

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SELEÇÃO DE CATALISADORES E AVALIAÇÃO DA CINÉTICA NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

Marcus Vinícius Cavalcanti Gandolfi

M. Sc., UEM, 2009.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Nádia Regina Camargo Fernandes

Coorientador: Prof. Dr Christian Gonçalves Alonso

Tese de Doutorado submetida à Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

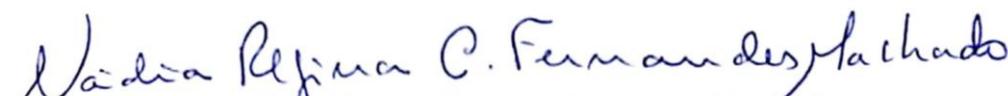
Maringá – PR – Brasil

18 de dezembro de 2014

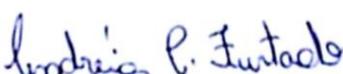
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Marcus Vinicius Cavalcanti Gandolfi perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 18 de dezembro de 2014.

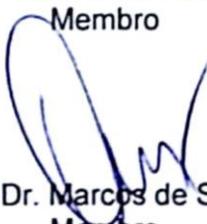
COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
Coorientador


Profª Drª Andréia Cristina Furtado
Membro


Profª Drª Ana Maria Ferrari Lima
Membro


Prof. Dr. Marcos de Souza
Membro


Profª Drª Gisella Maria Zanin
Membro

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Gandolfi, Marcus Vinícius Cavalcanti

G196s Seleção de catalisadores e avaliação da cinética na produção de hidrogênio a partir do etanol/ Marcus Vinícius Cavalcanti. -- Maringá, 2014.

112 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientadora: Prof.a. Dr.a. Nádia Regina Camargo Fernandes.

Coorientador: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Reforma - Etanol. 2. Catalisador Cu-Ni. 3. Lei de PotênciaS. 4. Produção de hidrogênio. I. Fernandes, Nádia Regina Camargo, orient. II. Alonso, Christian, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 22. ED.662.6692
Jane Lessa Monção CRB9 1173

AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio incondicional de meus pais, José Carlos e Nezilda que me incentivaram a cumprir esta jornada. À minha irmã, Ana Cláudia que com carinho e amor sempre me motivou neste período.

Agradeço imensamente a ajuda, amor, apoio e compreensão de minha esposa Natália, pois neste período estive todo o tempo ao meu lado, mesmo com as longas viagens semanais.

Também sou muito grato pela dedicação e orientação à professora Nádia e ao apoio nos momentos críticos ao grande Amigo Christian.

Agradeço a ajuda e empenho de todos os amigos de Maringá que sempre contribuíram para o andamento das atividades, Fernando, Cassiano, Giuliano, Patrícia, Cassio, Mirian, Rubiane, Rodrigo, Grasielle, Pedro e Camila.

SELEÇÃO DE CATALISADORES E AVALIAÇÃO DA CINÉTICA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

AUTOR: M.Sc. MARCUS VINÍCIUS CAVALCANTI GANDOLFI

ORIENTADORA: PROFa. Dra. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

COORIENTADOR: PROF. Dr. CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

Tese de Doutorado: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E-46 -09; CEP:
8702-900 Maringá –PR, Brasil, defendida em 18 de dezembro de 2014. 112p.

RESUMO

Para suprir as necessidades energéticas e diminuir os impactos ambientais gerados na extração e consumo de fontes fósseis. O processo de reforma do etanol pode contribuir para o fornecimento de hidrogênio que pode ser aplicado para fins energéticos. Para isso é necessário desenvolver catalisadores que promovam esta reação com baixo custo e elevada produção de hidrogênio. Neste trabalho foram sintetizados, em diferentes composições, catalisadores constituídos por cobre e níquel suportados em pentóxido de nióbio. Para aumentar a seletividade ao hidrogênio foi adicionado Na_2O durante a impregnação. Foram empregadas técnicas para a caracterização dos catalisadores: análise textural por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, redução à temperatura programada por dessorção de hidrogênio para determinar a interação entre a fase ativa, dessorção de amônia à temperatura programada para determinar a acidez da superfície, microscopia eletrônica de varredura com intuito de visualizar alterações na superfície após a impregnação da fase ativa e após as reações, difração de raios-X para fornecer detalhes sobre a interação entre a fase ativa e o suporte. Estes catalisadores foram testados na reação de reforma do etanol a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h permitindo identificar os produtos, bem como as principais reações promovidas devido à composição de cada catalisador. Deste modo foi possível selecionar,

