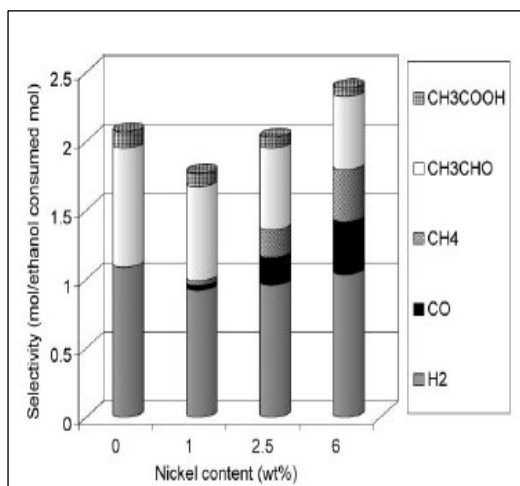


Figura 2.6 – Efeito da adição de níquel na seletividade para catalisadores com 3% de Cu [37].

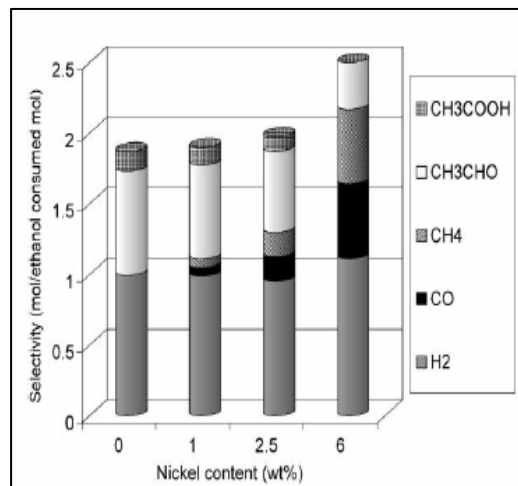


Figura 2.7 – Efeito da adição de níquel na seletividade para catalisadores com 6% de Cu [37].

Para teores de Ni entre 10 e 20%, Akande e colaboradores [38] testaram catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método co-precipitação, precipitação e impregnação. Comparando somente os resultados do método de impregnação, os autores obtiveram uma baixa seletividade a H_2 para os catalisadores com 10 e 20%, atribuída à alta formação de CO , quando comparada com a amostra com 15%, a qual apresentou pequeno aumento na seletividade a H_2 e uma diminuição na seletividade a CO . Entretanto, deve-se notar que o método de preparação dos catalisadores teve uma significativa influência nos resultados, como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Distribuição de gases no efluente [38]. T=400°C e P=1 atm.

<i>Método de preparação</i>	<i>Teor de Níquel (%)</i>	<i>Gases no Efluente (%)</i>				<i>Conversão de Etanol (%mol)</i>	<i>Seletividade a H₂ (%)</i>
		<i>H₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO</i>		
Co- precipitação	10	72,0	17,7	6,1	4,2	32,0	91,0
Co- precipitação	15	74,6	18,0	2,8	4,6	79,0	90,0
Co- precipitação	20	72,7	15,0	7,5	4,7	54,0	89,6
Co- precipitação	25	71,5	18,0	4,8	5,6	59,0	87,0
Precipitação	10	70,7	13,5	8,8	7,0	44,0	87,0
Precipitação	15	70,5	12,2	11,3	6,0	85,0	82,0
Precipitação	20	70,0	11,7	12,9	5,4	83,0	82,0
Impregnação	10	68,9	11,3	4,9	14,9	44,0	85,0
Impregnação	15	72,3	10,9	7,7	9,1	47,0	88,0
Impregnação	20	70,1	7,1	6,8	16,0	47,0	86,0

Conclui-se que catalisadores monometálicos de cobre e de níquel têm baixa eficiência na reforma a vapor do etanol quando comparados aos bimetálicos Cu-Ni. Os catalisadores bimetálicos destes metais, suportados sobre óxido de zinco, são sugeridos por Homs e colaboradores [34] e Youn e colaboradores [36] como sendo catalisadores apropriados para produzir hidrogênio via reforma a vapor do etanol.

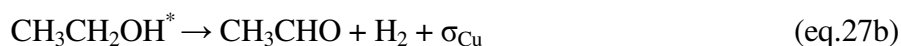
2.2.4.1.4. Mecanismo de Reação

Como não existe um mecanismo específico para a reforma a vapor, Mariño e colaboradores [39] sugeriram um modelo para catalisadores de Cu/Ni. Os autores utilizaram catalisadores Cu-Ni-K/ γ -alumina, nos quais foram identificadas as presenças das fases CuO e NiO distribuídas no suporte. O mecanismo sugerido segue vários passos, demonstrados pela seqüência de equações (27a) a (27f).

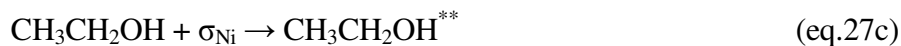
- a. Adsorção sobre os sítios de cobre



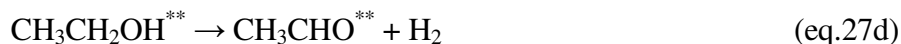
b. Desidrogenação



c. Adsorção sobre os sítios de níquel



d. Desidrogenação



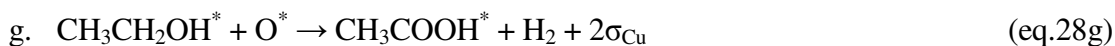
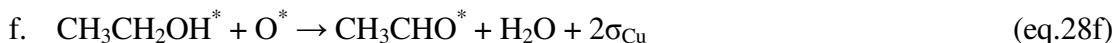
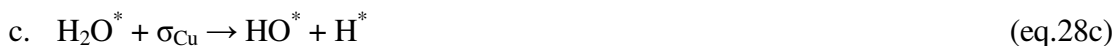
e. Quebra da ligação C-C



f. Dessorção do acetaldeído



Como a água não está envolvida neste mecanismo, as alterações das seletividades que ocorrem em sua presença não podem ser explicadas a partir do mesmo. A adsorção da água, o qual ocorre sobre sítio de cobre, foi proposta para explicar os efeitos da sua presença na distribuição dos produtos, a qual poderia proporcionar uma rota alternativa para a conversão do etanol [39].



Benito e colaboradores [35] sugerem uma seqüência de reações para catalisadores de cobalto suportados em zircônia. Estes, como os catalisadores de cobre, favorecem as reações de desidrogenação na reforma a vapor de etanol. As reações representadas pelas equações (29a) a (29d) apresentam o mecanismo sugerido.

- a. Desidrogenação do etanol produzindo acetaldeído e hidrogênio:



- b. Decomposição do acetaldeído conduzindo ao metano e ao monóxido de carbono:



- c. Reforma a vapor do metano obtendo hidrogênio:



- d. Reação *WGS*, produzindo H_2 e CO_2 :



2.2.4.2. Suporte

A performance catalítica depende intimamente da natureza do suporte [08]. Conseqüentemente, sua escolha é crucial no processo de reforma a vapor do etanol [13].

Como mostrado nos requisitos para os catalisadores, também se exige certas características para a superfície do suporte, visto que exercem um papel fundamental na reação. São eles:

- Favorecer a ruptura da água a grupos OH e promover a migração dessas espécies reativas para próximo das partículas de metais, onde as etapas finais da formação de CO_x e hidrogênio ocorrem [09].
- Oxidar os átomos de carbono a CO_2 [13].
- Não favorecer a atividade de oxidação do H_2 [13].
- Não favorecer as reações de desidratação (como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e não favorecer outras reações de formação da ligação C—C [13].

- Contribuir para a estabilidade das partículas dos metais a altas temperaturas de reforma [09].

2.2.4.2.1. Óxido de Zinco

Vários óxidos já foram testados na reforma a vapor do etanol, incluindo SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CaO e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, e o resultado mostrou que, em todos os casos, o etanol tende a desidrogenar formando acetaldeído, o qual, sobre alguns óxidos, reage e é transformado em acetona e/ou acetato de etila [23].

A alumina (Al_2O_3), um dos principais suportes na reforma a vapor do metanol, tem sido testada na reforma a vapor do etanol. No entanto, devido à sua natureza ácida, induz a desidratação do etanol, levando à formação de coque. Para melhorar a estabilidade do catalisador suportado no sólido citado, espécies alcalinas são adicionadas, tornando sua acidez parcialmente neutralizada. Os óxidos MgO , ZnO e CeO_2 , que possuem caráter básico, adicionados a alumina poderiam inibir significativamente a desidratação de etanol, reduzindo, assim, a formação de coque e fazendo com que sejam considerados apropriados para reforma a vapor do etanol [05].

O óxido de zinco tem demonstrado ser um suporte proveitoso para catalisadores contendo cobalto, como também, nota-se uma eficiência catalítica importante para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol [03]. Este óxido se destaca na transformação do etanol [03], já que influencia na distribuição dos produtos e também na desativação pelo coque [30]. O ZnO também atua sozinho, como catalisador, e é seletivo à reação completa da reforma a vapor do etanol.

Dentre os catalisadores óxidos, como o MgO , Al_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, Haryanto e colaboradores [04] destacam o ZnO como sendo o mais promissor. O óxido de zinco, a 723K, exibe boa performance para a reforma a vapor do etanol, não apenas convertendo completamente o etanol, como também produzindo consideráveis quantidades de hidrogênio, acompanhada de pequenas quantidades de C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ou CH_3COCH_3 . Contudo, não informam a capacidade de resistir à sinterização deste sólido.

Yang e colaboradores [31] trabalharam na produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol sobre catalisador Ni/ZnO e compararam com os catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

Ni/MgO e Ni/La₂O₃, todos preparados pelo método de impregnação usando nitrato de níquel como precursor metálico. O estudo foi conduzido com variação das condições operacionais, tais como temperatura de reação, razão molar água/etanol e velocidade espacial. Os autores reportaram que Ni/ZnO foi o catalisador mais efetivo para a reforma a vapor do etanol em termos de conversão do etanol e seletividade a hidrogênio, levando à seguinte ordem de seletividade para hidrogênio: Ni/ZnO \approx Ni/La₂O₃ > Ni/MgO > Ni/ γ -Al₂O₃.

2.2.4.3. Formação de Coque

A formação de coque e a sinterização do metal são obstáculos para a estabilidade do catalisador, podendo destruir sua estrutura e ocupar a superfície, resultando na redução da atividade catalítica [05]. O coque, que é formado mais facilmente em suportes ácidos, se deve, principalmente, a reações de Boudouard (equação 19), polimerização do etileno (equação 6) e decomposição do metano (equação 18) formado durante a reação [05].

Chen e colaboradores [40] reportam que catalisadores de níquel possuem grau de formação de carbono considerado alto quando comparados aos demais metais do grupo VIII. Os autores reportaram a formação de coque sobre as superfícies de catalisadores de Cu, Ni e Cu-Ni e verificaram que o par Cu-Ni inibe a formação de depósitos de carbono. A adição de cobre aos catalisadores de níquel estabiliza a estrutura do sítio ativo na superfície do níquel, prevenindo a desativação destes catalisadores, causados pela sinterização ou pela perda dos cristais de níquel. O acréscimo também produz espécies Cu-Ni que podem inibir a formação de carbonos inativos. Os átomos de cobre adicionados aos catalisadores de níquel situam-se na superfície metálica e eliminam amplos conjuntos de átomos de níquel metálico necessários para deposição de carbono. Contudo, a carga metálica parece influenciar na estabilidade deste tipo de catalisador.

Vizcaíno e colaboradores [29] estudaram catalisadores de Cu e Ni, os quais foram denotados Cux-Niy/S, sendo x e y, as quantidades nominais (% em massa) de Cu e Ni, respectivamente, e S, o suporte. Os autores constataram que os catalisadores que melhor equilibram a produção de hidrogênio com a razão CO₂/CO_x, a um patamar médio da conversão da água, parece ser aqueles contendo baixos teores de Cu e médios

teores de Ni, sendo eles o Cu1-Ni7/SiO₂ e o Cu2-Ni7/SiO₂. Os autores relatam que a adição de cobre não somente reduz a geração de CO, como também melhora a resistência à formação de carbono nos catalisadores de níquel. Os átomos de cobre eliminam conjuntos de átomos de níquel metálico necessários para a deposição de carbono, auxiliando na ação preventiva de formação de coque.

2.2.5. Condições de Operação

Assim como a natureza dos metais e do suporte influenciam o processo, as condições operacionais também são fatores importantes na reação de reforma [05]. O rendimento a hidrogênio depende amplamente das condições de operação dos reatores de reforma, como pressão, temperatura e razão água:etanol, entre outras [13].

2.2.5.1. Pressão

Comas e colaboradores [41] analisaram a termodinâmica da produção de hidrogênio para células combustíveis via etanol, com e sem o uso de CaO como adsorvente de CO₂.

Na ausência de CaO, simularam catalisadores de Ni sob variadas condições de operação. A razão de alimentação água:etanol variou entre 2 e 10, a temperatura entre 500 e 900°C e a pressão, entre 1 e 25 atm. A reação (equação 30) genérica utilizada foi:



onde os principais produtos considerados foram CH₄, H₂O, CO₂, CO, H₂, C(s), acetaldeído e etileno [41]. Os resultados da simulação, apresentados na Figura 2.8, indicam que a pressão impacta significativamente sobre a composição de equilíbrio do sistema [42]. Ao aumentar a pressão, a fração molar do H₂ decresceu, o que não era desejável para a operação do reator. Isto se deve ao fato de reações de expansão estarem envolvidas na reforma a vapor. O aumento da pressão acarretaria no deslocamento do equilíbrio para a esquerda, desfavorecendo a produção de hidrogênio. Isto significa que

operar a reforma sob pressão atmosférica é desejável. Contudo, constatou-se que altas pressões diminuem a concentração de CO na saída do reformador [41].

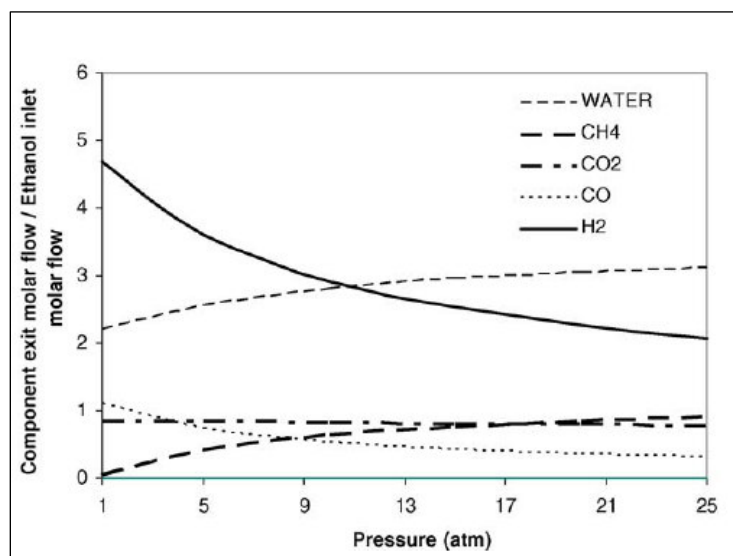


Figura 2.8 – Efeito da pressão no reator sobre os componentes em equilíbrio, relação água:etanol = 4:1, temperatura 700°C [41].

Mesmo considerando a complexidade da reforma a vapor do etanol, que envolve mais de dez reações em paralelo [42, 43, 44], Fishtik e colaboradores [42] adotaram um modelo de equilíbrio termodinâmico para produção de hidrogênio via reação de reforma. A simulação de produção de H₂ utilizando as reações apresentadas na Tabela 2.4 mostrou que um aumento na pressão pode conduzir apenas à redução da quantidade de H₂ [42]. Logo, autores estudam a reforma do etanol à pressão atmosférica [16, 03, 39, 45].

Tabela 2.4 – Reações que envolvem o etanol e suas contribuições ao sistema [42].

<i>Reação Resposta</i>	ΔH°_{298K} (kJ/mol)
$2C_2H_5OH \leftrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 0X$, X = CH ₄ , CO e H ₂ O.	-148,5
$C_2H_5OH + 4CO_2 \leftrightarrow 6CO + 3H_2O$	420,6
$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$	173,4
$C_2H_5OH + H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2$	255,8
$3C_2H_5OH \leftrightarrow 4CH_4 + 2CO + H_2O$	-57,8
$C_2H_5OH + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_4 + H_2O$	-158,8
$C_2H_5OH + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 3H_2$	297,0
$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$	49,5

2.2.5.2. Temperatura

Utilizando as reações da Tabela 2.4, Fishtik e colaboradores [42] adotaram, também, um modelo termodinâmico para produção de hidrogênio via reação de reforma em função da temperatura. Estes autores verificaram que a quantidade de hidrogênio pode aumentar com o acréscimo da temperatura, chegando a praticamente dobrar sua fração molar da temperatura de 700 a 800K, como pode ser visto, pela Figura 2.9 [42].

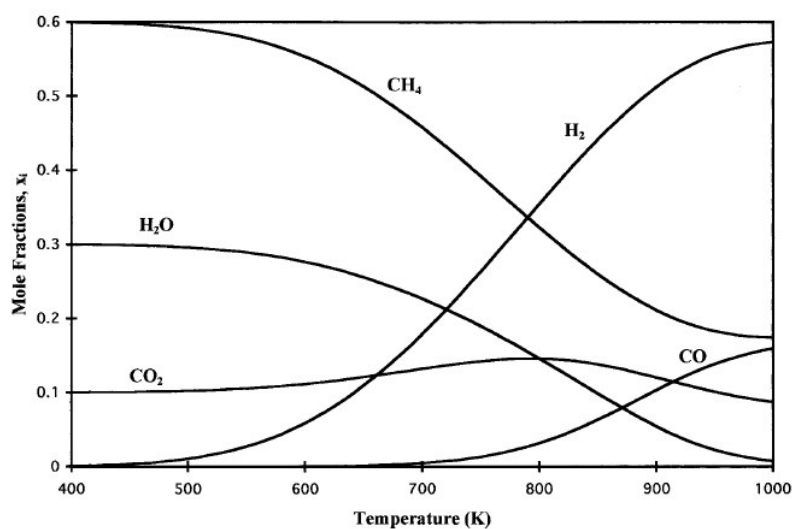


Figura 2.9 – Distribuição das espécies em função da temperatura, a P = 1atm, razão molar água:etanol= 3 [42].

Comas e colaboradores [16] estudaram a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ com teor mássico de 35% de níquel. Estes autores analisaram o comportamento da reação de reforma na faixa de temperatura de 550 a 800K, vazão de alimentação de 210 ml/min e razão molar água:etanol entre 1 e 6. Os resultados são mostrados na Figura 2.10.

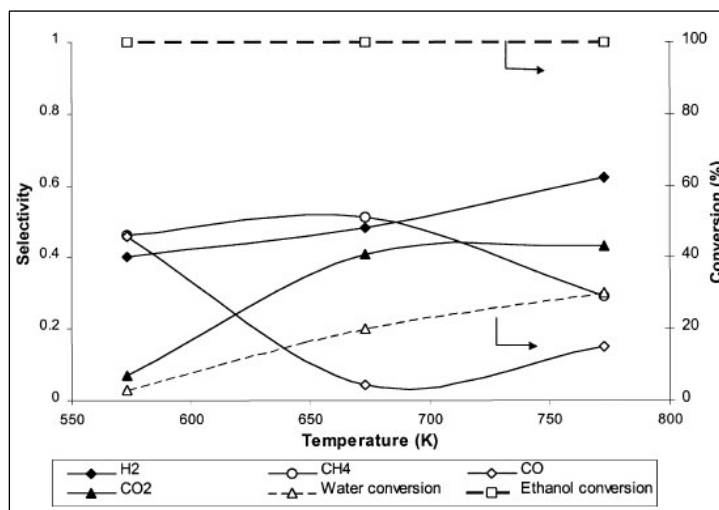


Figura 2.10 – Efeito da temperatura na conversão dos reagentes e na seletividade a produtos. Tempo espacial = 1 mg.min.ml⁻¹, razão molar = 3,3 [16].

Observa-se pela Figura 2.10, que o etanol foi completamente convertido, em todas as temperaturas estudadas, enquanto que a conversão da água cresceu com o aumento da temperatura. Ao analisar a distribuição dos produtos em função da temperatura, pode-se notar que a 573K, a seletividade do metano é igual à do CO, sugerindo a decomposição do etanol (equação 9) a CO e CH₄, sendo o H₂ o principal produto. A formação do CO₂ pode ser explicada pela reação de WGS (equação 6) ou pela reação de reforma a vapor do etanol (equação 31). No entanto, estimativas termodinâmicas mostram que a equação 31, reação de reforma a vapor do etanol para CO₂, CH₄ e H₂ é a mais provável [16].





Ao aumentar a temperatura de 573 para 673K (300 a 400°C), a seletividade a CO₂ e a conversão da água, as quais eram negligenciáveis, aumentam fortemente, enquanto que a seletividade a CO decresce. Isto significa que a 673K a reforma a vapor (equação 31), ao invés da decomposição do etanol (equação 9), se torna significativa e a baixa quantidade de CO leva a sugerir a ocorrência da reação descrita pela equação 6. Aumentando a temperatura de 673 para 773K (400 a 500°C), a seletividade a metano diminui e seletividade a CO₂ permanece constante, enquanto que as seletividades a H₂ e a CO aumentam. Com isso, pôde ser postulado que o CO₂ foi principalmente produzido pela reação representada pela equação 32 [16].



Comas e colaboradores [16], sugerindo a ocorrência da WGS entre 673 e 773K, dizem que esta reação deveria estar em equilíbrio e o rendimento de CO e CO₂ deveria ter um comportamento consistente com esta afirmação, ou seja, a razão molar CO₂/CO deveria ser constante. Os resultados da Figura 2.9 mostram que o rendimento a CO₂ permaneceu constante, enquanto que a CO aumentou no mesmo intervalo de temperatura, o que não condiz com o predito pelo equilíbrio termodinâmico, o que induziu a não sugerir tal reação. Com o rendimento do metano decrescendo no mesmo intervalo de temperaturas, foi possível sugerir que a reforma a vapor do etanol (equação 31) e a reforma a vapor do metano (equação 32) estavam em equilíbrio.

Yang e colaboradores [31] reportam que os catalisadores de níquel suportados em ZnO apresentam comportamentos parecidos, a não ser pela WGS direta (equação 6) ou inversa estarem envolvidas em toda a faixa de temperaturas entre 330°C e 650°C. Os autores sugerem que as altas seletividades a CO e CH₄ são devidas ao fato das reações *shift* (equação 6), metanação (equação 16) e desidrogenação (equação 11) também estarem acontecendo nas temperaturas entre 330°C e 380°C.





Com o aumento da temperatura para 530°C, houve a máxima formação de CO₂ e a mínima de CO, o que implica que, além da reforma do etanol (equação 4), a reforma do metano (equações 10, 32, 33) e a reação *shift* inversa (equação 34) foram aceleradas [31]:



Entre as temperaturas de 530°C e 650°C, a seletividade a H₂ aumentou ainda mais, sendo maior que 60% a 650°C. A concentração de metano decresceu, a formação de CO aumentou e o conteúdo de CO₂ permaneceu constante. Foi observado que a reforma seca e a reação *shift* inversa foram aceleradas neste estágio, apesar da reforma a vapor do metano ser também promovida a altas temperaturas [31].

Portanto, pela literatura observa-se que a cada intervalo de temperatura podem ocorrer diferentes reações, verificadas pela distribuição de produtos [12, 23, 31].

2.2.5.3. Razão de Reagentes na Alimentação

Estudos de cinética de reação mostram que uma alta razão água:etanol na alimentação melhora a conversão na reforma a vapor do etanol e na reação WGS. No entanto, a evaporação da água consome uma significativa quantidade de calor. Assim, se esta razão aumenta, a energia disponível no sistema decresce devido ao consumo para

vaporização de reagentes. Portanto, não há uma relação favorável entre a produção de hidrogênio e o calor consumido na evaporação [46].

Baseado em análise termodinâmica, Ioannides [14] relatou que o emprego da alimentação com razões $H_2O/etanol$ (R) mais altos que a estequiométrica ($R>3$) não oferece vantagem significativa, resultando numa eficiência reduzida na produção de hidrogênio, devido a um aumento na entalpia de reação para a evaporação da água.

Nota-se que o rendimento a hidrogênio cresce com o aumento de R, como esperado pelas reações de equilíbrio (equação 16 e equação 6), porém, o emprego de valores de R maiores que 5,0 não resultou num ganho expressivo, principalmente quando a temperatura do reformador é maior que 1000K (727°C), como mostrado na Figura 2.11 [14].

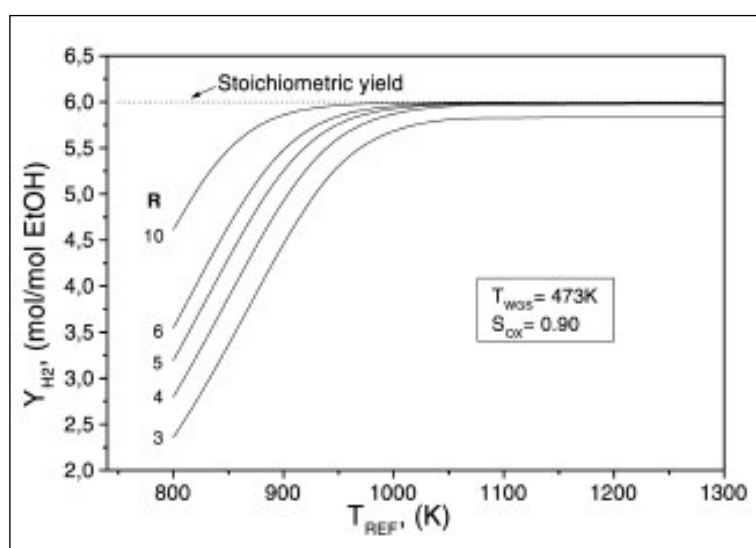
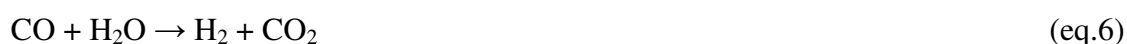


Figura 2.11 - Efeito da temperatura no rendimento do hidrogênio [14].

Ioannides [14] reporta que o excesso de água ($R>3$) e a ocorrência da reação WGS ajudam no equilíbrio, se a reação WGS deslocar para a direita e formar mais CO_2 . Porém, este alto valor somado a altas temperaturas, pode resultar na formação do coque.

Mariño e colaboradores [39], ao testarem catalisadores Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ a baixas temperaturas (300°C) e pressão atmosférica, verificaram que o valor da razão molar água:etanol na alimentação exerce influência na reforma a vapor do etanol, como mostrado na Figura 2.12. Pode-se notar que a seletividade a H₂ aumentou quando água foi adicionada na alimentação e que para R de 2,5 até 9, permaneceu constante. Contudo, a distribuição dos produtos (C1/C2) diminuiu ao aumentar R, sendo C1= CH₄ e CO, e C2= CH₃CHO e CH₃COOH.

Na Figura 2.13, nota-se que os rendimentos em H₂ e acetaldeído aumentaram quando a água foi adicionada à alimentação, enquanto que o rendimento a produtos C1 decresceu quando R>2,5. Outra importante informação é que o ácido acético não foi produzido na ausência de água na alimentação [39]. Assim, conclui-se que baixas razões molares água:etanol favoreceram a gaseificação do etanol, ou seja, favorece as reações para formação de produtos C1 e não de C2 [14, 39].

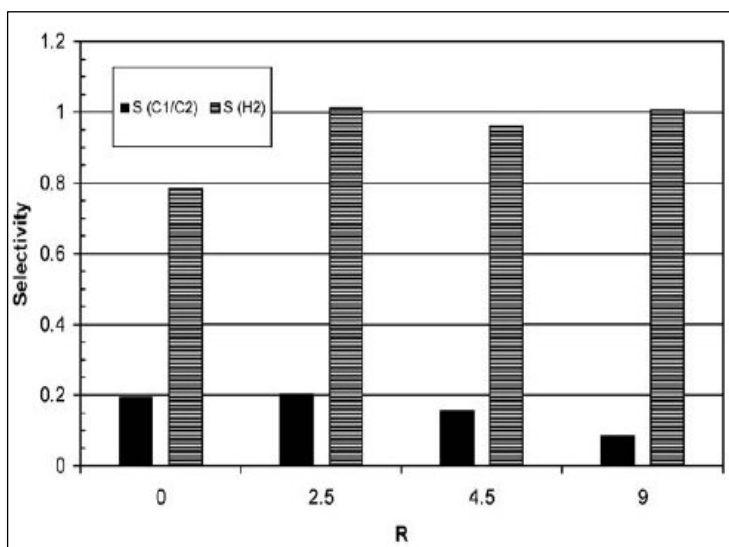


Figura 2.12 – Seletividade em função de R (amostra Cu6%Ni4%/ γ -Al₂O₃, vazão de entrada =0,125ml/min) [39].

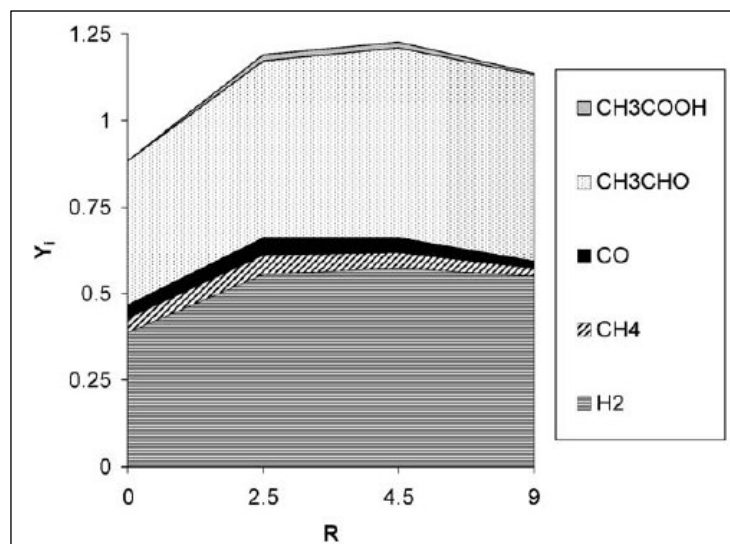


Figura 2.13 – Distribuição dos produtos em função de R (amostra Cu6%Ni4%/ γ -Al₂O₃, vazão de entrada =0,125ml/min) [39].

2.3. Objetivos

Conhecendo a complexidade do processo de reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio, devido às inúmeras reações paralelas, é de grande interesse encontrar um catalisador que maximize a seletividade a hidrogênio e minimize a formação de monóxido de carbono.

Neste contexto, este trabalho foi desenvolvido para investigar o desempenho de catalisadores de níquel e/ou cobre suportados em óxido de zinco, bem como estudar a influência de seus teores na reação de reforma a vapor do etanol.

Determinar quais as melhores variáveis de operação (temperatura, relação água: etanol) também foi necessário, já que as mesmas interferem no processo.

CAPÍTULO 3

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e Gases Utilizados

Para a preparação e caracterização das amostras e para as análises e realização dos testes catalíticos foram utilizados os seguintes gases e reagentes:

Ar sintético	(AGA)
Hélio – He (99,99%)	(AGA)
Nitrogênio – N ₂ (99,99%)	(AGA)
Hidrogênio – H ₂ (99,99%)	(AGA)
Mistura de gases 5% H ₂ /N ₂	(AGA)
Carbonato de Potássio - K ₂ CO ₃	(Synth)
Nitrato de Zinco Hexahidratado - Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	(Analyticals- Carlo Erba)
Nitrato de Cobre Trihidratado - Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	(REAGEN)
Nitrato de Níquel Hexahidratado - Ni(NO ₃) ₂ •6 H ₂ O	(Aldrich Chem. Co)
Álcool Etílico - Etanol C ₂ H ₅ OH (95,2%)	(J.T.Baker)
Ácido Nítrico – HNO ₃ (65% P.A)	(F.Maia Ind. Com.)
Ácido Clorídrico - HCl (37% P.A)	(F.Maia Ind. Com.)
Água deionizada	

3.2 - Preparação dos Catalisadores

3.2.1 - Preparação do Suporte Óxido de Zinco (ZnO)

O suporte dos catalisadores foi preparado pelo método de precipitação descontínua. Este método envolve a solubilização dos componentes, seguida de precipitação do íon ou íons de interesse com um agente conveniente. A seguir, os outros constituintes são lavados e o material secado e calcinado [47].

Neste presente trabalho, a precipitação foi feita com a adição da solução de nitrato sobre a solução de carbonato. Para isso, preparou-se duas soluções, uma de nitrato de zinco e outra de carbonato de potássio.

Para a primeira, solução de zinco, foi adicionado 59,49g de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PM} = 297,47 \text{ g/mol}$) a 200ml de água deionizada para obter uma solução de concentração de 1,0 mol/L.

Em um segundo béquer, para se obter uma solução de concentração de 1,0 mol/L de carbonato de potássio, utilizou-se 300 ml de água deionizada e 41,46g de carbonato de potássio (K_2CO_3 , $\text{PM} = 138,21 \text{ g/mol}$).

A equação 35 abaixo representa a reação de precipitação:



A solução de nitrato de zinco foi adicionada sobre a solução de carbonato de potássio sob agitação vigorosa e sob temperatura de 60°C e o pH do meio reacional foi controlado pela adição desta solução de nitrato, até que atingisse valores próximos a 8,0. Após atingir o pH desejado, deixou-se o meio reacional resfriar até temperatura ambiente para que houvesse a total precipitação do carbonato de zinco.

O material foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo para remoção completa do carbonato de potássio não consumido na reação de precipitação. Utilizou-se aproximadamente 1,0 L de água deionizada para tal processo.

Após a lavagem, o material foi secado a 100°C em estufa por 24 horas.

Em seguida, este material foi submetido a calcinação sob temperatura de 550°C por 5 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/min em uma única etapa, para a

decomposição do carbonato de zinco (ZnCO_3) a óxido de zinco (ZnO). O processo de calcinação foi realizado com fluxo de ar sintético, numa vazão de aproximadamente $80 \text{ cm}^3/\text{min}$.

A equação 36 seguinte representa a reação na calcinação:



O processo completo de obtenção do suporte ZnO está esquematizado na Figura 3.1.

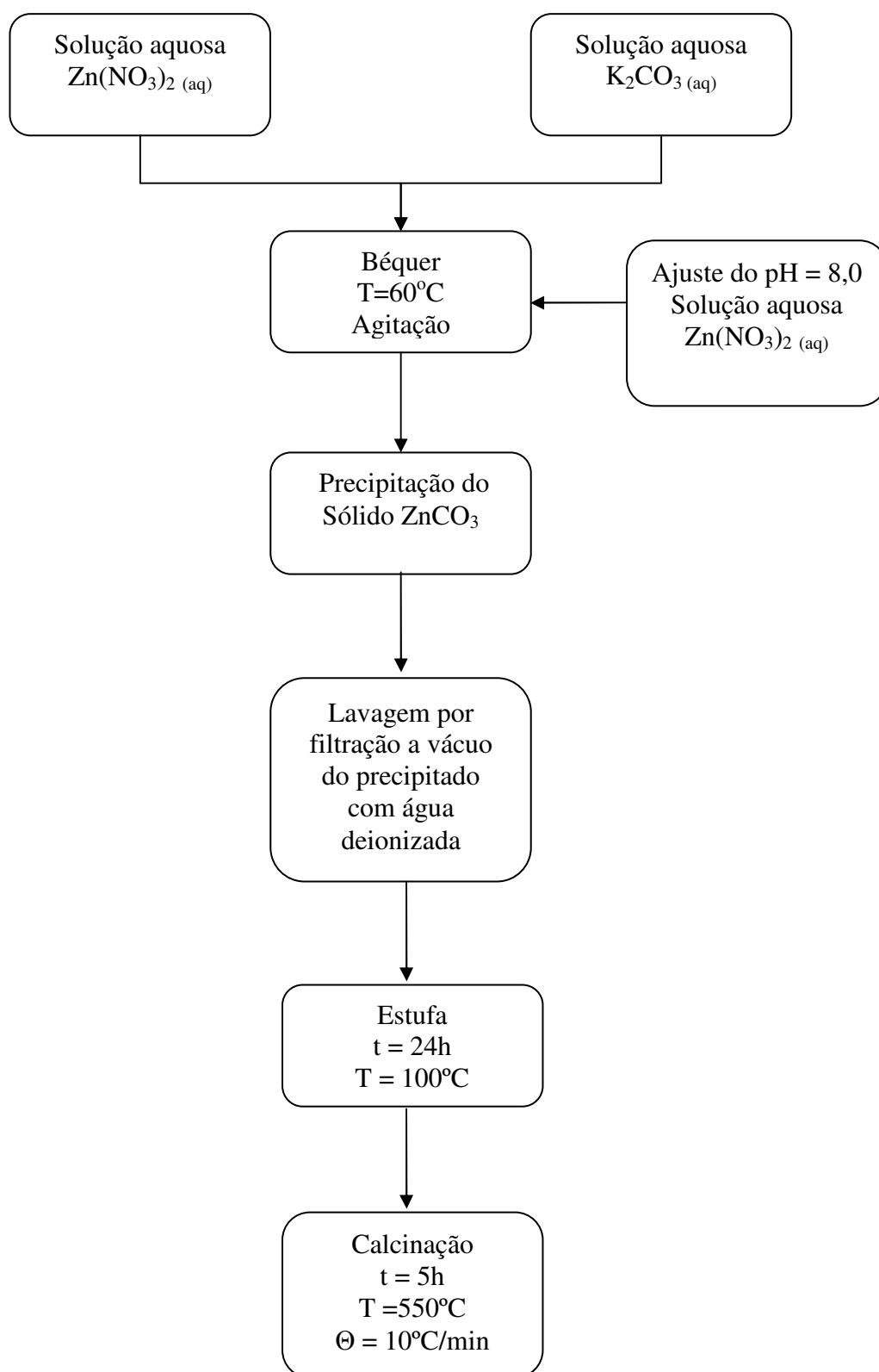


Figura 3.1 – Esquema da preparação do suporte ZnO.

3.2.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Óxido de Zinco

Os catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido de zinco foram preparados por impregnação. Este método visa impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte [47].

Os catalisadores foram preparados para que houvesse variação nos teores de cobre e de níquel, mantendo a carga total de metais em 15% em massa, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Catalisadores de cobre e níquel suportados.

<i>Catalisador</i>	<i>ZnO</i> (% massa)	<i>Cu</i> (% massa)	<i>Ni</i> (% massa)
Cu15ZnO	85	15	-
Cu11Ni4ZnO	85	11	4
Cu7,5Ni7,5ZnO	85	7,5	7,5
Cu4Ni11ZnO	85	4	11
Ni15ZnO	85	-	15

As massas de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PM}=290,69$ g/mol) e de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{PM}=241,54$ g/mol) foram pesadas e dissolvidas em 20 mL de água deionizada para obtenção de cinco soluções com concentrações variadas de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Medidas das massas e concentrações para cada amostra de catalisador.

<i>Amostra</i>	<i>Teor</i>		<i>Concentração</i>		<i>Concentração</i>	
	<i>metálico</i>		<i>solução de</i>		<i>solução de</i>	
	(%)	<i>Massa (g)</i> <i>Ni(NO₃)₂•6H₂O</i>	<i>solução de</i> <i>Ni</i>	<i>Massa (g)</i> <i>Cu(NO₃)₂•3H₂O</i>	<i>solução de</i> <i>Cu</i>	
	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	(mol/L)		(mol/L)	
Cu15ZnO	0	15	-	-	1,14	0,24
Cu11Ni4ZnO	4	11	0,40	0,68	0,84	0,17
Cu7,5Ni7,5ZnO	7,5	7,5	0,74	0,13	0,57	0,12
Cu4Ni11ZnO	11	4	1,09	0,19	0,3	0,06
Ni15ZnO	15	0	1,49	0,26	-	-

Após preparadas, as soluções com diferentes concentrações foram transferidas para cinco béqueres contendo 1,7g de óxido de zinco (ZnO) em cada um. As amostras foram submetidas a agitação vigorosa, em um primeiro momento com agitador magnético ($T=60-70^{\circ}\text{C}$) e, em seguida, com um bastão de vidro ($T=80-90^{\circ}\text{C}$), para que houvesse total evaporação da água. Os materiais foram secos em estufa a 100°C por 24h. Em seguida, cada amostra foi submetida a calcinação a 550°C por 5h em fluxo de 80ml/min de ar sintético, com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As Figuras 3.2 a 3.4 apresentam as seqüências de eventos da preparação dos catalisadores.

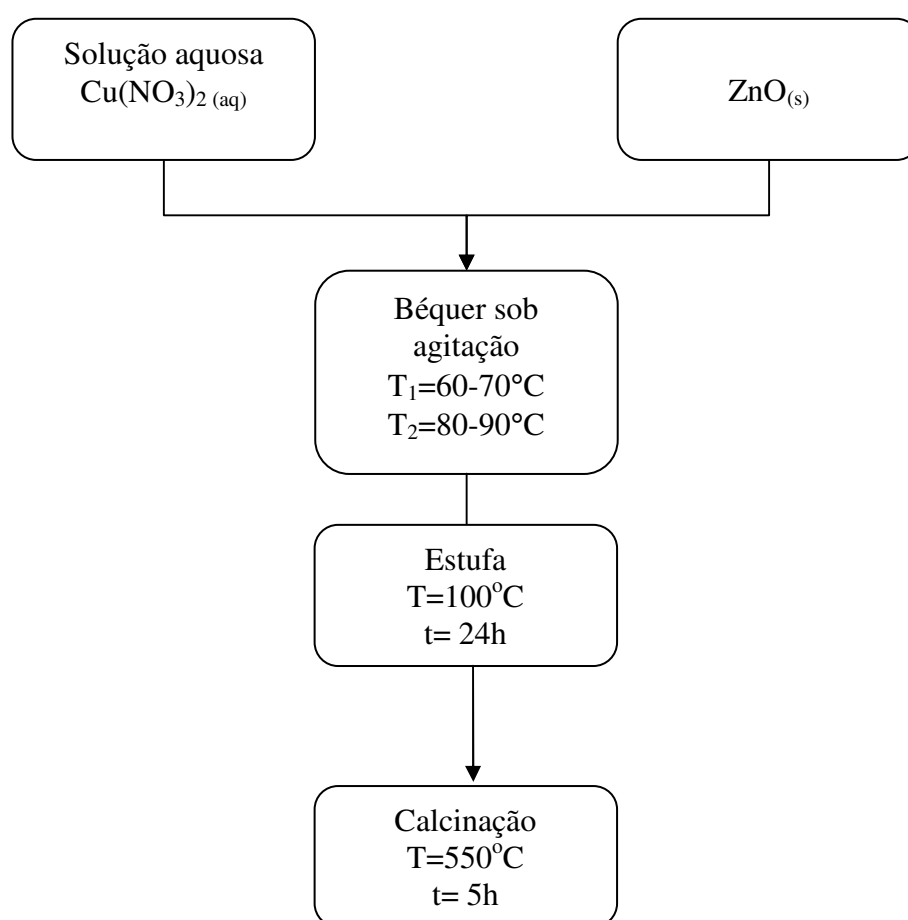


Figura 3.2 – Esquema de preparação do catalisador de 15% Cobre suportado em Óxido de Zinco (Cu₁₅ZnO).

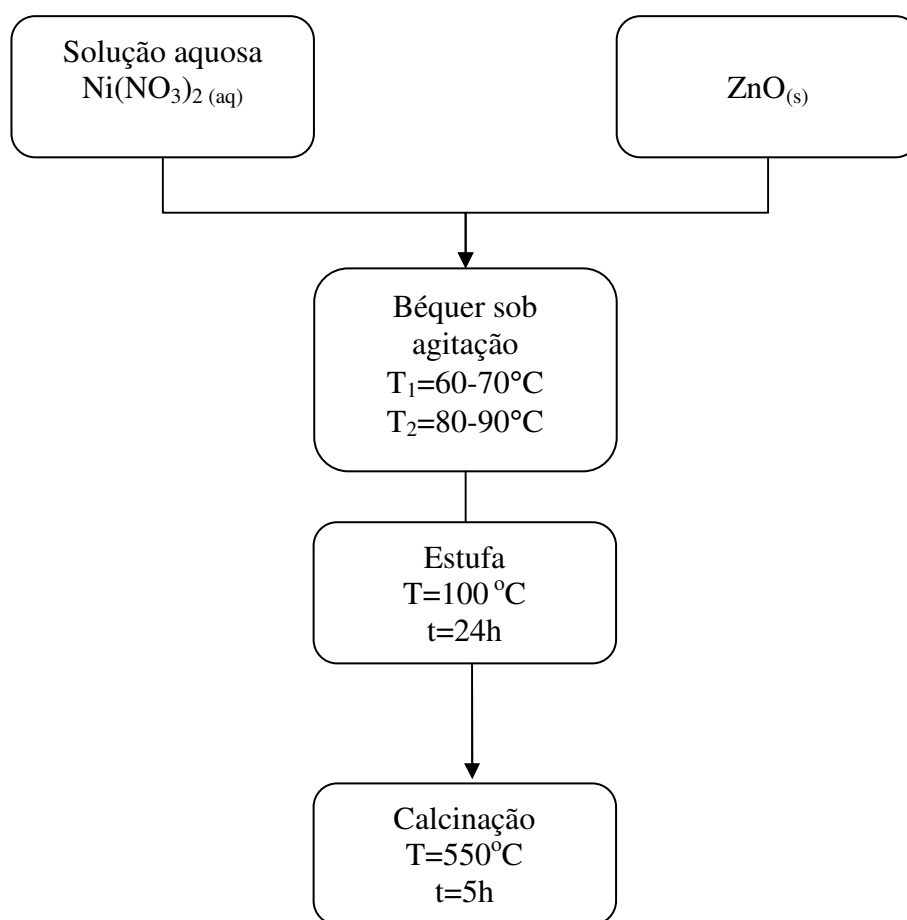


Figura 3.3 – Esquema de preparação do catalisador de 15%Níquel suportado em Óxido de Zinco (Ni15ZnO).

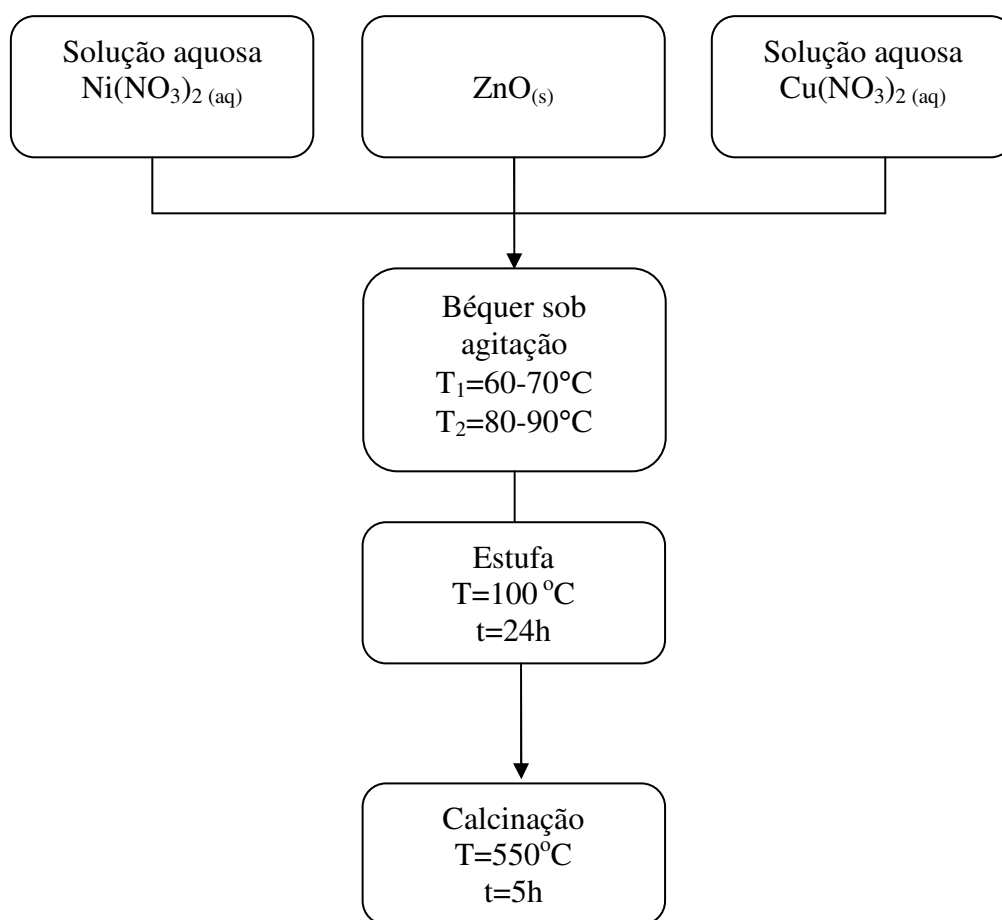


Figura 3.4 – Esquema de preparação dos catalisadores de Cu_{15-x}Ni_xZnO suportados em Óxido de Zinco (x=4, 7,5 e 11).