em função da elevada conversão e baixa desativação os catalisadores bimetálicos $0,1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}-5\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $1\text{Cu}-5\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para efetuar novos testes. A segunda fase do trabalho permitiu avaliar a conversão e a seletividade dos produtos em diferentes frações molares de alimentação de etanol (entre 0,050 e 0,200) a 420, 450 e 480 °C. A partir destes dados foi possível determinar a equação de velocidade para a reação do etanol aplicando o modelo de lei de potências. Na reforma do etanol promovida pelo catalisador $0,1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}-5\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a equação de velocidade foi $-r_E = 1,52 \cdot 10^8 \cdot e^{-44221/R.T} \cdot C_E^{0,69} \cdot C_a^{0,91}$ e para as reações promovidas com o catalisador $1\text{Cu}-5\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a equação de velocidade foi $-r_E = 7,36 \cdot 10^8 \cdot e^{-24080/R.T} \cdot C_E^{0,81} \cdot C_a^{1,8}$. A Energia de Ativação e a ordem de reação do etanol determinadas são próximas às relatadas em outros trabalhos. A contribuição da água na reforma do etanol promovida pelos catalisadores fica evidenciada pela ordem reacional obtida nos modelos.

PAVAVRAS-CHAVE: Reforma. Etanol. Catalisador Cu-Ni, Lei de Potências.

**SELECTION OF CATALYSTS AND EVALUATION OF KINETICS AND
MECHANISM OF THE REACTION OF THE ETHANOL STEAM REFORM**

AUTHOR: M.Sc. MARCUS VINÍCIUS CAVALCANTI GANDOLFI

SUPERVISOR: PROFa. Dra. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES

SUPERVISOR: PROF. Dr. CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

PhD. Thesis: Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo 5790, BL E-46 -09; CEP: 8702-900 Maringá –PR, Brazil, presented on 18th december, 2014. 112 p.

ABSTRACT

To provide the energetic needs and reduce environmental impacts in the extraction and consumption of fossil fuels. The ethanol steam reform process can contribute to the supply of hydrogen that can be applied for energy purposes. This requires developing catalysts that promote this reaction with low cost and high production of hydrogen. In this work, it have synthesized catalysts with different compositions, consisting of copper and nickel supported on niobium pentoxide and to increase the selectivity of hydrogen was added during impregnation Na_2O . Techniques were employed to characterize the catalysts: textural analysis by gas adsorption and desorption of nitrogen, temperature programmed reduction, desorption of hydrogen to determine the interaction between the active do, desorption of ammonia temperature programmed to determine the acidity, microscopy scanning electron aiming to preview changes on the surface after impregnation of active and do after the reactions, X-ray diffraction to provide details about the interaction between the active phase and the support. These catalysts were tested at temperature of 450 °C for 8 h allowing identify the products of the reactions and the main reactions promoted because the composition of each catalyst. It was possible to select the catalysts $0.1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}-5\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ and $1\text{Cu}-5\text{Ni} / \text{Nb}_2\text{O}_5$ to perform new tests as a function of the high conversion and low deactivation. The second phase of the work allowed to evaluate the

conversion and the selectivity of the products in different molar fractions of ethanol feed (between 0.050 and 0.200) at 420, 450 and 480 °C. From these data it was possible to determine the velocity equation for the ethanol reaction applying the power law model. Thus the ethanol reforming rate equation promoted by the obtained 0.1Na₂O-1Cu-5Ni/Nb₂O₅ was $-r_E = 1,52 \cdot 10^8 \cdot e^{-44221/R.T} \cdot C_E^{0,69} \cdot C_a^{0,91}$ and for the reactions promoted with 1Cu-5Ni/Nb₂O₅, $-r_E = 7,36 \cdot 10^8 \cdot e^{-24080/R.T} \cdot C_E^{0,81} \cdot C_a^{1,8}$. The Activation Energy and the order of reaction of the ethanol determined are close to those reported in other works. The contribution of water to the ethanol reform promoted by the catalysts is evidenced by the reaction order obtained in the models

KEYWORDS: Ethanol Steam Reform. Cu-Ni Catalysts. Power Law Model.