Neste trabalho, os catalisadores foram denotados Cu_{15x}-Ni_x/ZnO, onde x é a quantidade nominal (% em massa) de redução de Cu e adição de Ni.

3.3. Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos catalisadores auxilia na identificação e na explicação das propriedades físicas e químicas dos sólidos. Investigar o catalisador se torna fundamental para o entendimento do comportamento catalítico na reação, fornecendo informações que fazem com que o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores seja de importante valor [19, 48].

3.3.1. Análise Química por Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Induzido (ICP-OES)

Para o conhecimento da composição química do catalisador foi realizada análise química das amostras pela técnica Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Induzido (ICP-OES)

Para tal análise, foi necessária a preparação de soluções aquosas com os catalisadores.

Determinadas massas das amostras calcinadas $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, para x igual a 0, 4, 11, 7,5 e 15 (10mg, 30mg, 20mg, 17mg e 10mg, respectivamente) foram abertas via solubilização em 2 ml de ácido clorídrico e 1 ml de ácido nítrico concentrados. A solução formada foi mantida aquecida a 70°C para uma solubilização total. Após a evaporação, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 50 ml para sucessivas diluições, ao modo que as concentrações de cobre e de níquel estivessem na faixa das concentrações dos padrões.

O procedimento experimental desta técnica foi realizado no equipamento Perkim Elmer, Optima 3000DV, instalado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

3.3.2. Difração de Raios X (DRX)

Pela difração de raios X, analisa-se a existência da formação de fases cristalinas nos catalisadores, identificando-se a natureza e a estrutura do material e a presença de fases não-desejáveis [19].

A DRX baseia-se no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Os raios X, ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes, são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons e são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado, difratando-os em determinado ângulo. Estes raios difratados são detectados e transformados em sinais, que se reportam em um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura (2θ), conhecido como ângulo de Bragg [19,48].

Obedecendo a condição de reflexão de Bragg, o DRX estuda a estrutura do sólido num nível atômico e em planos de distância reticular d (equação 37) [19, 48].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq.37})$$

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração;

d = distância interplanar.

A determinação do tamanho da partícula é feita através da Equação de Scherrer (equação 38):

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{eq.38})$$

Onde:

L = tamanho médio de partícula (nm)

β = largura de meia altura do pico mais intenso (radianos)

k = constante de proporcionalidade que depende do formato das partículas (adotado 0,94 para partículas esféricas) [19].

Os ensaios de DRX do suporte e dos catalisadores foram realizados em um equipamento Rigaku Miniflex (30kV – 10mA), com velocidade de varredura de 2°/ min e radiação de CuK- α , com filtro de Ni. O ângulo 2θ foi variado de 5 a 80°. As amostras foram identificadas por comparação com os dados do ICDD - International Center Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994)

3.3.3. Área Superficial Específica (método B.E.T.)

O método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) baseia-se na adsorção física do nitrogênio sobre a superfície do sólido, com o objetivo de medir sua área superficial específica.

A equação de BET assume que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas, ou seja, cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda serve como sítio de adsorção para a terceira e assim por diante, desprezando o tratamento das interações laterais e assumindo uma superfície homogênea. Considera também que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si.

Considerando válidas as hipóteses de B.E.T., a adsorção pode ser descrita pela equação 39, a baixos valores de pressão parcial:

$$\frac{P}{V(P^{sat} - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)P}{V_m.c.P} \quad (\text{eq.39})$$

Onde:

P = pressão de operação;

V = volume de gás adsorvido;

P^{sat} = pressão de saturação do gás;

c = constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

V_m = volume da monocamada de adsorção por massa de catalisador.

Através do valor de V_m , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície (equação 40):

$$n = \frac{Vm.N_A}{VM} \quad (\text{eq.40})$$

Onde:

N_A = número de Avogadro;

n = número de moléculas adsorvidas;

VM = volume molar do gás nas condições normais de temperatura e pressão.

Assim, pode-se calcular a área superficial específica do catalisador, uma vez que se conhece a área ocupada por cada molécula, sendo que para o N₂ este valor é de $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ a T=-195°C. Os dados experimentais foram obtidos em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

3.3.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

Uma série de ensaios denominada redução a temperatura programada (TPR) foi realizada para identificar as espécies de cobre e/ou níquel redutíveis presentes no catalisador.

Esta técnica tem como objetivo utilizar essas informações para obter a redutibilidade das espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre o suporte, identificando as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

A redução é feita pela passagem de uma mistura gasosa (5% H₂/N₂) sobre o catalisador em condições controladas de vazão e pressão, enquanto a temperatura aumenta uniformemente. O hidrogênio, que é consumido durante a redução das espécies, é medido através de um detector de condutividade térmica. A análise reporta informações sobre o número de espécies reduzidas através da quantidade de picos definidos pelo espectro de TPR.

Neste trabalho, a caracterização foi realizada em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 equipado com detector de condutividade térmica, sendo os dados registrados em microcomputador. Utilizou-se para as análises um micro reator de quartzo e uma massa de 50 mg de cada catalisador.

As condições experimentais foram:

- Rampa de aquecimento: 10°C/min;
- Vazão volumétrica da mistura 5% H₂/N₂: 30 mL/min;
- Faixa de temperatura da análise: temperatura ambiente até 1000°C;
- Pressão no reator: pressão atmosférica.

3.3.5. Análises Termogravimétricas (ATG):

Análises termogravimétricas com atmosfera oxidante (ATG) foram realizadas após os ensaios catalíticos na reforma vapor do etanol, para determinar a quantidade de carbono formada no catalisador. A análise foi realizada no equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, com fluxo de ar sintético, e aquecimento a 10°C/min até 1000°C. As quantidades de carbono e a temperatura de decomposição das eventuais fases de interação foram determinadas.

3.4. Ensaios catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados para verificar o comportamento do suporte e das amostras $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, para x igual a 0, 4, 11, 7,5 e 15, na reação de reforma a vapor do etanol.

Tanto os testes catalíticos quanto as ativações foram realizados em um reator tubular de quartzo de leito fixo que continha um poço para o acondicionamento de um termopar para medição da temperatura do leito catalítico durante a reação.

O reator foi posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico (EDG-FT-3) equipado com um controlador de temperatura (Flyever FE50RP). Na saída do reator, o termopar controlava a temperatura e enviava os dados para um indicador digital de temperatura. A pressão dos gases na entrada do cromatógrafo foi controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desviava parte do fluxo para o sistema de exaustão. Assim, a vazão de entrada foi controlada e medida através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que são colocados em série para garantir o mesmo fluxo de entrada. A vazão dos efluentes que não passa pelo cromatógrafo foi medida através de outro fluxímetro de bolha. Um esquema da montagem é apresentado nas Figuras 3.5 e 3.6.

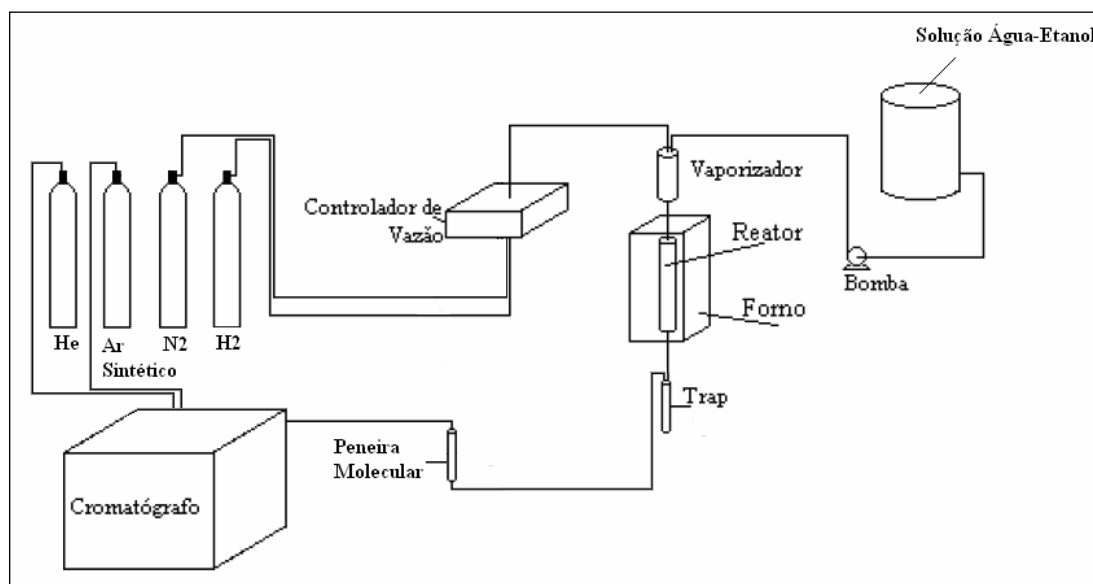


Figura 3.5 – Esquema da linha de reação utilizada nos testes catalíticos.

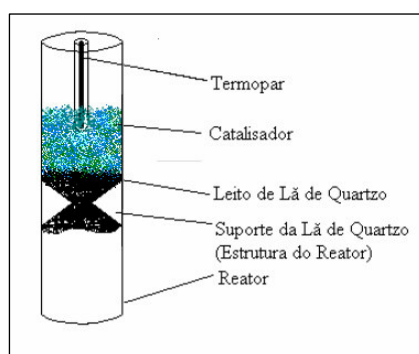


Figura 3.6 – Esquema do Reator utilizado nos testes catalíticos.

Ao final de cada ensaio catalítico, coletou-se o líquido do trap, envolvido com gelo, para posterior análise.

A ativação dos catalisadores e do suporte foi feita *in situ* passando o gás hidrogênio com o fluxo de 30 ml/min a 650°C durante 2 horas, para promover a redução das espécies da forma de óxido para a forma metálica.

Em cada ensaio catalítico foram utilizadas 100mg de cada catalisador e do suporte.

Na reforma a vapor, os ensaios catalíticos foram realizados com alimentação de uma mistura líquida de água e etanol, razão molar água:etanol 3:1 e 6:1, e nitrogênio como gás inerte de arraste, já que a vazão de alimentação é considerada muito baixa. A vazão do gás foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS – Instruments –

modelo 247 com 4 canais e a do líquido (fluxo total 2,0 ml/h) obtido com auxílio de uma bomba dosadora.

A temperatura de reação em ambas as razões molares variou entre 300 a 650°C, com patamares de 50°C. Medidas de conversão, seletividades dos reagentes em produtos foram efetuadas para cada catalisador.

3.4.1. Análise dos Efluentes

A análise dos efluentes da reação foi realizada em duas etapas:

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

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados, onde os mesmos eram adsorvidos e separados pelas colunas empacotadas, através de duas peneiras moleculares, 13X para retenção do CO, H₂ e N₂, e, da PORAPAK-N para retenção do CO₂. Os efluentes eram encaminhados aos dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 mL/min, e outro, usando o nitrogênio como gás de arraste, a 25 mL/min. Foi utilizado um *software* para calcular as áreas referentes a cada gás no cromatograma. [48].

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste (Detector 1): hélio;
- Gás de arraste (Detector 2): nitrogênio;
- Vazão dos gases de arraste: 25 mL/min;
- Temperatura das colunas: 50°C;
- Temperatura dos injetores: 140°C;
- Temperatura dos detectores: 150°C;
- Temperatura dos filamentos dos detectores: 250°C.

Os efluentes líquidos, contendo os reagentes não convertidos e os produtos obtidos, foram condensados num trap e posteriormente analisados no cromatógrafo CG modelo 35, utilizando detector de condutividade térmica, com hélio como gás de arraste. Os líquidos a serem analisados eram injetados no cromatógrafo utilizando uma microseringa HAMILTON 10µL. Os líquidos vaporizados eram adsorvidos e separados pelas colunas empacotadas através de duas peneiras moleculares, SE 30-20% DIATOMITA 35/60 e HayeSep D 60/80 mesh para retenção do compostos orgânicos.

Condições operacionais do cromatógrafo:

- Gás de arraste: hélio;
- Vazão do gás de arraste: 30 mL/min;
- Temperatura das colunas: 70°C;
- Temperatura do detector (TCD): 170°C;
- Temperatura do vaporizador: 130°C.

3.4.1.1. Tratamento de Dados: Cálculo da Conversão e Seletividades a Produtos Gasosos e Líquidos

3.4.1.1.1. Gases

Utilizando o método do padrão externo, foi determinada a composição dos gases do efluente. Monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, nitrogênio e hidrogênio foram mensurados.

As composições molares foram calculadas pela equação 41, a partir do método sugerido pelo manual da estação de trabalho fornecido pela VARIAN, onde se relacionam as áreas dos picos dos cromatogramas de cada gás com as frações molares.

$$x_i = \frac{A_i \cdot fator_i}{1000} \quad (\text{eq. 41})$$

Onde:

x_i = fração molar da substância i ;

A_i = área sob o pico do cromatograma para a substância i ;

$fator_i$ = fator de resposta térmica para substância i ;

Os fatores de resposta térmica para metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio, foram calculados experimentalmente. Estes foram determinados a partir de uma quantidade conhecida da mistura padrão (20/5/2/32 de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio para balanço), numa pressão conhecida, injetados no cromatógrafo.

Com as áreas dos picos resultantes, o fator i foi calculado pela equação 42, sugerida pelo manual da estação de trabalho VARIAN, os fatores dos gases injetados.

$$fator_i = \frac{[i]_i \cdot Q_p \cdot 1000}{A_i} \quad (\text{eq.42})$$

Onde:

$[i]_i$ = concentração molar da substância i na mistura calibrada (%);

Q_p = quantidade de amostra padrão injetada. Ajuste com o valor sugerido pelo manual igual a 1.

Os valores resultantes dos fatores de resposta térmica são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Fatores de resposta térmica dos gases.

<i>Gás</i>	<i>Fator de resposta térmica</i>
Nitrogênio	$1,21 \times 10^{-6}$
Metano	$1,66 \times 10^{-6}$
Monóxido de Carbono	$1,93 \times 10^{-6}$
Dióxido de Carbono	$1,05 \times 10^{-6}$
Hidrogênio	$3,88 \times 10^{-7}$

Conhecendo os fatores de resposta térmica, obtêm-se os valores da fração molar de cada gás efluente. Multiplicando a fração molar pela vazão dos efluentes mensurada,

calculou-se a vazão de cada gás no efluente (equação 43) e posteriormente, a vazão molar (equação 44).

$$v_i = x_i \cdot V \quad (\text{eq.43})$$

$$n_i = \frac{P \cdot v_i}{R \cdot T} \quad (\text{eq.44})$$

Onde:

$i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{N}_2 \text{ e } \text{H}_2$;

$v_i =$ vazão do efluente i ;

$V =$ vazão dos efluentes;

$P =$ pressão atmosférica;

$T =$ temperatura ambiente;

$R =$ constante dos gases.

4.4.1.1.2. Líquidos

O método do padrão externo também foi utilizado para determinar a composição dos líquidos no efluente.

Quantidades precisamente conhecidas de água, etanol, acetaldeído e acetona, com altos graus de pureza, foram injetadas no cromatógrafo, a fim de obter sua área para posteriormente relacioná-las com as áreas das amostras obtidas experimentalmente, encontrando, por fim, sua composição, de acordo com a equação 45.

Tabela 3.4 – Área a partir de cromatogramas dos líquidos puros.

<i>Líquido</i>	<i>Área (u.a.)</i>
Água	186,5928
Acetaldeído	90,2852
Etanol	157,3442
Acetona	113,6500

$$x_i = \frac{A_i}{A_{i\text{puro}}} \quad (\text{eq.45})$$

Onde:

i = água, acetaldeído, etanol e acetona;

A_i = área obtida experimentalmente;

$A_{i\text{puro}}$ = área do componente puro.

Através da massa coletada ao final de cada ensaio catalítico dividida pelo tempo de operação, calculou-se o número de mols (equações 46 e 47).

$$m_i = \frac{x_i M}{t} \quad (\text{eq.46})$$

$$n_i = \frac{m_i}{MM_i} \quad (\text{eq.47})$$

Onde:

i = água, acetaldeído, etanol e acetona;

M = massa coletada;

t = tempo de operação;

m_i = massa do componente de i ;

MM_i = massa molecular de i ;

n_i = número de mols.

As seletividades para os produtos gasosos e líquidos foram calculadas considerando a razão entre o número de mols de produto formado e o número de mols de etanol convertido (equação 48).

$$S_i = \frac{\text{mol}_i \text{ produzido}}{\text{mol}_{\text{ETANOL}} \text{ convertido}} \quad (\text{eq.48})$$

Onde:

i = CH₄, CO, CO₂, H₂, água, acetaldeído e acetona.

A conversão do etanol em produtos foi calculada a partir da equação 49.

$$X_{ETANOL}(\%) = 100 \times \frac{(mol_{ETANOL} \text{ alimentado} - mol_{ETANOL} \text{ nãoconvertido})}{mol_{ETANOL} \text{ alimentado}} \quad (\text{eq.49})$$

CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Análise Química por Espectrometria de Emissão Óptica Com Plasma Induzido (ICP-OES)

Os resultados das análises químicas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido são apresentados na Tabela 4.1 e estão expressos em porcentagem mássica de cobre e níquel.

Pela comparação entre os valores nominais e os resultados das análises químicas quantitativas dos catalisadores $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, para valores de x iguais a 0, 4, 7,5, 11 e 15, observa-se, com exceção de Ni_{15}ZnO , que estes divergiram do valor teórico, conforme Tabela 4.1, devido à hidratação do sal ser possivelmente um pouco superior à indicada na fórmula. Sendo assim, o processo de preparação levou à obtenção dos materiais com diferentes composições conforme o desejado, porém com um desvio de 12,5%, em média.

Tabela 4.1 – Teores dos metais presentes nos catalisadores (% massa).

<i>Catalisador</i>	<i>Teórico (%)</i>		<i>Real (%)</i>		<i>Desvio (%)</i>	
	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
Cu_{15}ZnO	15,0	0,0	12,94	0,0	13,73	0,00
$\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$	11,0	4,0	9,74	3,45	11,45	13,75
$\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$	7,5	7,5	6,95	6,39	7,33	14,80
$\text{Cu}_4\text{Ni}_{11}\text{ZnO}$	4,0	11,0	4,18	9,45	4,50	14,09
Ni_{15}ZnO	0,0	15,0	-	-	-	-

4.1.2. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de raios X do suporte óxido de zinco é apresentado na Figura 4.1. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com arquivos de dados JCPDS. A amostra contendo ZnO puro apresenta picos de difração característicos do óxido, conforme padrões de literatura (Tabela 4.2). Nota-se, pelo difratograma, que o

óxido de zinco apresenta picos de alta intensidade e definição, caracterizando-se assim como um material cristalino.

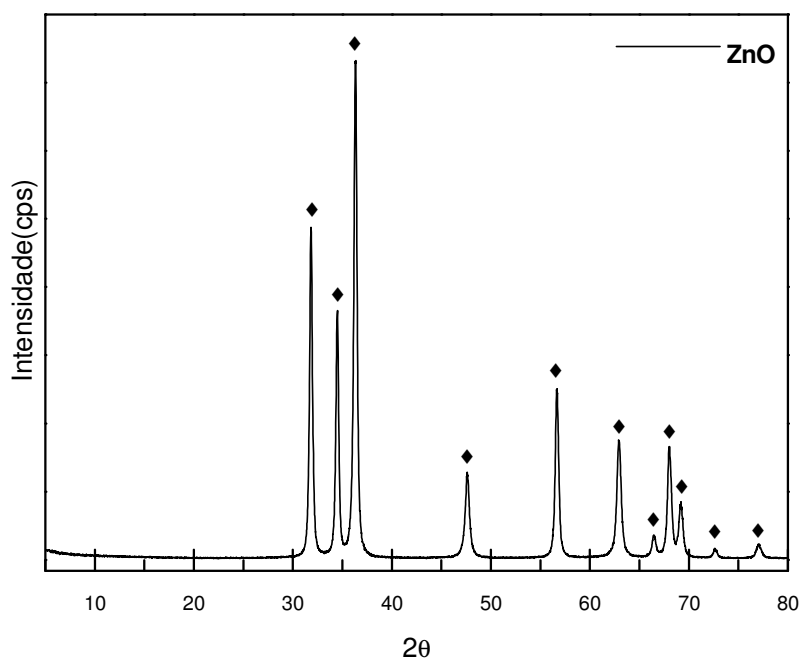


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X do suporte óxido de zinco. ZnO (♦).

Tabela 4.2 – Picos de difração do óxido de zinco: fonte JCPDS e experimental. [49]

<i>ZnO</i>			
<i>2θ</i>	<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀</i> (%)
<i>JCPD</i>	<i>Dados experimentais</i>		
31,770	31,868	57	66,72
34,422	34,506	44	49,99
36,253	36,352	100	100,00
47,539	47,593	23	17,49
56,603	56,692	32	34,36
62,864	62,923	29	24,16
66,380	66,451	4	4,88
67,963	68,033	23	22,59
69,100	69,187	11	11,61
72,562	72,648	2	2,26
76,955	77,066	4	3,24

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os difratogramas das amostras Cu15ZnO e Ni15ZnO, indicando a formação das fases de seus respectivos compostos.

Os padrões para o óxido de cobre e óxido de níquel estão apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente, como também seus respectivos picos de difração experimentais.

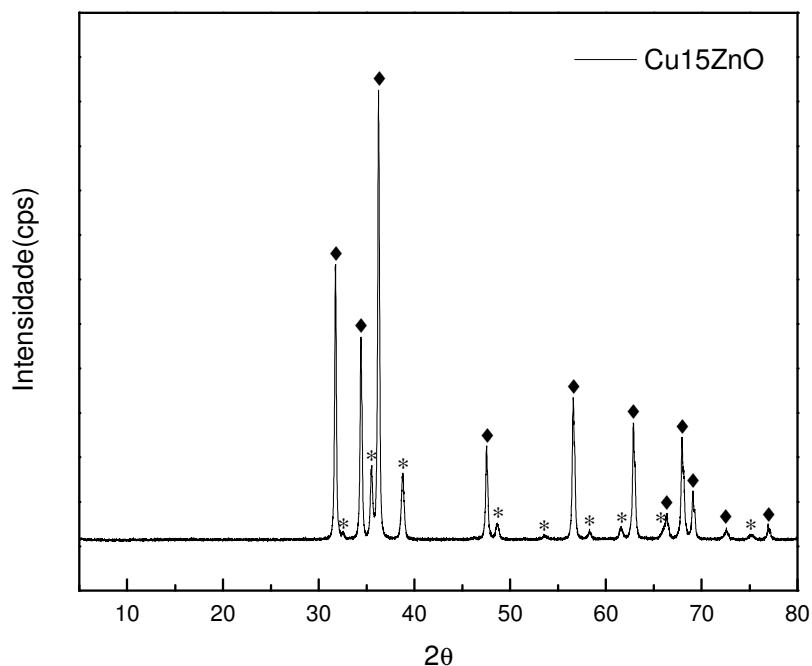


Figura 4.2 – Difratograma de raios X do catalisador Cu15ZnO. ZnO (♦), CuO(*).

Tabela 4.3 – Picos de difração do óxido de cobre: fonte JCPDS e experimental. [49]

<i>CuO</i>			
<i>2θ</i> <i>JCPD</i>	<i>2θ</i> <i>Dados experimentais</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀</i> (%)
32,497	32,532	8	18,34
35,496	35,488	100	100,00
38,731	38,736	91	90,27
48,726	48,653	20	29,89
53,453	53,568	6	14,70
58,337	58,277	9	20,17
61,535	61,525	15	24,83
66,250	66,096	11	26,45
75,227	75,154	6	14,90

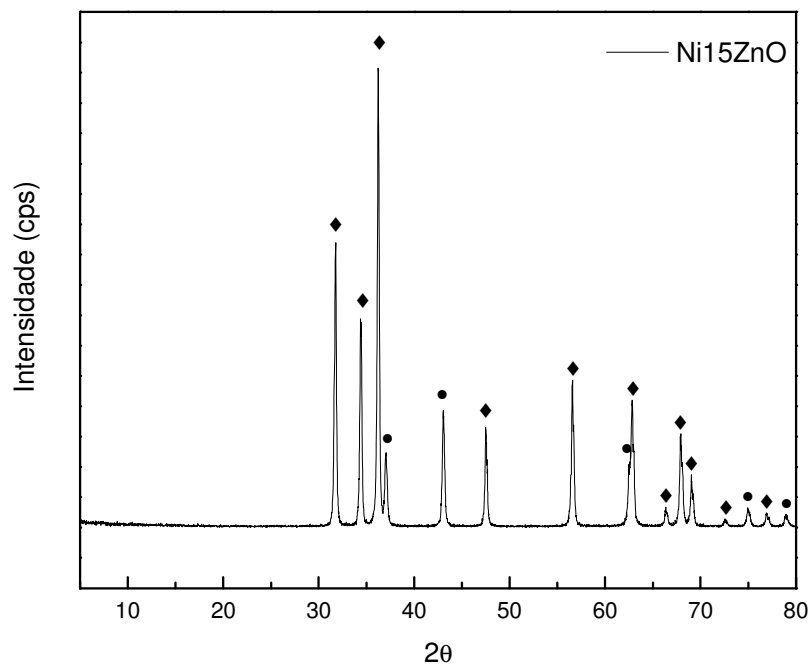


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X do catalisador Ni15ZnO. ZnO (♦), NiO(●).

Tabela 4.4 – Picos de difração do óxido de níquel: fonte JCPDS e experimental. [49]

<i>NiO</i>			
<i>2θ</i>	<i>2θ</i>	<i>I</i>	<i>I/I₀</i> (%)
<i>JCPD</i>	<i>Dados experimentais</i>		
37,249	37,086	60	64,39
43,287	43,033	100	100,00
62,854	62,505	30	52,98
75,406	74,999	14	17,23
79,374	78,952	9	11,67

Os difratogramas de raios X das amostras Cu15-xNixZnO, onde x=0, 4, 7,5, 11 e 15, são apresentados na Figura 4.4 para identificação das fases dos compostos formados.

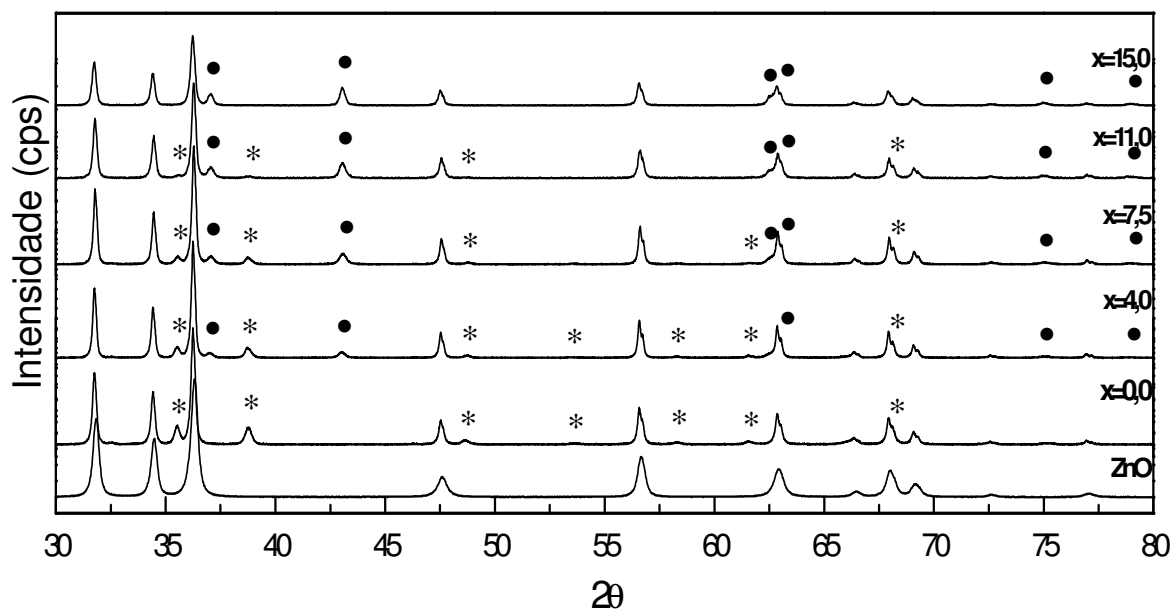


Figura 4.4 – Difratomogramas das amostras de $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, onde $x=0, 4, 7,5, 11$ e 15 . CuO (*) e NiO (●).

Tabela 4.5 – Picos de difração do $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$ experimental.

<i>Cu₁₁Ni₄ZnO</i>					
<i>CuO</i>			<i>NiO</i>		
<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>
<i>Dados experimentais</i>			<i>Dados experimentais</i>		
35,52	100	71,36	37,00	60	30,01
38,74	91	65,45	43,00	100	32,07
48,72	20	21,81	62,97	25	100,00
58,29	9	15,90	75,04	14	13,12
61,54	15	19,53			
68,17	11	100,00			

Tabela 4.6 – Picos de difração do $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$ experimental.

<i>Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO</i>					
<i>CuO</i>			<i>NiO</i>		
<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>
<i>Dados experimentais</i>			<i>Dados experimentais</i>		
35,53	100	26,10	37,07	60	74,56
38,74	91	17,78	43,07	100	100,00
48,72	20	9,96	62,64	30	60,17
61,68	15	15,01	63,14	25	53,91
68,16	11	100,00	74,94	14	20,54
			78,87	9	14,91

Tabela 4.7 – Picos de difração do Cu₄Ni₁₁ZnO experimental.

<i>Cu₄Ni₁₁ZnO</i>					
<i>CuO</i>			<i>NiO</i>		
<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>	<i>2θ</i>	<i>l</i>	<i>I/I₀ (%)</i>
<i>Dados experimentais</i>			<i>Dados experimentais</i>		
35,48	100	31,0	37,02	60	73,73
38,68	91	22,3	43,05	100	100,00
48,75	20	12,7	62,61	30	60,70
68,16	11	100,0	63,17	25	65,87
			74,86	14	20,79
			78,82	9	16,24

Pelos difratogramas dos catalisadores (Figura 4.4), percebe-se a presença de óxido de zinco referente ao suporte e de óxidos de cobre e de níquel, referentes aos catalisadores suportados. Como esperado, com aumento do valor de x, os picos referentes ao óxido de cobre vão perdendo intensidade, enquanto aqueles referentes ao óxido de níquel tornam-se mais intensos.

Pelas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 observa-se que não houve deslocamento de picos, em nenhum dos sólidos, quando comparados com os padrões JCPDS. A ausência de deslocamento mostra que não ocorreu interação entre o metal e o suporte, indicando a formação das estruturas esperadas e não de óxidos mistos. Porém, nota-se sobreposição dos picos dos metais ativos com o suporte para 2θ igual a $68,17^\circ$ para CuO e, $62,6^\circ$ e $63,1^\circ$ para NiO.

Os tamanhos dos cristais foram calculados através da equação de Scherrer (equação 38). Observa-se, pela Tabela 4.8, que a adição de níquel conduziu a um aumento no tamanho das partículas de cobre, o que também foi observado por Chen e colaboradores [53] e Vizcaíno e colaboradores [29].

Tabela 4.8 – Valores dos tamanhos dos cristais do suporte e dos catalisadores Cu_{15-x}Ni_xZnO, onde x=0, 4, 7,5, 11 e 15.

<i>Catalisador</i>	<i>L_{CuO} (nm)</i>	<i>L_{NiO} (nm)</i>
Cu ₁₅ ZnO	26,98	–
Cu ₁₁ Ni ₄ ZnO	28,53	24,29
Cu _{7,5} Ni _{7,5} ZnO	31,16	30,06
Cu ₄ Ni ₁₁ ZnO	31,15	34,68
Ni ₁₅ ZnO	–	34,68

Para verificar a formação de possíveis ligas metálicas após o processo de redução com hidrogênio, foi realizado ensaios de DRX com os catalisadores após este procedimento. A Figura 4.5 mostra os difratogramas relativos às amostras reduzidas Cu^0/ZnO , Ni^0/ZnO e $\text{Cu}^0\text{-Ni}^0/\text{ZnO}$. Observou-se a formação das espécies reduzidas, como esperado, e de uma espécie Cu-Ni resultante da interação entre os dois metais.

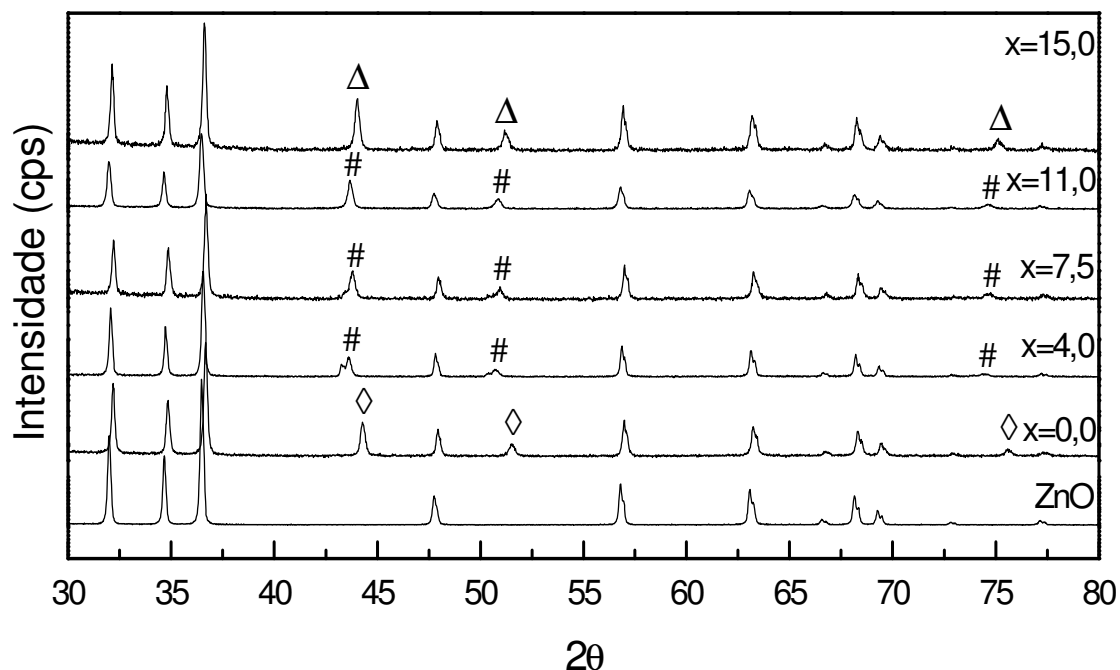


Figura 4.5 – Difratogramas das amostras de $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, onde $x=0, 4, 7,5, 11$ e 15 . Cu^0 (◇), Ni^0 (Δ) e $\text{Cu}^0\text{-Ni}^0$ (#).

Os padrões de difração de cobre e níquel reduzidos estão apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente, como também seus respectivos picos de difração experimentais.

Tabela 4.9 – Picos de difração do cobre metálico: fonte JCPDS e experimental. [49]

		Cu^0		
2θ	2θ	l	I/I_0 (%)	
JCPD	Dados experimentais			
43,47	44,287	100	100,00	
50,371	51,530	50	39,95	
73,992	75,581	40	29,62	

Tabela 4.10 – Picos de difração do níquel metálico: fonte JCPDS e experimental. [49]

2θ	Ni^0		l	I/I_0 (%)
	JCPD	Dados experimentais		
44,505	44,027	100	100,00	
51,844	51,196	42	94,21	
76,366	75,133	21	68,60	

Os padrões de Cu^0-Ni^0 e seus respectivos picos de difração experimentais estão apresentados nas Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13, para $x=4, 7,5$ e 11, respectivamente. Comparando-se os resultados experimentais com os picos dos padrões JCPDS para compostos Cu-Ni, observa-se que houve a formação de ligas Cu-Ni, em certa extensão, após o processo de redução.

Tabela 4.11 – Picos de difração do $Cu_{11}Ni_4$: fonte JCPDS e experimental. [49]

2θ	$Cu_{11}Ni_4$		l	I/I_0 (%)
	JCPD	Dados experimentais		
43,514	43,610	100	100,00	
50,814	50,727	80	44,31	
74,827	74,435	80	26,52	

Tabela 4.12 – Picos de difração do $Cu_{7,5}Ni_{7,5}$: fonte JCPDS e experimental. [49]

2θ	$Cu_{7,5}Ni_{7,5}$		l	I/I_0 (%)
	JCPD	Dados experimentais		
43,514	43,693	100	100,00	
50,814	50,946	80	53,15	
74,827	74,623	80	38,38	

Tabela 4.13 – Picos de difração do Cu_4Ni_{11} : fonte JCPDS e experimental. [49]

2θ	Cu_4Ni_{11}		l	I/I_0 (%)
	JCPD	Dados experimentais		
43,514	43,683	100	100,0	
50,814	50,873	80	42,1	
74,827	74,612	80	24,1	

4.1.3. Área Específica (Método B.E.T.)

Os resultados das análises realizadas para determinação das áreas específicas são apresentados na Tabela 4.14. Estes mostram que o suporte ZnO apresenta baixa área superficial quando comparada a suportes mais comumente usados, como a gama-alumina ($220,0\text{m}^2/\text{g}$) [50]. Observa-se ainda que houve redução de aproximadamente 75% na área dos compostos quando se adicionou óxido de níquel e redução de 80% ao adicionar óxido de cobre sobre o suporte. Xi e colaboradores também reportam que a área BET de Cu/Ni/ZnO decresceu ao adicionar níquel sobre este tipo de catalisador [51].

Tabela 4.14 – Resultados das análises texturais do suporte e dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	<i>Área específica (m^2/g)</i>
ZnO	26,0
Cu15ZnO	4,8
Cu11Ni4ZnO	4,1
Cu7,5Ni7,5ZnO	5,8
Cu4Ni11ZnO	6,9
Ni15ZnO	6,4

4.1.4. Redução a Temperatura Programada (TPR)

As Figuras 4.6(a), 4.6(b), 4.6(c), 4.6(d), 4.6(e) e 4.6(f) apresentam os perfis de TPR do suporte e dos catalisadores Cu $_{15-x}$ Ni $_x$ ZnO, representados por ZnO, Cu15ZnO, Cu11Ni4ZnO, Cu7,5Ni7,5ZnO, Cu4Ni11ZnO e Ni15ZnO, respectivamente. As linhas pretas representam os resultados experimentais, as verdes mostram as curvas referentes à redução de cada fase presente, obtidas por deconvolução matemática da curva experimental, e as vermelhas, que se ajustam bem às pretas, representam a soma das curvas verdes e mostram que processo de deconvolução foi bem sucedido.

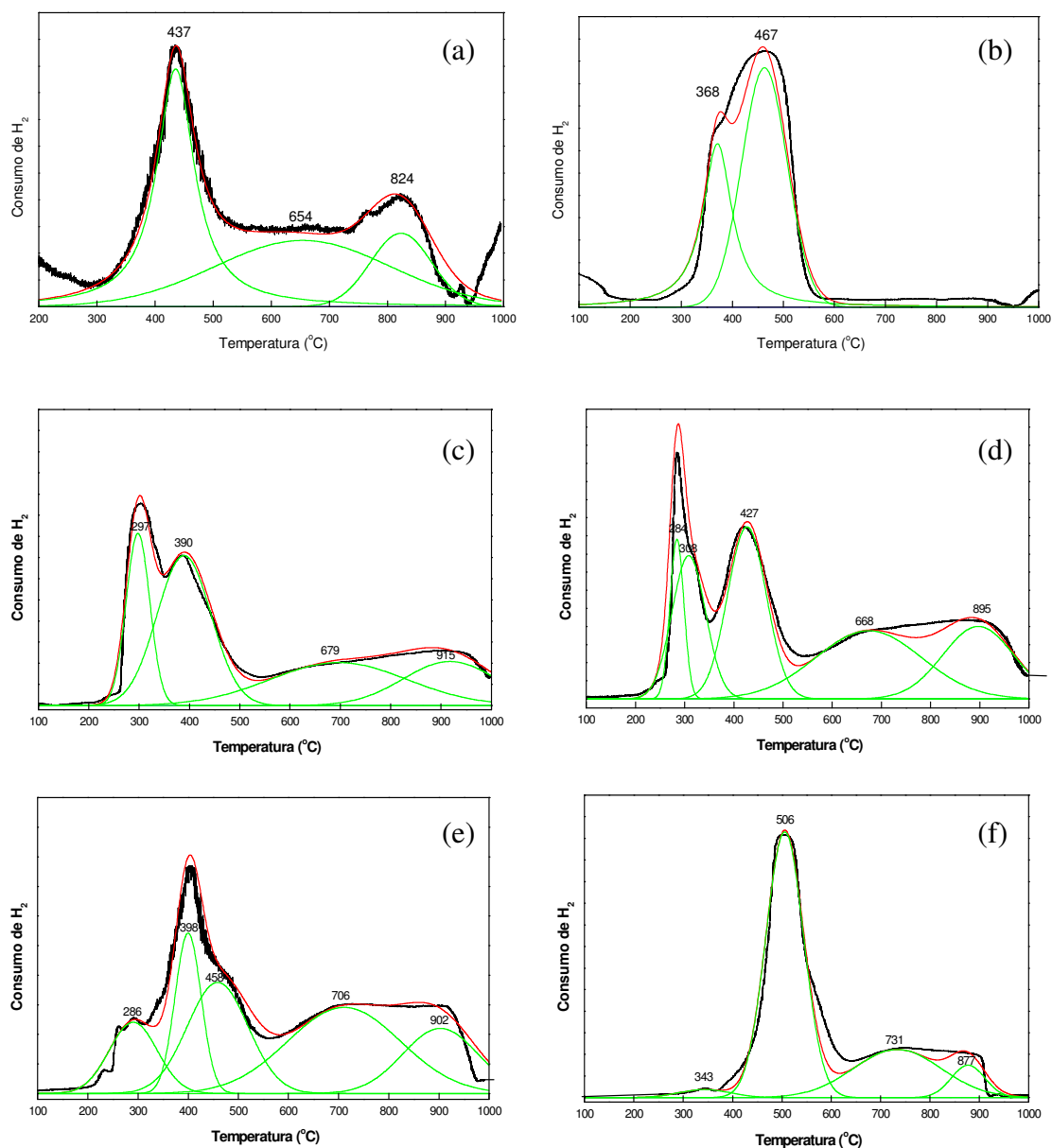


Figura 4.6 - Perfil de TPR do suporte e dos catalisadores $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, sendo (a) ZnO , (b) Cu_{15}ZnO , (c) $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$, (d) $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$, (e) $\text{Cu}_4\text{Ni}_{11}\text{ZnO}$ e (f) Ni_{15}ZnO .

Para efeito de comparação, a Figura 4.7 apresenta os perfis de TPR do suporte e dos catalisadores $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$ superpostos.

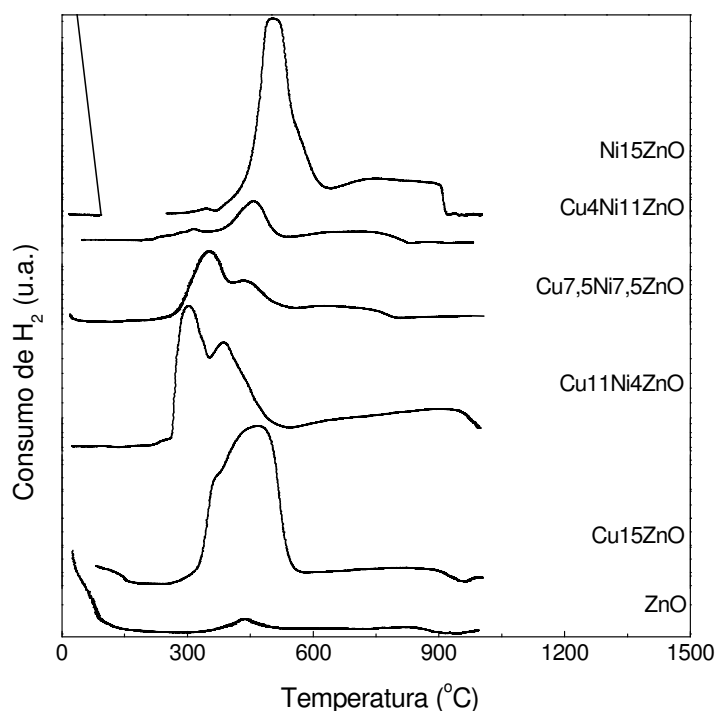


Figura 4.7 – Perfil de TPR para o suporte e catalisadores Cu15-xNixZnO. (x=0, 4, 7,5, 11 e 15).

O óxido de zinco (Figura 4.6(a)) apresentou picos de redução insignificantes quando comparados aos dos catalisadores suportados, podendo-se considerar que este óxido praticamente não sofreu redução até a temperatura de 1000°C.

O perfil de TPR do catalisador Cu15ZnO (Figura 4.6(b)) é caracterizado por dois picos definidos de consumo de H₂, um com menor intensidade por volta de 360°C e outro pico de maior intensidade, por volta de 460°C, atribuídos à redução de CuO a Cu⁰. Estas temperaturas de redução são consideradas altas quando comparadas com a temperatura de redução deste óxido suportado em Al₂O₃, que ocorre em torno de 300°C [45]. Isto leva à dedução que o sólido preparado possui tamanho de partículas que podem ser consideradas grandes, em consequência do alto teor de metal nela contido.

O catalisador monometálico de Ni suportado em ZnO (Figura 4.6(f)) apresenta um pico de redução em torno de 345°C, de menor intensidade, e outro por volta de 500°C, de maior intensidade, devido à redução de Ni²⁺ para Ni⁰, bem como dois largos ombros por volta de 730°C e 880°C, os quais devem ser atribuídos à formação de compostos com forte interação metal-suporte. Pode-se sugerir, também, que estes picos mostram a ocorrência da redução de partículas pequenas, indicando a estabilidade da fase ativa, pois, ao contrário do cobre, partículas menores de níquel se reduzem em altas temperaturas, enquanto partículas maiores se reduzem mais facilmente necessitando, portanto, de uma menor quantidade de energia.

Ao substituir quantidades de cobre por níquel nos compostos $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$ (Figuras 4.6(c), 4.6(d) e 4.6(e)), os catalisadores bimetálicos passam a apresentar picos de redução entre 284 e 915°C. Picos a baixas temperaturas correspondem à redução de CuO de diferentes tamanhos, enquanto os picos a altas temperaturas podem ser atribuídos à redução de NiO .

A diminuição da temperatura de redução de NiO com a adição de CuO , observada nos perfis de TPR (Figuras 4.6(c), 4.6(d) 4.6(e) e 4.6(f)), também pode ser explicada pela capacidade dos metais do grupo 11 da tabela periódica (Cu , Ag , Au , Rh) de diminuição da temperatura de redução de outros metais [29]. Pela Figura 4.7, este fenômeno é confirmado, pois se observa um favorecimento das espécies que se reduzem as mais altas temperaturas, como é o caso das espécies de Ni , ao substituir cobre pelo níquel, fazendo com que este último se reduza em temperaturas mais baixas. A redução de Ni^{+2} , presente no óxido de níquel para Ni^0 depende da força da ligação Ni-O [26] e o cobre estaria atuando como redutor da força desta ligação na camada superficial deste catalisador ocasionando, então, a diminuição da temperatura de redução destes materiais. Outros autores afirmam que a presença de Cu no catalisador bimetálico Cu-Ni ocasiona uma diminuição na temperatura de redução das espécies óxidas de níquel devido a um efeito de “spillover” de H^+ gerado sobre a superfície do cobre já reduzido [33].

A Figura 4.8 mostra a variação do grau de redução com o teor de metais. Estes resultados foram obtidos por integração das áreas sob as curvas obtidas por deconvolução dos resultados experimentais de TPR, apresentados na Figura 4.6.

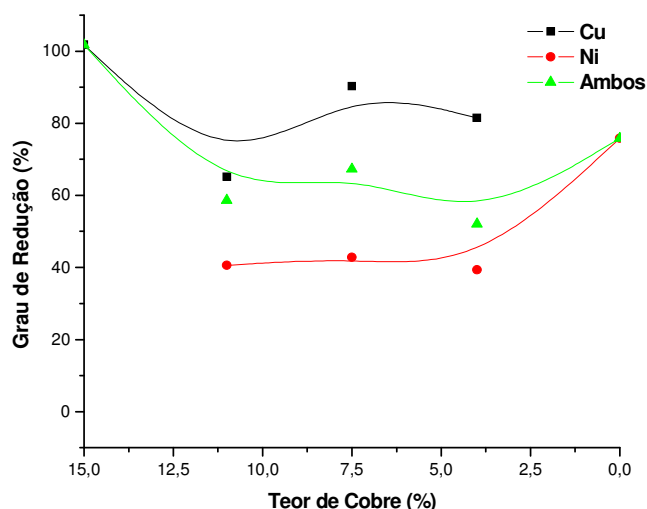


Figura 4.8 – Variação do grau de redução com o teor de cobre dos catalisadores $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$. (—■—) CuO , (—●—) NiO , (—▲—) ambos.

Fierro e colaboradores [52] relatam que a utilização de óxido de zinco como suporte pode melhorar a dispersão de CuO, e com isso, levar a uma distribuição mais uniforme do tamanho de partícula de CuO, sugerindo a existência de uma interação entre ZnO e espécies de cobre. Esta interação pode aumentar a dispersão, o que ajuda as espécies de cobre a se reduzirem em temperaturas mais baixas e a se estabilizarem, obtendo como resultado, a formação de uma camada de óxido de cobre sendo reduzida a Cu^{2+} . Os autores observaram que a relação entre os menores teores de cobre e os maiores teores de ZnO (relação Cu:Zn < 30:70) resultaram em forte interação, atingindo-se os mais altos graus de redução.

Observa-se na Figura 4.8, um aumento do grau de redução de níquel com diminuição do teor de cobre e aumento do teor de níquel simultaneamente, chegando a 75% na amostra Ni₁₅ZnO. Contudo, nas amostras com 11 a 4% de cobre, ou seja, nos catalisadores para x igual a 4 e x igual a 11, respectivamente, o grau de redução do níquel manteve-se praticamente constante, com um sutil aumento para Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO. Esta facilidade na redução pode ser explicada pelo aumento do tamanho de partícula de níquel, que resulta em menor interação com o suporte.

O comportamento do grau de redução do cobre é observado na Figura 4.8. O catalisador que apresenta alto teor deste metal apresenta grau de redução de 100%. Ao diminuir a quantidade de cobre, o grau de redução decresce, indicando que a presença de Ni está interferindo na facilidade de redução dos compostos. Segundo Xi e colaboradores [51], a partir da adição de níquel em catalisadores de cobre suportados em SiO₂, obtém-se como resultado a inibição da redução de CuO pela presença de níquel.

4.2. Ensaio Catalítico

Os resultados dos ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol são apresentados, relacionando-se as condições de operação, como temperatura e razão molar água:etanol, com os teores metálicos de cobre e de níquel, para verificar os efeitos destas variáveis sobre a formação dos produtos. Os resultados serão apresentados pela relação mol de produto *i* por mol de etanol convertido a produtos. A

formação de carbono sobre os catalisadores foi analisada após a reação de reforma para R (razão molar água:etanol) igual a 3 e a 6.

4.2.1. Conversão do Etanol

A conversão global do etanol informa a atividade dos catalisadores frente à reação em estudo. Os resultados de conversão sobre o suporte e sobre os catalisadores Cu_{15-x}Ni_xZnO, para x igual a 0, 4, 7,5, 11 e 15, estão apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16 e representados nas Figuras 4.9 (a) e (b), para razões molares de alimentação água:etanol iguais a 3:1 e 6:1, respectivamente, a diferentes temperaturas. Estes valores foram calculados através da equação 49.

Tabela 4.15 - Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu_{15-x}Ni_xZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15, R=3, na reforma a vapor do etanol.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Catalisador</i>					
	<i>ZnO</i>	<i>Cu15</i> <i>ZnO</i>	<i>Cu11Ni4</i> <i>ZnO</i>	<i>Cu7,5Ni7,5</i> <i>ZnO</i>	<i>Cu4Ni11</i> <i>ZnO</i>	<i>Ni15</i> <i>ZnO</i>
300	100	97	99	99	97	84
350	100	100	98	99	98	91
400	100	99	99	100	99	86
450	100	100	100	100	100	91
500	100	99	99	100	100	94
550	97	99	99	99	99	91
600	100	99	99	99	98	91
650	100	99	97	99	97	92

Tabela 4.16 - Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu_{15-x}Ni_xZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15, R=6, na reforma a vapor do etanol.

Temperatura (°C)	Catalisador					
	ZnO	Cu15	Cu11Ni4	Cu7,5Ni7,5	Cu4Ni11	Ni15
	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
300	97	100	100	100	89	100
350	97	100	100	100	88	100
400	97	100	100	100	99	100
450	98	100	100	100	94	100
500	98	100	100	100	99	100
550	99	100	100	100	100	100
600	99	100	100	100	100	100
650	98	100	100	100	100	100

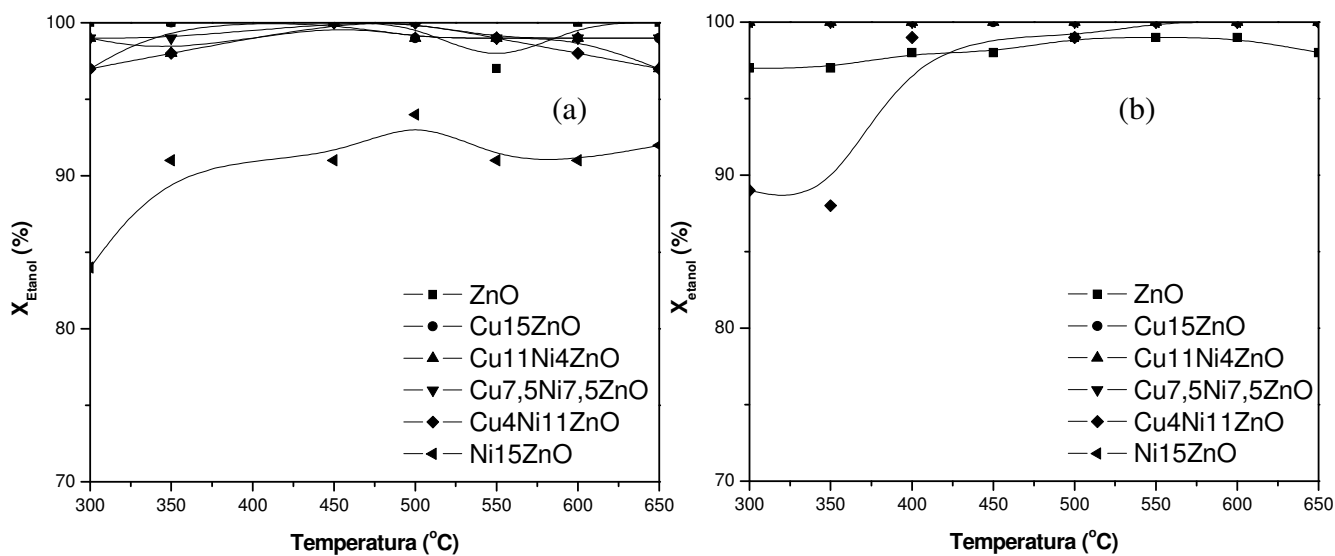


Figura 4.9 – Conversão de etanol (%) sobre catalisadores ZnO e Cu_{15-x}Ni_xZnO, x = 0, 4, 7,5, 11 e 15 na reforma a vapor do etanol. (a) R=3 e (b) R=6.

Pode-se notar que a conversão de etanol a produtos não sofreu grandes alterações, nem com o aumento da razão estequiométrica água:etanol, nem com o aumento da temperatura, com todos os catalisadores. Os catalisadores mostraram-se bastante ativos, com alta conversão de etanol em produtos, porém esta alta conversão

não significa, a princípio, que estes sejam seletivos para formação dos produtos desejados. Sobre Ni₁₅ZnO observa-se a menor conversão dentre os catalisadores, embora este valor continue sendo alto (maior que 85%). Observa-se também que houve um aumento de conversão sobre este catalisador quando se aumentou o teor de água e a temperatura de reação.

4.2.2. Seletividade a Produtos

A seletividade da reação informa o quão específico os catalisadores podem ser frente à reação de reforma a vapor do etanol. É interessante analisar estes resultados, pois os mesmos não estão necessariamente relacionados com o nível de conversão de etanol a produtos.

Nesta seção, será analisada a influência das variáveis operacionais sobre a formação dos produtos em relação ao etanol convertido (seletividade), calculada pela equação 48.

4.2.2.1. Efeito da Temperatura

Pela estequiometria, a reação global de reforma a vapor do etanol resulta na produção de três mols H₂ para cada mol de CO₂. Considerando esta informação, observa-se que razões H₂/CO₂ maiores que 3 indicam reações paralelas ocorrendo juntamente com a reação desejada, ao longo de todo intervalo de temperaturas, com todos os catalisadores. O excesso de H₂ pode provir de reações como a desidrogenação do etanol produzindo acetaldeído e hidrogênio, reforma a vapor incompleta do etanol produzindo CO e H₂ e decomposição de etanol a CH₄, CO e H₂ e também ser pela falta de CO₂ formado, devido a pouca ocorrência da reação *shift*. A Figura 4.10 apresenta os valores da razão H₂/CO₂ obtidos com todos catalisadores testados em diferentes temperaturas. Observa-se que a partir de 450°C até 550°C, sobre os catalisadores bimetálicos, a razão H₂/CO₂ apresenta valores entre 3,5 e 5,5, o que faz sugerir que neste intervalo de temperaturas a reforma a vapor global do etanol esteja sendo favorecida, ao mesmo tempo em que reações paralelas, como a decomposição, não são muito relevantes.

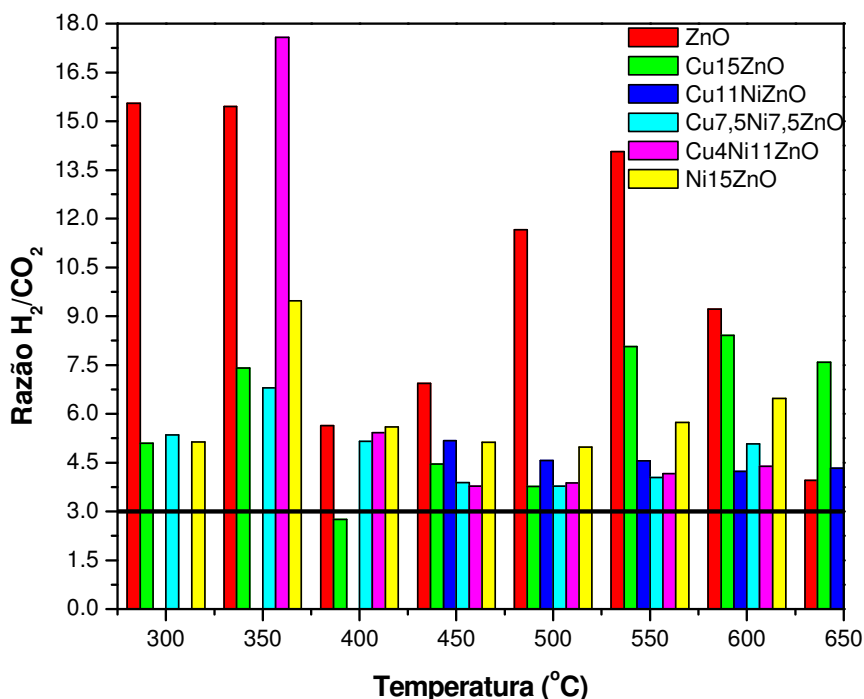


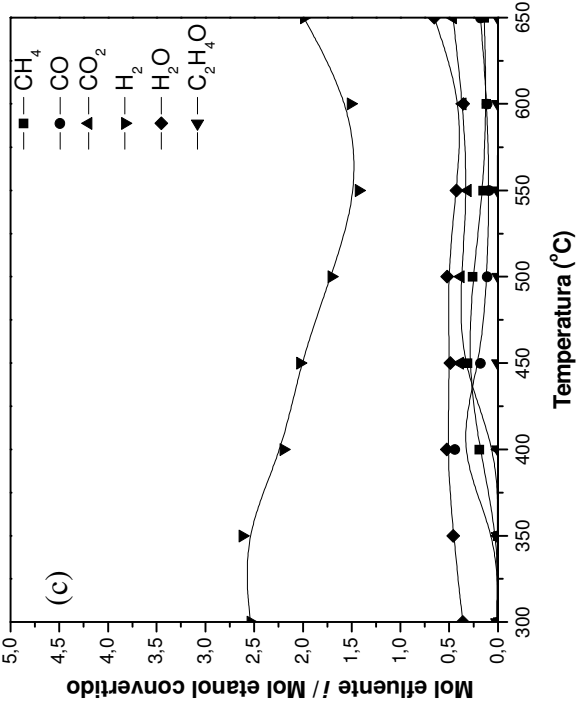
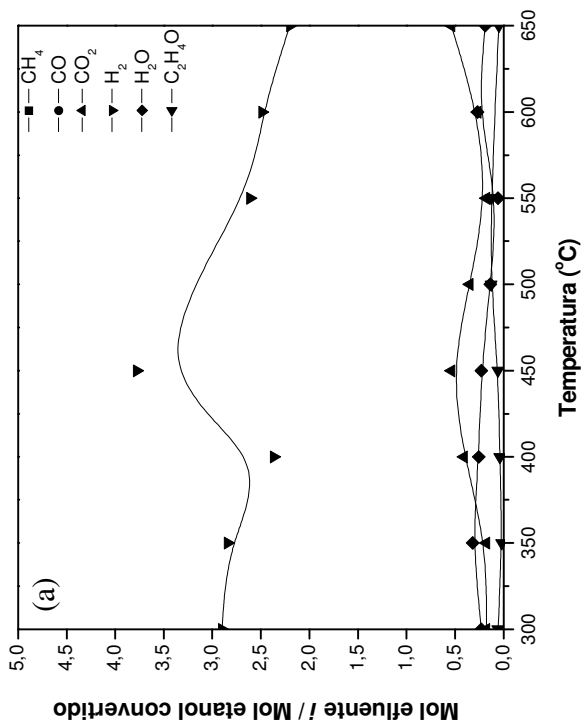
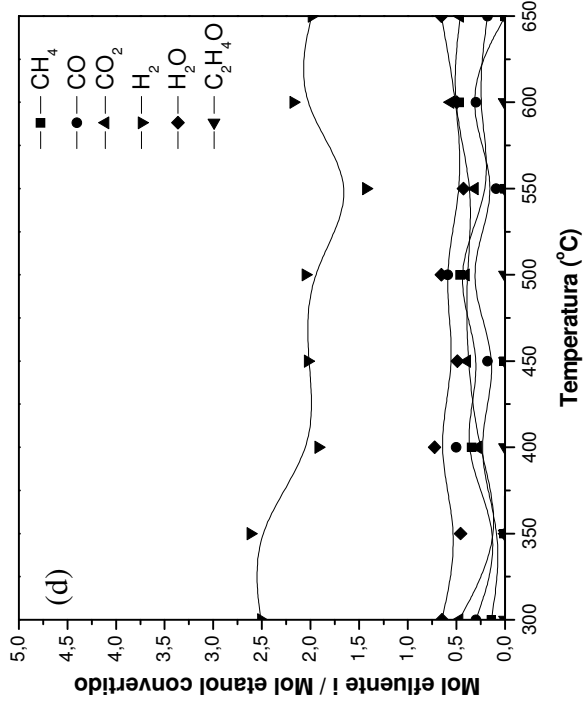
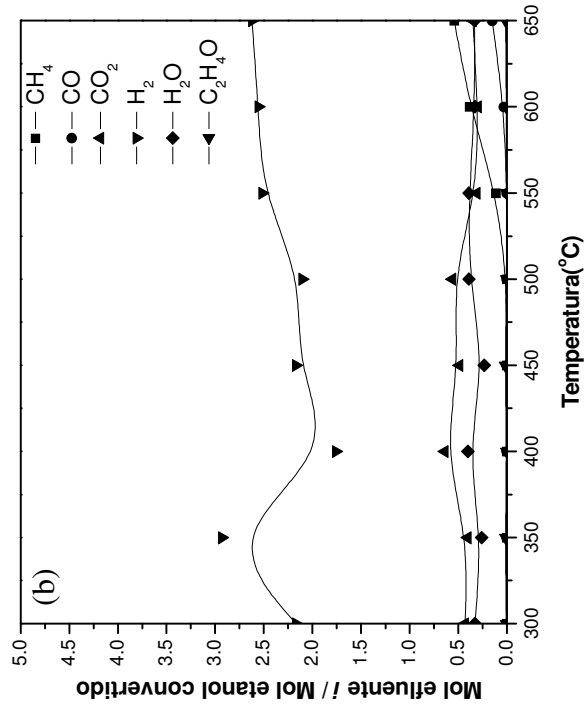
Figura 4.10 – Relação molar H₂/CO₂ na reforma a vapor do etanol.

A Tabela 4.17 apresenta os valores da razão molar H₂/CO₂ obtida sobre os catalisadores estudados, nas temperaturas entre 450 e 550°C, a fim de identificar mais claramente os que favorecem a reação de reforma do etanol. Quanto mais próximo o valor da razão H₂/CO₂ estiver do valor estequiométrico R=3, melhor é o desempenho do catalisador frente a esta reação. Os valores em destaque da Tabela 4.17 representam os que estão mais próximos do valor desejado. Nota-se que o catalisador bimetálico com x igual a 7,5 apresenta uma boa performance frente à reação de reforma.

Tabela 4.17 - Razão molar H₂/CO₂ entre 450 e 550°C, R=3, para catalisadores ZnO, Cu15-xNi_xZnO, x=0,4,7,5,11, 15.

Catalisador	Razão molar H ₂ /CO ₂		
	450°C	500°C	550°C
ZnO	6,93	11,66	14,06
Cu15ZnO	4,45	<u>3,76</u>	8,07
Cu11Ni4ZnO	5,17	4,57	4,56
Cu7,5Ni7,5ZnO	<u>3,88</u>	<u>3,78</u>	<u>4,03</u>
Cu4Ni11ZnO	<u>3,78</u>	<u>3,87</u>	4,16
Ni15ZnO	5,12	4,98	5,72

Os efeitos da temperatura na seletividade a produtos são apresentados nas Figuras 4.11 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), para razão molar água:etanol de 3:1 sobre os catalisadores ZnO, Cu₁₅ZnO, Cu₁₁Ni₄ZnO, Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO, Cu₄Ni₁₁ZnO e Ni₁₅ZnO, respectivamente. Ao analisar a seletividade a produtos em função da temperatura, pode-se notar, em todas as temperaturas e sobre todos os catalisadores testados, que o hidrogênio foi o principal efluente gasoso obtido. Entre os produtos líquidos, o acetaldeído foi o único formado, indicando a ocorrência de desidrogenação do etanol. Deve-se destacar que a concentração deste composto entre os produtos de reação é bastante baixa e que o suporte ZnO (Figura 4.11(a)) foi o mais ativo para esta reação.



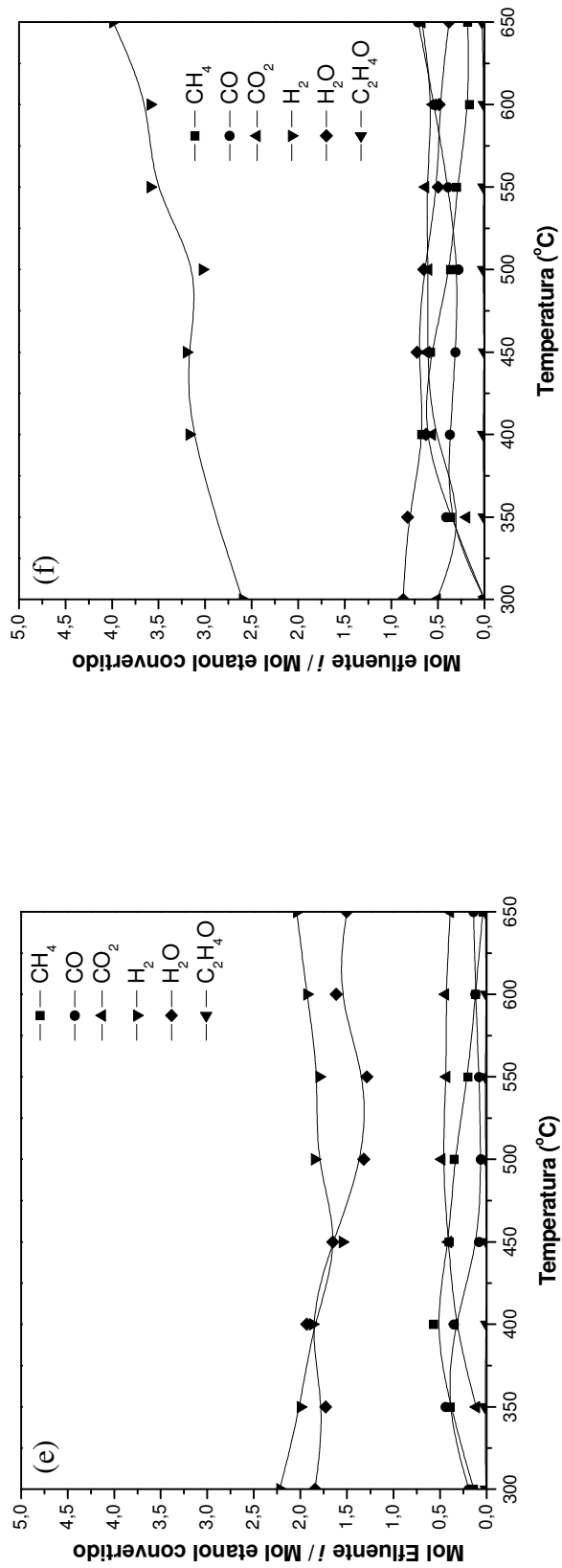
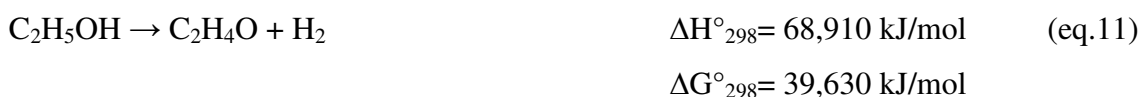


Figura 4.11 – Número de mols de efluente em função da temperatura na reforma a vapor do etanol para R=3. Catalisadores (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO, (f)Ni15ZnO.

Observa-se na Figura 4.11(a) o efeito da temperatura nas reações sobre ZnO. Entre 300 e 550°C, as seletividades a hidrogênio e a CO₂ sofrem oscilações. Nota-se, pela Figura 4.10, que a relação H₂/CO₂ é maior que a estequiométrica (R= 3) e pela Figura 4.11(a), a formação de acetaldeído, podendo-se dizer que o excesso de H₂ provém da rota paralela de desidrogenação do etanol a acetaldeído e a H₂ (equação 11). A partir de 550°C a queda da seletividade a H₂ vem acompanhada do decréscimo da formação de acetaldeído.



O aparecimento de CO₂ indica que todo CO produzido na reforma a vapor (equação 5) foi transformado em CO₂ pela reação de deslocamento gás-água (*shift*) (equação 6), que é favorecida a baixas temperaturas por ser exotérmica.



Observa-se pela Figura 4.11(b) que o catalisador Cu15ZnO proporciona aumento da seletividade a hidrogênio após 400°C. Os produtos CO e CO₂ apresentam comportamento praticamente constante até 550°C. Porém, como a seletividade a CO aumenta a partir de 550°C, junto com a produção de CH₄, pode-se dizer que a partir deste patamar de temperatura também é favorecida a decomposição do etanol (equação 9). Observa-se que a produção de acetaldeído é desprezível em relação aos outros produtos formados.

Nota-se, pela Figura 4.11(c), que CH₄, CO e CO₂ são formados a partir de temperaturas pouco abaixo de 350°C. As seletividades a estes produtos gasosos aumentam até a temperatura de 450°C, onde este perfil se altera. A partir deste ponto, a

seletividade a CO_2 é oposta à de CO , ou seja, a seletividade a CO_2 aumenta enquanto CO diminui, o que poderia indicar o favorecimento da reação de reforma completa do etanol sobre catalisadores $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$ no intervalo de 450 a 650°C. Contudo, neste intervalo, acontece a diminuição da seletividade a H_2 , o que torna contraditório fazer tal sugestão. Sendo assim, isso poderia sugerir a conversão de CO a CO_2 e a formação de carbono, pela reação de Boudouard. A partir de 550°C, as seletividades a H_2 e a CO_2 voltam a aumentar indicando, portando, a reforma a vapor do etanol.

Sobre o catalisador $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$, mostrado na Figura 4.11(d), a decomposição do etanol a H_2 , CO e CH_4 (equação 9) já acontece em temperaturas baixas. Com o aumento da temperatura, entre 400 e 450°C, nota-se que a seletividade a CO diminuiu e a CO_2 aumenta, levando a sugerir que a reação de Boudouard (equação 19) esteja acontecendo, considerando o favorecimento da mesma com o aumento da temperatura sobre este tipo de catalisador.

Na Figura 4.11(e), entre 300 e 350°C, os resultados do ensaio catalítico apontam para a decomposição do etanol a CO , CH_4 e H_2 . De 350 a 450°C, nota-se um aumento de CO_2 e diminuição de CO podendo sugerir as reações *shift* (equação 6) e Boudouard (equação 19). No entanto, com a redução na seletividade a H_2 , a reação Boudouard é a mais provável de estar ocorrendo neste intervalo. A partir de 450°C, ocorre queda da seletividade a CH_4 , o qual passa a ser reformado.



Na Figura 4.11 (f) pode-se observar que o catalisador de níquel suportado em ZnO , sem a presença de CO_2 , também apresenta comportamento influenciado pela temperatura. A partir de 400°C, são favorecidas as reações de reforma do metano (equação 10) e do etanol (equação 4), pois se verifica a diminuição e aumento da seletividade a CH_4 e H_2 , respectivamente. Entre 450 e 550°C, com a diminuição do CO e aumento de CO_2 , a sugestão da ocorrência da reação de Boudouard é apropriada, já que existe a formação de carbono neste tipo catalisador, neste intervalo de temperatura, como será discutido pelas análises termogravimétricas apresentadas no item 4.2.3.

Como já discutido por vários autores, a cada intervalo de temperaturas podem ocorrer diferentes reações, devendo ser verificadas a temperatura e a distribuição de seus produtos para concluir quais delas pode estar acontecendo [12, 23, 30]. De maneira geral, os catalisadores aqui citados favoreceram a reação de reforma a vapor do etanol (equação 5), a reação deslocamento gás-água (*shift*) (equação 6), a decarbonização do acetaldeído a CH_4 e a CO (equação 12), a decomposição do etanol a CH_4 , CO e H_2 (equação 9), e a reforma do metano (equação 10) a altas temperaturas, além da desidrogenação do etanol a acetaldeído e hidrogênio (equação 11).

4.2.2.2. Efeito do Teor Metálico

Neste item, faz-se uma comparação entre os resultados de seletividade, de acordo com o teor metálico dos catalisadores. Os resultados das seletividades a produtos, em função da temperatura, na reação de reforma a vapor do etanol, para razões molares água:etanol 3:1, em catalisadores com diferentes teores metálicos, são mostrados nas Figuras 4.12 (a), (b), (c), (d) e (e), representando as seletividades a H_2 , a CO_2 , a $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, a CH_4 e a CO , respectivamente.

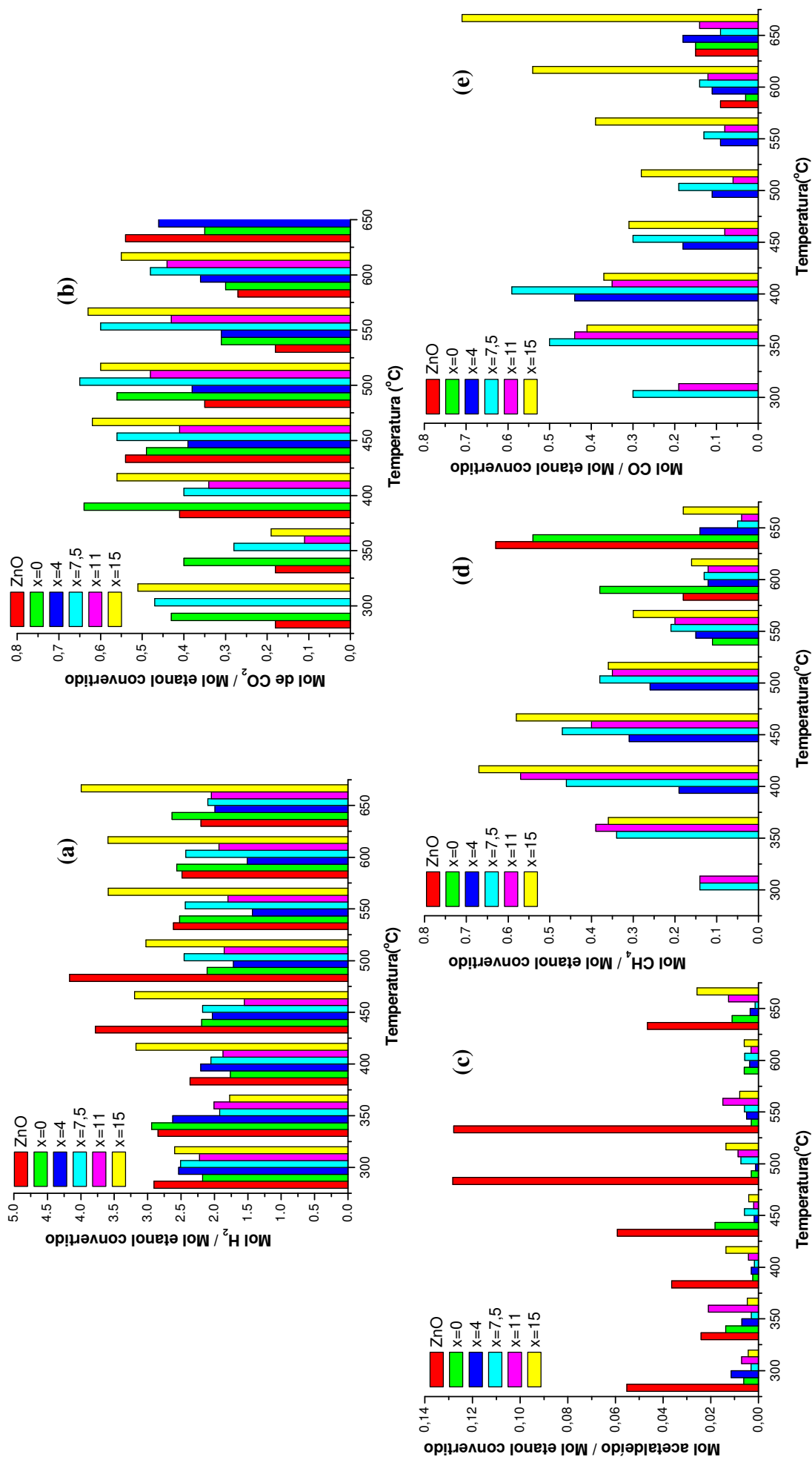


Figura 4.12- Seletividade em mol de produto efluente *i* / mol de etanol convertido em função da temperatura de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisadores

ZnO, Cu_{1.5-x}Ni_xZnO, x=0,4,7,5, 11 e 15. R =3. Seletividade a (a) H₂, (b) CO₂, (c) C₂H₄O, (d) CH₄ e (e) CO.

Conforme já citado, o objetivo deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento de um catalisador que apresente características de maximizar a produção de H_2 e minimizar a de CO . Partindo deste princípio, pela Figura 4.12(e), nota-se que principalmente os bimetálicos inibem a formação de CO em temperaturas entre 450 e 550°C. Neste intervalo de temperaturas, a produção de H_2 é favorecida sobre o suporte ZnO e sobre o catalisador monometálico de níquel (Figura 4.12(a)). Neste mesmo intervalo, pela Figura 4.12(b), nota-se que a seletividade a CO_2 é alta para o catalisador monometálico de níquel e para o bimetálico com x igual a 7,5.

Apesar da alta seletividade a H_2 apresentada pelo suporte, este parece favorecer reações paralelas, como desidrogenação do etanol a acetaldeído e H_2 , pois o alto valor da relação entre as seletividades a H_2 e a CO_2 , inclusive a altas temperaturas, evidencia tais rotas (Figura 4.10). A Figura 4.12(c) confirma tal fato pela alta seletividade a acetaldeído apresentada pelo suporte e nota-se claramente que a adição de metais favorece a ruptura da ligação $C-C$ do acetaldeído, devido ao forte decréscimo na seletividade a este produto, independente da temperatura.

Nas Figuras 4.12(d) e 4.12(e) são observadas as presenças de CH_4 e CO , a partir de 300°C, nos catalisadores bimetálicos com x igual a 7,5 e 11, respectivamente. A seletividade a estes produtos, nesta temperatura, pode ser justificada pelo fato destes catalisadores começarem a apresentar atividade para quebra da ligação $C-C$ do acetaldeído já em baixas temperaturas (300°C), como pode ser verificado na Figura 4.9(c). Como o suporte ZnO e o catalisador monometálico de cobre produzem CH_4 e CO apenas em temperaturas mais altas, entre 550 e 600°C para CuO/ZnO e a 600°C para ZnO , e o catalisador $Ni_{15}ZnO$ inicia a produção desses gases em 350°C, pode-se dizer que a presença de níquel favorece a decarbonização do acetaldeído a CH_4 e a CO . Nota-se, pela Figura 4.12(d), que quanto maior o teor de níquel, maior é o favorecimento da reação para formar metano. Para aumentar o consumo de CO pela reação *shift*, a adição de cobre é indicada pela literatura [22]. Entre 450 e 550°C, a menor seletividade a CO acontece sobre o catalisador com x igual 11, seguido dos catalisadores com x igual a 4 e a 7,5 (Figura 4.12(e)).

Considerando os resultados obtidos de seletividades a produtos na reação de reforma a vapor, a Tabela 4.18 apresenta os catalisadores bimetálicos que mostraram os melhores desempenhos frente a esta reação, em temperaturas entre 450 e 550°C. Deve-se ressaltar que apesar de Mariño e colaboradores [37] considerarem que a presença de CH_4 entre os produtos represente, na classificação de desempenho de catalisadores para

a reforma a vapor do etanol, um fator positivo, esta condição não foi incluída na Tabela 4.18. Este composto, que seria um intermediário do processo, necessita de temperaturas relativamente altas para ser reformado a H₂ e CO, o que tornaria necessário operar o sistema reacional sempre em temperaturas maiores que 400°C. Por outro lado, a presença de baixas concentrações de acetaldeído pode sugerir que o sistema reacional está operando tendo este composto como um intermediário, que é em seguida reformado a H₂ e CO. Esta rota é indicada pelos autores como positiva.

Tabela 4.18 – Desempenho de catalisadores Cu_{15-x}Ni_xZnO, x=4;7,5;11, na reforma a vapor do etanol entre 450 e 550°C, R=3.

<i>Catalisador bimetálico com melhor desempenho</i>			
<i>(valores de x)</i>			
<i>Condição</i>	<i>450°C</i>	<i>500°C</i>	<i>550°C</i>
Alta seletividade a H ₂	7,5	7,5	7,5
Alta seletividade a CO ₂	7,5	7,5	7,5
Baixa seletividade a CO	11	11	11
Baixa seletividade a C ₂ H ₄ O	4	4	4
Relação H ₂ /CO ₂ ≈ 3	11	7,5	7,5

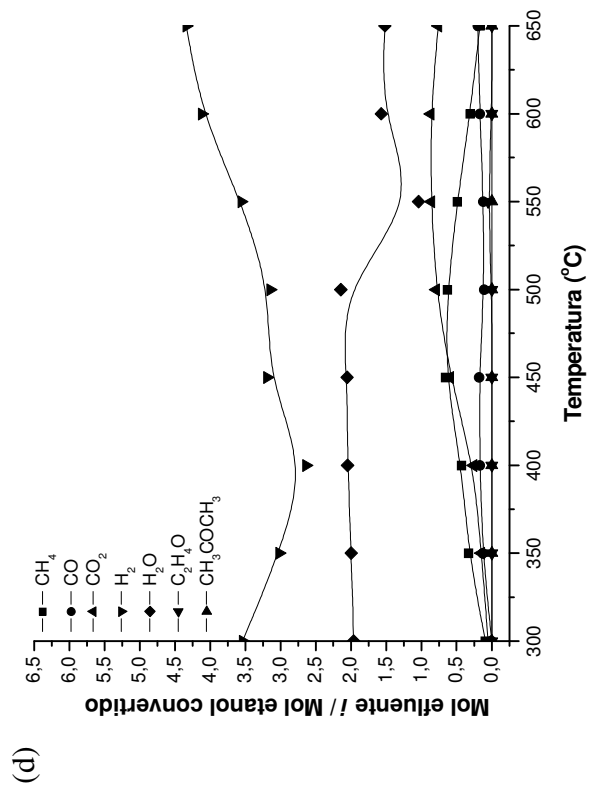
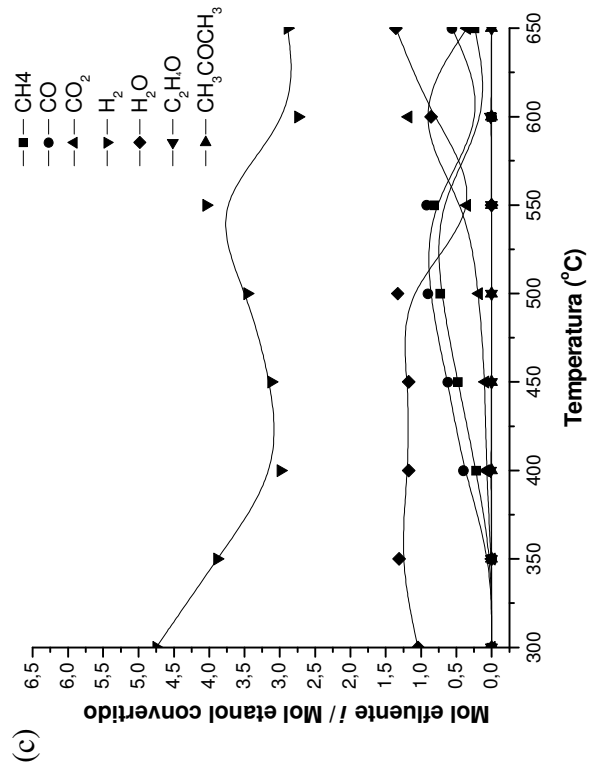
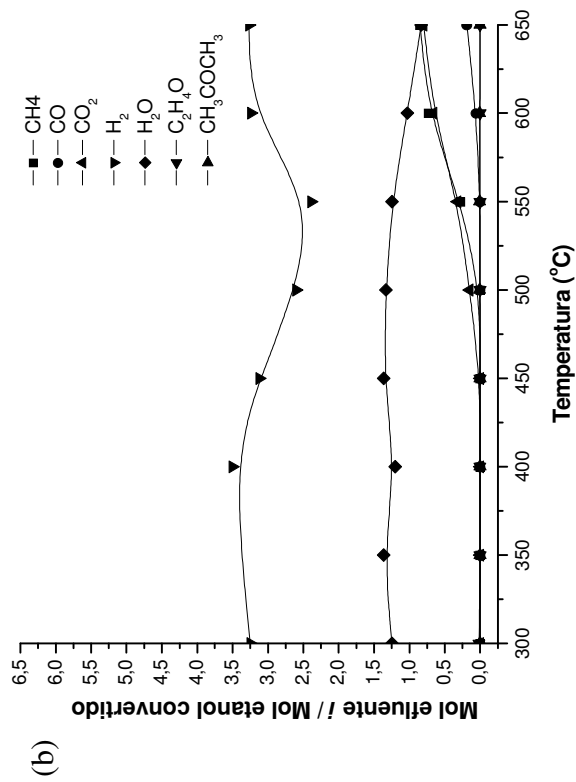
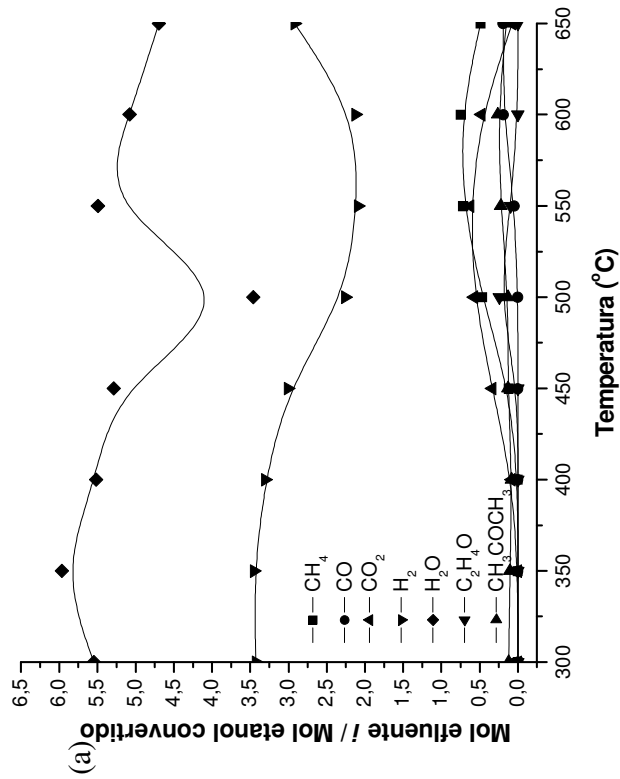
4.2.2.3. Efeito da Razão Molar Água:Etanol

Segundo a literatura, a adição de água na alimentação do reator pode aumentar a conversão dos reagentes na reforma a vapor do etanol [44], o que foi confirmado, neste trabalho, pela comparação dos resultados apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16 e nas Figuras 4.9(a) e (b). O excesso de água interfere também nas seletividades a produtos, já que o mesmo pode favorecer a ocorrência da reação de deslocamento gás-água, deslocando o equilíbrio para a direita e formando mais H₂ e CO₂ (equação 6). Com o consumo de CO por esta reação, a formação de carbono pela reação de Boudouard seria, então, prejudicada, pois o equilíbrio poderia ser deslocado para a esquerda, como descrito pela equação 19.



O objetivo desta análise, portanto, é verificar, através do comportamento dos catalisadores, as vantagens e desvantagens da operação do reator catalítico sob razões molares água:etanol maiores que a estequiométrica na reforma a vapor do etanol.

As seletividades a produtos em função da temperatura são apresentadas pelas Figuras 4.13(a) a 4.13(f), sob condições de R igual 6:1.



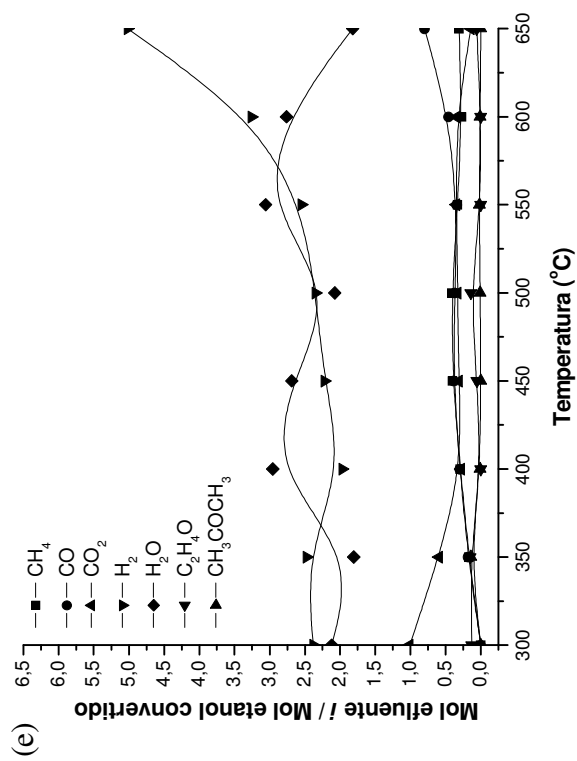
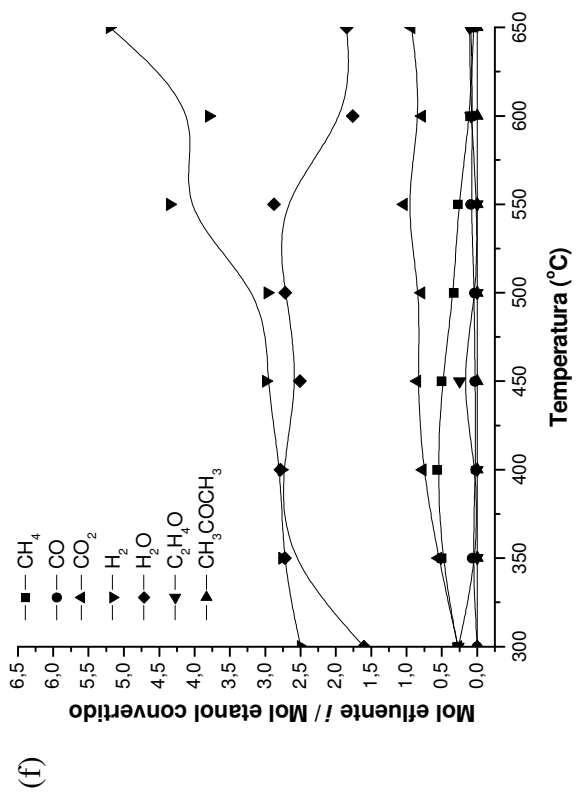


Figura 4.13 – Número de mols de efluentes em função da temperatura na reforma a vapor do etanol para R=6. Catalisadores

(a)ZnO, (b)Cu11Ni4ZnO, (c)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO, (f)Ni15ZnO.

Assim como sob a condição de $R = 3$, na condição de alimentação com excesso de água o hidrogênio foi o principal efluente gasoso obtido, sobre todos os catalisadores testados e em todas as temperaturas. Dentre os líquidos, a acetona foi o principal produto obtido, porém em pequenas quantidades, indicando ocorrência da decomposição do etanol a acetona, monóxido de carbono e a hidrogênio, em todo intervalo de temperaturas (equação 14).

Os perfis de seletividade sobre o suporte e sobre o catalisador monometálico de cobre são muito parecidos. De maneira geral, nota-se pelas Figuras 4.13(a) e 4.13(b), que a partir da temperatura de 500°C , sobre estes catalisadores, a seletividade a H_2 é baixa ou começa a diminuir. Como se observa a formação de acetona e o aumento da seletividade a CH_4 , CO e CO_2 , sugere-se ocorrência da reação de decomposição do etanol a acetona, CO e H_2 (equação 14). A decomposição do etanol a metano (equação 9) também é favorecida, já que este é encontrado no efluente. Como a produção de CO é pequena, sugere-se que este foi consumido na reação *shift* para formar CO_2 .

Na Figura 4.13(c), observa-se a diminuição da seletividade a H_2 e o aumento da seletividade a CO , CO_2 e CH_4 no intervalo entre 350 a 550°C sobre o catalisador $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$.

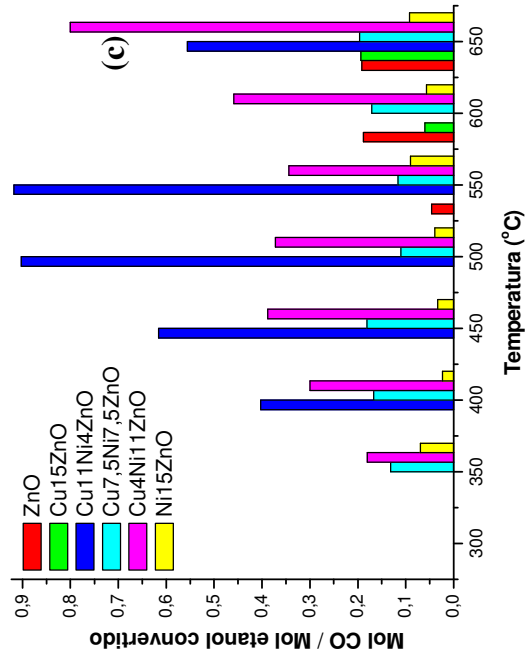
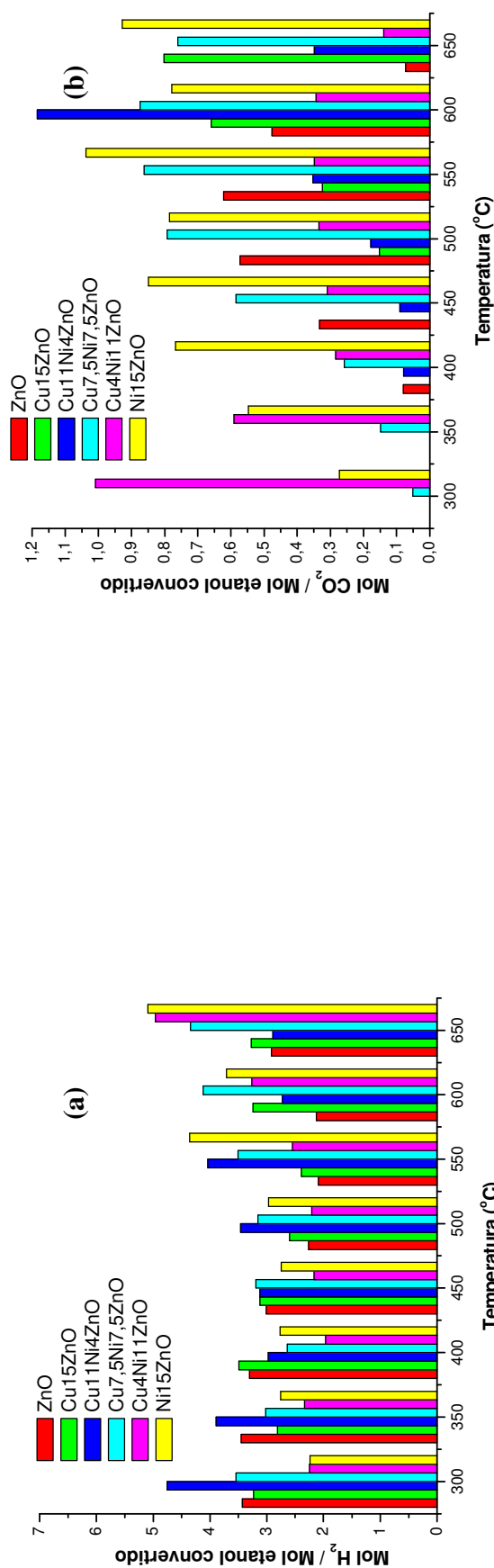
Considerando que as seletividades a H_2 e CO_2 sobre o catalisador $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$ (Figura 4.13(d)) aumentam com o acréscimo da temperatura e a seletividade a CO é baixa em relação aos outros gases, sugere-se o favorecimento da reação de reforma completa de etanol (equação 4). A seletividade a CH_4 cresce até 450°C e começa a diminuir a partir desta temperatura, indicando a sua reforma (equação 10).

Pela Figura 4.13(e), observa-se que as seletividades a H_2 e CO aumentam com a temperatura, enquanto a seletividade a CO_2 permanece praticamente constante ao longo de todo o intervalo de temperaturas. O teor de metano decresce a partir de 500°C .

Na Figura 4.13(f), as reações sobre Ni_{15}ZnO sugerem o favorecimento da reforma a vapor do etanol completa, pois as seletividades a H_2 e a CO_2 aumentam com o acréscimo de temperatura. A seletividade a monóxido de carbono acompanha o perfil da seletividade a H_2 , contudo a produção de CO é muito pequena em relação aos outros produtos gasosos.

As seletividades a produtos em função da temperatura na reação de reforma a vapor do etanol, para razões molares água:etanol 6:1, em catalisadores com diferentes teores metálicos, são apresentados pelas Figuras 4.14 (a), (b), (c), (d), (e) e (f),

representando as seletividades a H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , acetaldeído e acetona, respectivamente.



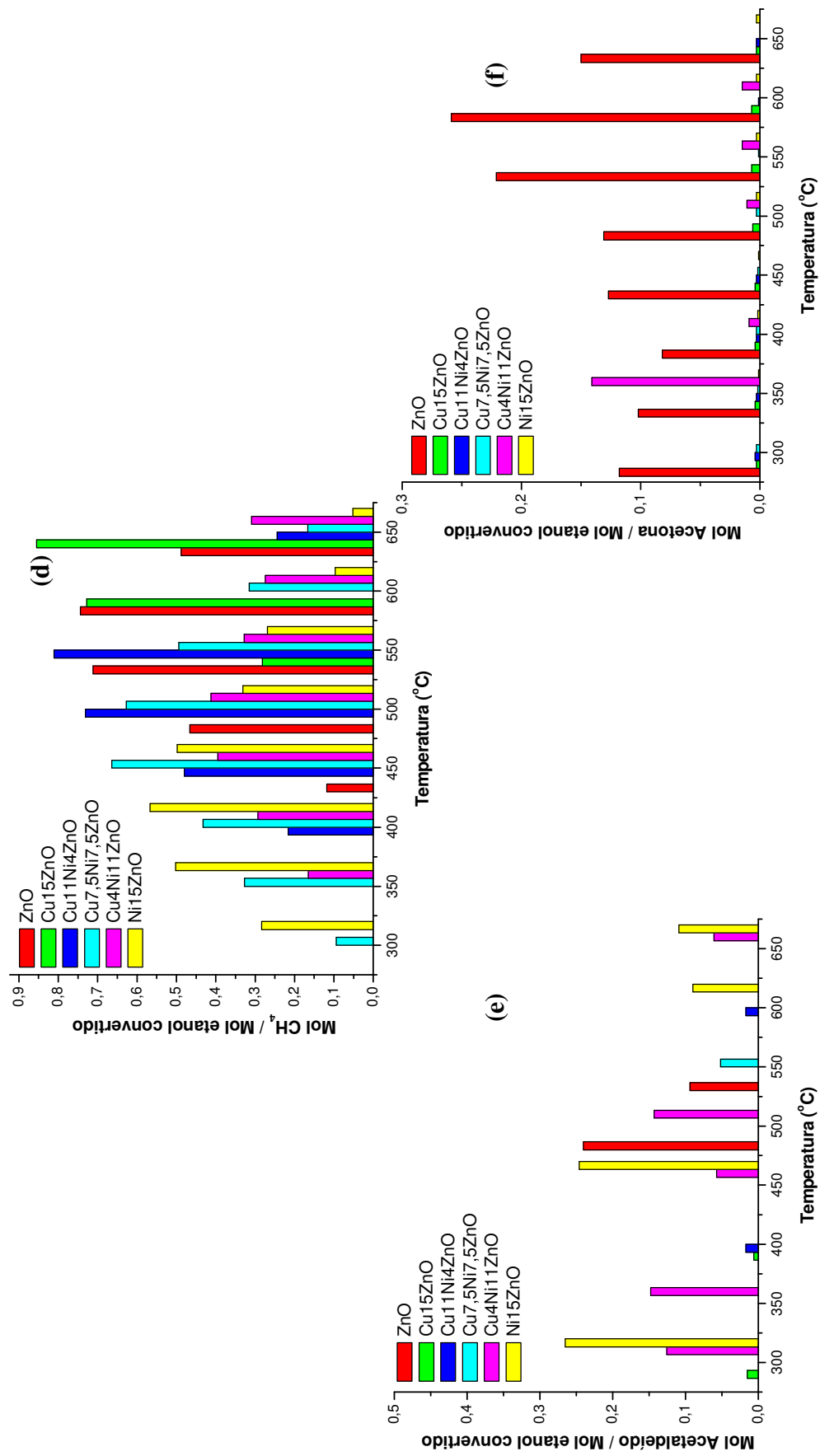


Figura 4.14- Seletividade em mol de produto efluente *i* /mol de etanol convertido em função da temperatura de reação na reforma a vapor de etanol. Catalisadores ZnO, Cu15-xNixZnO, x=0,4,7,5, 11 e 15. R =6. Seletividade a (a) H₂, (b) CO₂, (c) CO, (d) CH₄, (e) CH₄, (f) CH₃COCH₃.

Na Figura 4.14(c), notam-se as mais baixas seletividades a CO sobre os catalisadores bimetálicos com x igual a 7,5 e a 11, entre 500 e 550°C. Sobre o catalisador Ni15/ZnO, a produção de CO é bastante baixa, indicando que a presença de níquel é importante para a redução dos níveis de CO no efluente da reforma a vapor sob excesso de água. A produção de CO sobre o suporte e sobre o catalisador monometálico de cobre ocorre somente em temperaturas a partir de 550°C.

Pela Figura 4.14(a), observa-se que entre 450 e 550°C a produção de H₂ é favorecida pelos catalisadores bimetálicos com x igual a 4 e a 7,5, contudo nenhum catalisador se destaca. Neste mesmo intervalo, pela Figura 4.14(b), nota-se a alta seletividade a CO₂ do catalisador bimetálico com x igual a 7,5. Porém para x igual a 4, ou seja, menor teor de níquel e maior de cobre, a seletividade a CO₂ é baixa. Como o catalisador com x = 15 apresenta alta seletividade a CO₂, o níquel parece favorecer atividade da reforma a vapor completa do etanol neste intervalo de temperatura.

Entre 450 e 550°C, na Figura 4.14(d) são observadas as maiores seletividades a CH₄ sobre os catalisadores bimetálicos com x igual a 4 e 7,5.

A adição de água em excesso na reação favorece a formação da acetona (Figura 4.14(f)) sobre o suporte e sobre todos catalisadores, contudo nestes em menores proporções, indicando que os metais desfavorecem a produção de acetona.

Entre 450 e 550°C no sistema operado com água em excesso, nota-se pela Figura 4.14(e), que a seletividade a acetaldeído parece aumentar quando níquel é adicionado.

Para melhor análise do efeito da adição de excesso de água, os ensaios realizados sob razão 6:1 foram comparados com os realizados na razão estequiométrica, 3:1. As Figuras de 4.15(a) a 4.15(f) apresentam as diferenças entre os resultados das seletividades a produtos nas reações de transformação do etanol sob as razões água:etanol 3:1 e 6:1, calculadas pela equação 50. O resultado foi normalizado pela divisão de todo os valores de ΔS_i pelo maior deles. ΔS_i negativo indica maiores seletividades a produtos ao se trabalhar na razão de alimentação 6:1, e ΔS_i positivo indica maiores seletividade obtidas com razão 3:1.

$$\Delta S_i = S_i(R = 3:1) - S_i(R = 6:1) \quad (\text{eq.50})$$

Onde:

$i = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{acetaldeído e acetona}.$

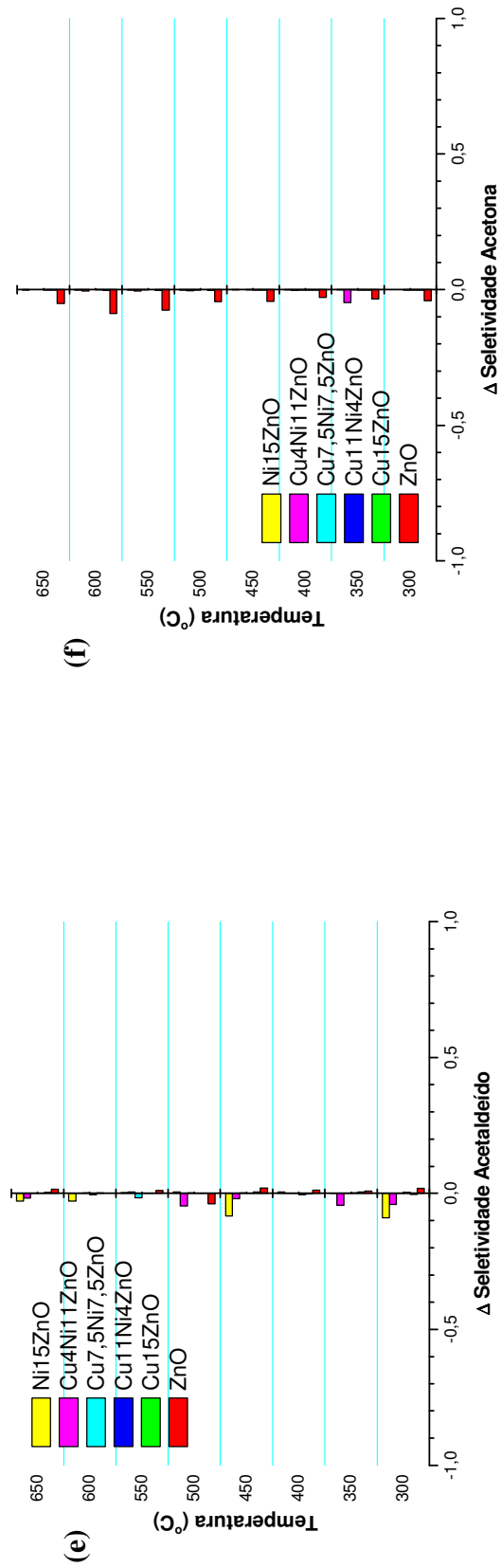


Figura 4.15 – Variação entre as seletividades sobre os catalisadores ZnO e Cu15-xNixZnO, para x=0, 4, 7,5, 11 e 15. (a) H₂, (b) CO₂, (c) CO, (d) CH₄, (e) acetaldeído, (f) acetona.

Comparando os ensaios realizados a $R=3$ e $R=6$, observa-se uma grande diferença entre as seletividades a H_2 , sendo que na maior razão molar água:etanol ocorreu maior formação deste produto, indicando que alimentação com razões água:etanol mais altos que a estequiométrica ($R>3$) oferece vantagem significativa, resultando numa eficiência alta na produção de hidrogênio, o que está de acordo com Ioannides [14]. Pela Figura 4.15(a), observa-se que o catalisador $Cu_{11}Ni_4ZnO$ apresentou o melhor desempenho entre 450 e 550°C.

A diferença entre as seletividades a CO_2 também pode ser observada, porém, levando-se em conta o tipo de catalisador. Pela Figura 4.15(b), nota-se que o suporte ZnO e o catalisador $Cu_{15}ZnO$ apresentam maiores valores de seletividade a CO_2 com o excesso de água somente a partir de 450 e 500°C, respectivamente. Para os catalisadores com 15% de níquel, já a partir de 350°C, a seletividade na razão 6:1 é maior do que em 3:1, o que significa que o excesso de água desloca o equilíbrio para a direita, aumentando a produção de CO_2 sob tais condições. Para os catalisadores bimetálicos $Cu_{11}Ni_4ZnO$, as variações da seletividade oscilam com a temperatura. Entre 550 e 600°C, este apresenta seletividade alta para razões maiores que a estequiométrica. Substituindo o cobre por níquel ($x=7,5$), a variação entre as seletividades mostra que é melhor operar o reator em com razões molares a partir de 450°C. Porém, o contrário acontece para $x=11$, onde a partir de 400°C, a reação de reforma a vapor é favorecida ao se trabalhar na razão estequiométrica.

Na comparação entre as seletividades a monóxido de carbono sobre o $Ni_{15}ZnO$, Figura 4.15(c) foi constatado o pior desempenho para $R=3$, pois formação desse gás é maior, o que é prejudicial ao sistema. Assim sendo, para $x=15$, é interessante trabalhar em razões maiores que estequiométrica. Para $x=7,5$, a variação das seletividades a CO indica que até a temperatura de 550°C, seria interessante trabalhar sob razões maiores que a estequiométrica, já que é o intervalo onde há menor formação de CO . Os catalisadores bimetálicos com x igual a 11 e 4, atingem a melhor performance até 450°C para $R=6$.

A comparação entre as seletividades a CH_4 , apresentada na Figura 4.15(d), mostra que sobre o suporte ZnO a formação deste produto foi mais intensa para $R=6$, no intervalo de 450 a 600°C. Com o catalisador monometálico de cobre, a maior variação na seletividade a metano ocorreu a partir de 500°C, sendo que abaixo desta temperatura é indiferente trabalhar sob condições de 6:1 ou 3:1. Com o monometálico de níquel, ao contrário do monometálico de cobre, as maiores formações de CH_4 ocorreram em

temperaturas abaixo de 400°C. Nos catalisadores bimetálicos, a variação na seletividade aumenta com a razão molar, com o aumento da temperatura, com destaque para maior formação de CH₄ entre 450 e 500°C.

Trabalhar na razão molar água:etanol de 6:1 pode levar à ocorrência de reações com formação de produtos C2 e C3 (C₂H₄O e C₃H₆O), devido ao fato do excesso de água não favorecer a formação de produtos mais leves C1 (CO, CH₄, CO₂) e pelo fato da reforma a vapor do etanol ser endotérmica [14, 38].

Os catalisadores Cu₁₅ZnO, Cu₁₁Ni₄ZnO e Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO não apresentam variações importantes entre as seletividades a acetaldeído no intervalo de temperaturas de ensaio (Figura 4.15(e)). No entanto, o suporte ZnO apresenta sob R=6 menor formação deste produto. Com Cu₄Ni₁₁ZnO e Ni₁₅ZnO, a formação de acetaldeído foi muito maior em razões maiores que a estequiométrica.

A formação de acetona foi verificada somente sob razão molar água:etanol igual a 6:1. Sendo assim, para que não ocorra formação do mesmo no intervalo de 300 a 650°C, é importante trabalhar sob razões molares água:etanol de 3:1, principalmente quando se usa somente o óxido de zinco como catalisador (Figura 4.15(f)).

Assim, pode-se concluir que altas razões molares água:etanol podem favorecer a formação de CO₂ e H₂. No entanto, favorecem também produtos C2 e C3. Com relação aos teores metálicos frente à reforma a vapor do etanol, os catalisadores Cu₁₁Ni₄ZnO (x=4) e Cu_{7,5}Ni_{7,5}ZnO (x=7,5) apresentaram os melhores resultados, mostrando maiores seletividades a H₂, CO₂ e CH₄ e menores seletividades a CO, C₂H₄O e a C₃H₆O, ao trabalhar sob R=6, entre 450 e 550°C.

4.2.3. Análises Termogravimétricas (ATG):

A grande dificuldade para manutenção da estabilidade de um catalisador é a formação de coque sobre sua superfície e a sinterização dos metais de sua fase ativa, resultando em uma diminuição da atividade catalítica do mesmo [05]. A quantidade de coque formada pode ser determinada pela queima deste carbono, acompanhada da análise da variação de massa correspondente, em equipamento de análise termogravimétrica. Estes resultados são apresentados nas Figuras 4.16 (a) a 4.16 (f) para razão água:etanol igual a 3.

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

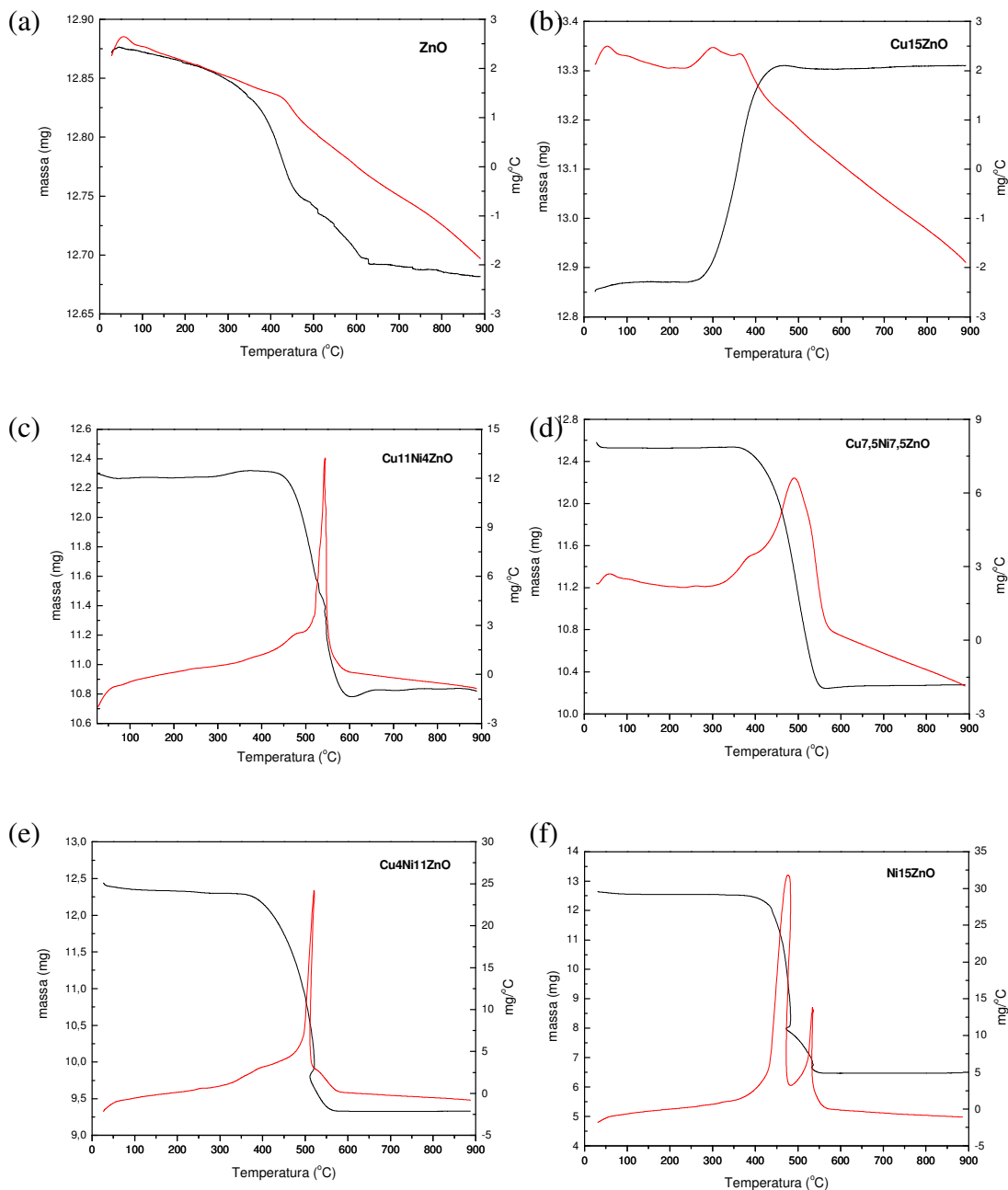


Figura 4.16 - Análise termogravimétrica das amostras para $R=3$. (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO e (f)Ni15ZnO.

(—) variação da massa (—) derivada da curva de perda de massa em relação a temperatura.

A análise do suporte ZnO, apresentada na Figura 4.16(a), indica que houve perda insignificante de massa em relação às outras amostras, podendo-se assim considerá-la negligenciável.

Observa-se, pelo resultado da Figura 4.16(b), que houve um aumento de massa no catalisador monometálico de cobre, indicando a existência de Cu^0 na superfície do catalisador que sofre oxidação durante a análise termogravimétrica, uma vez que esta é realizada sob atmosfera oxidante (equação 51).



As análises realizadas com os catalisadores contendo níquel são apresentadas nas Figuras 4.16(c) a 4.16(f). Nota-se, pela Figura 4.17, que a perda de massa se dá, em média, em temperaturas entre 500 e 550°C, independente das quantidades de níquel e cobre no catalisador, o que é um indicativo de que todo o carbono apresenta igual interação com o mesmo, podendo significar a predominância de apenas uma fase de carbono. As equações 5, 19 e 52 representam a formação de CO e sua decomposição durante o ensaio catalítico e a sua posterior remoção oxidação, durante o teste de ATG.



Nota-se, pela Figura 4.17, que a adição de cobre sobre os catalisadores bimetalícos promove uma menor perda de massa, ou seja, catalisadores mistos Cu-Ni são mais resistentes à deposição de carbono. A Tabela 4.19 mostra a perda de massa de cada amostra em termos percentuais, confirmando que a adição de Cu melhora a resistência à formação de carbono nos catalisadores de níquel [29].

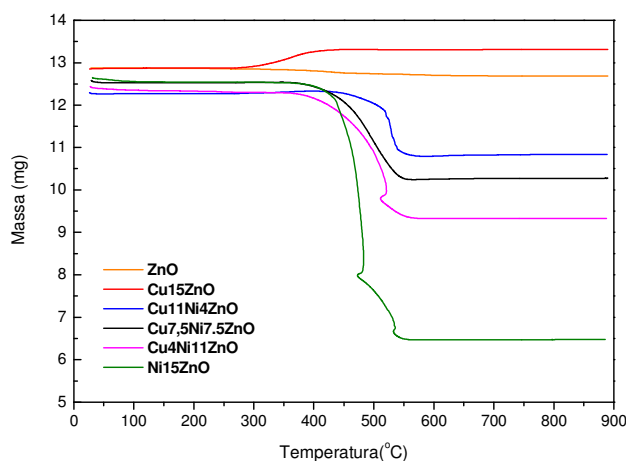


Figura 4.17 – Perda de massa das amostras para razão molar de alimentação água:etanol igual a 3.

Tabela 4.19 – Perda de massa (%) das amostras para reação com R= 3.

<i>R=3</i>	
<i>Catalisador</i>	<i>Perda de Massa (%)</i>
ZnO	1,5
Cu15ZnO	-3,6
Cu11Ni4ZnO	11,8
Cu7,5Ni7,5ZnO	18,3
Cu4Ni11ZnO	25,0
Ni15ZnO	48,8

Os resultados das análises termogravimétricas para razão água:etanol igual a 6 são apresentadas a seguir pelas Figuras 4.18(a) a 4.18(f). As análises realizadas com o suporte e com os catalisadores contendo níquel, Figuras 4.18(a) e 4.18(c) a 4.18(f), respectivamente, apresentam perfis da perda de massa semelhantes àqueles referentes a R igual a 3, mostrando perda de massa com a elevação da temperatura.

O catalisador monometálico de cobre, Figura 4.18(b), apresentou acúmulo de massa até a temperatura até 400°C, indicando a ocorrência da reação de oxidação do Cu^0 ainda presente no catalisador após o uso (equação 51), acima deste valor passa a ocorrer perda de massa, resultante da oxidação do carbono acumulado (equação 53).

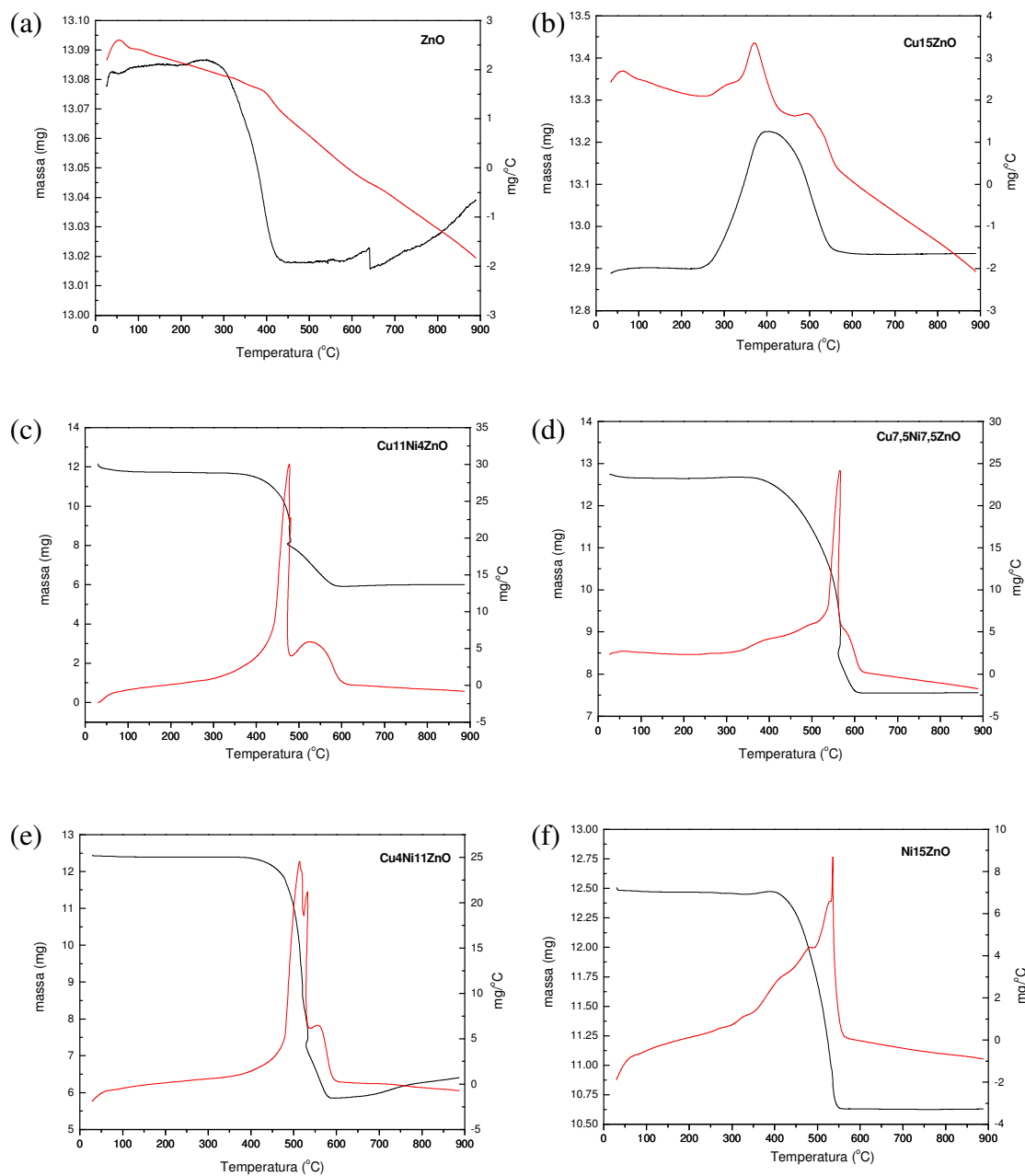


Figura 4.18- Análise termogravimétrica das amostras para R=6. (a)ZnO, (b)Cu15ZnO, (c)Cu11Ni4ZnO, (d)Cu7,5Ni7,5ZnO, (e)Cu4Ni11ZnO e (f)Ni15ZnO.

(—) variação da massa (—) derivada da curva de perda de massa em relação a temperatura.

As perdas de massa, observadas na Figura 4.19, ocorrem sempre a 500°C, independente da composição e do teor metálico da fase ativa.

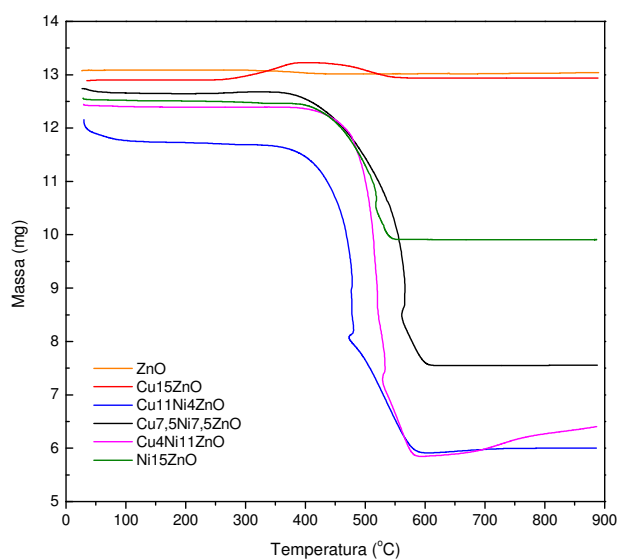


Figura 4.19 – Perda de massa das amostras para R= 6.

A Tabela 4.20 mostra a perda de massa de cada amostra em termos percentuais.

Tabela 4.20 – Perda de massa (%) das amostras para reação com razão molar 6.

R=6	
Catalisador	Perda de Massa (%)
ZnO	0,3
Cu15ZnO	-0,4
Cu11Ni4ZnO	50,6
Cu7,5Ni7,5ZnO	40,7
Cu4Ni11ZnO	48,5
Ni15ZnO	21,1

O processo de reforma a vapor é usualmente conduzido em altas temperaturas e por esta razão, dentre outras, pode ocorrer a deposição de carbono grafite, levando ao decréscimo de sua atividade ou mesmo à desativação do catalisador. Várias maneiras de reduzir a formação de carbono têm sido sugeridas. Entre elas, operar o reator com excesso de água na alimentação parece ser uma alternativa para redução do

coqueamento. O excesso de água que é alimentado para conduzir à *shift*, convertendo CO em CO₂, pode levar à redução da deposição de coque [29]. Santos e colaboradores (2005) evitaram a formação de coque sobre catalisadores Co/Al₂O₃ ao operarem um reator a temperatura de 400°C com excesso água na alimentação [15]. No entanto, nas condições utilizadas e com os catalisadores testados neste trabalho, não foram observadas vantagens em se trabalhar com razões molares água:etanol maiores que a estequiométrica para evitar a formação de depósitos de carbono.

CAPÍTULO 5

5. Conclusões

Os resultados obtidos levam às conclusões apresentadas a seguir:

Os resultados das análises químicas por ICP-OES indicaram que os teores reais de metal nos catalisadores $\text{Cu}_{15-x}\text{Ni}_x\text{ZnO}$, para valores de x iguais a 0, 4, 7,5 e 11 divergiram do valor teórico, indicando que o método de impregnação levou à obtenção dos materiais desejados, porém com composições reais desviando-se 12,5% em média do valores nominais.

Pelas análises de DRX, observou-se a alta cristalinidade da fase óxido de zinco do suporte. Os catalisadores de cobre e níquel suportados mostraram a presença de CuO e NiO, respectivamente. Não foi constatado deslocamento de picos nos difratogramas dos sólidos, antes e/ou após os testes catalíticos indicando, portanto, a formação das estruturas esperadas e não de óxidos mistos. Através dos cálculos dos tamanhos dos cristais pela equação de Scherrer foi constatado que a adição de níquel conduziu a um aumento no tamanho das partículas de cobre.

Os resultados das análises de fisissorção de N_2 mostraram que o suporte ZnO apresentou baixa área superficial, e com a adição dos metais, Cu ou Ni, sobre esse sólido, houve redução desta entre 75 e 80%.

O perfil de TPR- H_2 mostrou que o ZnO apresentou picos de redução de intensidades insignificantes quando comparados aos picos dos catalisadores suportados, podendo-se considerar que este não se reduziu até a temperatura de 1000°C. Os catalisadores mono e bimetálicos suportados apresentaram picos de consumo de hidrogênio com diferentes intensidades em diferentes temperaturas, indicando assim diferentes tamanhos de partículas. Nos catalisadores bimetálicos Cu-Ni, a presença de CuO diminuiu a máxima temperatura de redução de NiO, explicada pela capacidade dos metais do grupo 11 da tabela periódica em diminuir a temperatura de redução de outros metais e pela capacidade do Cu^0 de ativar a molécula de H_2 . Não foi verificada interação de cobre ou níquel com o suporte.

A conversão do etanol em produtos não sofreu alterações importantes com as variáveis do processo, apresentando-se sempre com altos valores (maiores que 80%).

As seletividades a produtos em função da temperatura, sob razões molares água:etanol 3:1, em todas as temperaturas do ensaio catalítico, mostraram que os catalisadores testados favoreceram as reações de reforma a vapor do etanol, reação deslocamento gás-água, desidrogenação do etanol a acetaldeído e hidrogênio, decarbonização do acetaldeído a CH_4 e a CO , decomposição do etanol a CH_4 , CO e H_2 e a reforma do metano a altas temperaturas. O catalisador bimetálico $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$ destacou-se entre os demais catalisadores, por apresentar bom desempenho, frente à reforma a vapor do etanol entre 450 e 550°C. O catalisador x igual a 7,5 mostrou alta seletividade a H_2 , a CO_2 , a CH_4 e relação H_2/CO_2 próximo a 3, o que indica que o seu desempenho está próximo do desejado.

Os ensaios catalíticos realizados sob razão molar água:etanol, 6:1, apresentaram maiores seletividades a H_2 do que os testes realizados sob razão estequiométrica de 3:1, mostrando, portanto, maior eficiência na produção de hidrogênio na maioria dos catalisadores. Porém, operar o sistema reacional sob altas razões favorecem também a formação de produtos C2 e C3, o que não é interessante para o processo. Os catalisadores bimetálicos $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_4\text{ZnO}$ e $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$ mostraram maiores seletividade a H_2 , CO_2 e CH_4 e menores seletividades a CO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, com $R=6$ do que com $R=3$, entre 450 e 550°C.

Pelas análises termogravimétricas foi observada a vantagem da reação com $R=3$, caso em que a adição de cobre nos catalisadores promoveu a resistência à deposição de carbono. Contudo, não foram observadas vantagens em utilizar razões molares água:etanol maiores que a estequiométrica para evitar a formação de carbono sobre os catalisadores, nas condições experimentais utilizadas.

Neste trabalho, portanto, observou-se que uma combinação entre as variáveis favorável à produção de hidrogênio via reforma do etanol, para aplicação posterior em células a combustível, consistiu em operar o reator com temperaturas entre 450 e 550°C utilizando catalisadores $\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{ZnO}$, sob razões molares água:etanol de 6:1. Mesmo com alto coqueamento, este catalisador produziu grande quantidade de H_2 em relação aos outros catalisadores testados.

Este trabalho deve ser considerado como uma contribuição ao entendimento do efeito da combinação das variáveis escolhidas no desempenho dos sistemas reacionais que visam a produção de hidrogênio a partir de etanol, com baixo teor de CO . A partir dos resultados aqui apresentados, novos experimentos devem ser planejados para exploração de faixas mais específicas de concentração de metais, temperaturas de

reação e razão de alimentação água:etanol. Devem ser explorados também os efeitos de outras variáveis aqui não estudadas, tais como tempo de contato reagentes/catalisador (razão W/F) e adição de O₂ à mistura reacional.

CAPÍTULO 6

6. Sugestões de Continuidade

Sugestões são apresentadas a seguir para seqüência do trabalho:

- Preparar os catalisadores por outras técnicas, como precipitação e co-precipitação, em busca de uma área superficial específica mais alta que a obtida pela técnica utilizada;
- Aplicar técnicas de caracterização de superfície, tais como XPS e XAS, para descrever melhor as interações entre os metais e entre estes e o suporte.
- Realizar ensaios catalíticos de estabilidade para verificar a atividade dos catalisadores em relação ao tempo de reação;
- Verificar a influência de outras variáveis que interferem no processo, como velocidade espacial (W/F).
- Realizar ensaios catalíticos com intervalos menores de temperatura, razão molar de alimentação e de teor metálico, visando explorar regiões específicas onde a combinação destas variáveis levou a resultados mais próximos aos desejados.
- Realizar ensaios catalíticos de reforma oxidativa do etanol com os catalisadores testados, para verificar a influência do oxigênio na conversão de etanol, nas seletividades a produtos e na formação de carbono sobre os catalisadores.

CAPÍTULO 7

7. Referências Bibliográficas

- [01] LIMA, L.C.; VEZIROGLU, T.N. Long-term environmental and socio-economic impact of a hydrogen energy program in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p.39-45, 2001.
- [02] GELLER, H.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; TOLMASQUIM, M. Policies for advancing energy efficiency and renewable energy use in Brazil. *Energy Policy*, 32, p.1437-1450, 2004.
- [03] CASANOVAS, A.; LLORCA, J.; HOMS, N.; FIERRO, J.L.G.; PISCINA, P.R. Ethanol reforming process over ZnO-supported palladium catalysts: Effect of alloy formation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250, p.44-49, 2006.
- [04] HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, 19, p.2098-2106, 2005.
- [05] NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p.3238-3247, 2007.
- [06] Ministério de Minas e Energia – BEN 2006 – Resultados Preliminares. Disponível em <http://www.mme.gov.br>. Acesso em 29 de novembro de 2007.
- [07] Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em <http://www.mct.gov.br>. Acesso em 29 de novembro de 2007.
- [08] VELU, S.; SUZUKI, K.; VIJAYARAJ, M., BARMAN, S.; GOPINATH, C.S. *In situ* XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the

oxidative steam reforming of bio-ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental* 55, p. 287-299, 2005.

[09] SONG, S.; TSIAKARAS, P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, p.187-193, 2006.

[10] Energias Renováveis. Disponível em <http://www.energiasrenovaveis.com>. Acesso em 02 de dezembro de 2007.

[11] Wikipédia – A enciclopédia livre. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol>. Acesso em 02 de dezembro de 2007.

[12] FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, C.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. *Journal of Power Sources*, 145, p.659-666, 2005.

[13] SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, p.1075-1081, 2004.

[14] IOANNIDES, T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 92, p.17-25, 2001.

[15] SANTOS, R.K.S.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor do etanol. *Química Nova*, vol. 28, nº4, p.587-590, 2005.

[16] COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98, p.61-68, 2004.

[17] FATSIKOSTAS, A.N., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, 75, p.145-155, 2002.

[18] Wikipédia – A enciclopédia livre. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidrogenio>. Acesso em 02 de dezembro de 2007.

[19] MACIEL, C.G., Catalisadores de Pd e Cu suportados para a reação de oxidação preferencial do CO. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2006.

[20] WENDT, H.; GÖTZ, M., LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, vol. 23, nº4, p.538-546, 2000.

[21] CARRETT, L.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Fuel Cells – Fundamental and Applications. *Fuel Cells 1*, nº 1, p.01-35, 2001.

[22] VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E.; Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 117, p.39-49, 2006.

[23] SEEBAUER, E.G.; IDRIS, H. Reactions of ethanol over metal oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152, p.201-212, 2000.

[24] NAVARRO, R.M.; ÁLVARES-GALVÁN, M.C.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental* 55, p. 229-241, 2005.

[25] SALGE, J.R.; DELUGA, G.A.; SCHIMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 235, p.69-78, 2005.

[26] LIBERATORI, J.W.C. Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co suportados. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2004.

[27] LIGURAS, D.K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structure Ni catalysts. *Journal of Power Sources*, 130, p.30-37, 2004.

- [28] FIERRO, V.; KLOUZ, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today*, 75, p.141-144, 2002.
- [29] VIZCAÍNO, A.J., CARRERO, A., CALLES, J.A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p.1450-1461, 2007.
- [30] BARROSO, M.N.; GOMEZ, M.F.; ARRÚA, L.A.; ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis A: General* 304, p. 116-123, 2006.
- [31] YANG, Y.; MA, J.; WU, F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/ZnO catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, p.887-882, 2006.
- [32] LIGURAS, D.K.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, p. 345-354, 2003.
- [33] MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. *Química Nova*, vol. 30, nº2, p.339-345, 2007.
- [34] HOMS, N.; LLORCA, J.; PISCINA, P.R. Low-temperature steam reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, 116, p.361-366, 2004.
- [35] BENITO, M.; SANZ, J.L.; ISABEL, R.; PADILHA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151, p.11-17, 2005.

- [36] YOUN, M.H.; SEO, J.G.; KIM, P.; KIM, J.J.; LEE, H.I.; SONG, I.K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: effect of the second metal addition. *Journal of Power Sources*, 162, p.1270-1274, 2006.
- [37] MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p.665-668, 2001.
- [38] AKANDE, A.J.; IDEM, R.O.; DALAI, A.K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 287, p.159-175, 2005.
- [39] MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, p.67-71, 2004.
- [40] CHEN, H.W.; WANG, C.Y.; YU, C.H., TSENG, L.T., LIAO, P.H. Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts. *Catalysis Today*, 97, p.173-180, 2004.
- [41] COMAS, J.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent. *Journal of Power Sources*, 138, p.61-67, 2004.
- [42] FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, p.31-45, 2000.
- [43] KLOUZ,V.; FIERRO, V.; DENTON, P.; KATZ, H.; LISSE, J.P.; BOUVOT-MAUDUIT, S.; MIRODATOS, C. Ethanol reforming for hydrogen production in hybrid electric vehicle: process optimization. *Journal of Power Sources*, 105, p.26-34, 2002.

- [44] SAHOO, D.R.; VAJPAI, S.; PATEL, S.; PANT, K.K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 125, p.139-147, 2007.
- [45] MARIÑO, F.; BARONETTI, G.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-supported interaction. *Applied Catalysis A: General*, 238, p.41-54, 2003.
- [46] GIUNTA, P.; MOSQUERA, C.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material. *Journal of Power Sources*, 164, p.336-343, 2007.
- [47] CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: EDUSP, 1981.377p.
- [48] LIMA, S.M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}Ca_xNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. *Tese de Doutorado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2006.
- [49] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffractions Standards, International Center on Diffraction Data. Pennsylvania, USA, 1994.
- [50] MAIA, T.A. Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, IQSC-USP, 2007.
- [51] XI, J.; WANG, Z.; LU, G. Improvement of Cu/Zn-based catalysts by nickel additive in methanol decompositions. *Applied Catalysis A: General*, 225, p.77-86, 2002.
- [52] FIERRO, G.; LO JACONO, M.; INVERSI, M.; PORTA, P., CIOCI, F.; LAVECCHIA, R. Study of the reductibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis A: General* 137, p. 327-348, 1996.

[53] CHEN, C.S.; YOU, J.H.; LIN, J.H.; CHEN, C.R.; LIN, K.M. The effect of a nickel promoter on the reducibility of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO oxidation. *Catalysis Communication*, 9, p.1230-1234, 2008.