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Produção e uso energético do hidrogênio.....	5
2.2 Reforma do Metano.....	6
2.3 Reforma do Metanol.....	7
2.4 Reforma do Etanol.....	7
2.4.1 Estudo Termodinâmico da reforma do etanol.....	10
2.4.2 Catalisadores para a reforma do etanol.....	12
2.4.3. Adição de promotores.....	18
2.5 Modelo cinético da reação de reforma do etanol.....	20
2.6 Mecanismos envolvidos na reforma do etanol.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Preparo dos catalisadores.....	30
3.2 Caracterizações dos catalisadores.....	32
3.2.1 Espectroscopia de absorção atômica.....	32
3.2.2 Análise textural por isothermas de adsorção/dessorção de N ₂	32
3.2.3 Redução à temperatura programada (RTP).....	32
3.2.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP).....	33
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
3.2.6 Difração de raios X (DRX).....	34
3.3 Testes reacionais.....	35
3.3.1 Montagem do Leito.....	36
3.3.2 Avaliação dos produtos da reação de reforma do etanol.....	38
3.4 Variações da temperatura e fração molar de alimentação do etanol.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	41
4.1.1 Espectroscopia de Absorção Atômica.....	41
4.1.2 Análise Textural por Isothermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	41
4.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP).....	43
4.1.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP).....	50
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
4.1.6 Difração de Raios X (DRX).....	54
4.2 Avaliação dos catalisadores na reforma de etanol com vapor d'água.....	57
4.2.1 Suporte Nb ₂ O ₅	58
4.2.2 Catalisador 0,1Na ₂ O.....	59
4.2.3 Catalisador 5Ni.....	60

4.2.4 Catalisador 0,1Na ₂ O-5Ni.....	61
4.2.5 Catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu.....	62
4.2.6 Catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni.....	63
4.2.7 Catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu.....	65
4.2.8 Catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni.....	66
4.2.9 Catalisador 1Cu-5Ni.....	66
4.2.10 Comparação entre os resultados e seleção do catalisador para as próximas etapas.....	67
4.3 Avaliação das condições reacionais para o catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni.....	69
4.3.1 Influência da Temperatura e da fração molar de alimentação de etanol.....	70
4.3.2 Seletividade à hidrogênio.....	73
4.3.3 Seletividade dos subprodutos.....	75
4.4 Avaliação das condições reacionais para o catalisador 1Cu-5Ni.....	80
4.4.1 Influência da Temperatura e da fração molar de alimentação de etanol.....	80
4.4.2 Seletividade do hidrogênio.....	83
4.4.3 Seletividade dos subprodutos.....	84
4.5 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação.....	88
4.5.1 Modelo lei de potências (LP).....	89
4.5.2 Modelo do tipo Eley-Rideal.....	97
5 CONCLUSÕES.....	103
7 REFERÊNCIAS.....	104

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição dos catalisadores sintetizados por Alonso <i>et al.</i> (2009).	17
Tabela 2 - Conversão em diferentes razões molares de alimentação (água/etanol)	19
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da reação de reforma do etanol com o catalisador 5Pt / CeO ₂	23
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos estimados por Sahoo <i>et al.</i> (2007).	25
Tabela 5 - Expressões cinéticas modeladas para a reação de reforma do etanol.	25
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para a reforma do etanol.	27
Tabela 7 - Frações mássicas da fase ativa dos catalisadores.	31
Tabela 8 - Frações mássicas da fase ativa dos catalisadores.	41
Tabela 9 – Área determinada por dessorção de nitrogênio.	42
Tabela 10 - Acidez dos catalisadores determinada por dessorção de amônia.	51
Tabela 13 - Conversão, desativação e seletividade média dos catalisadores.	68
Tabela 12 - Resultados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos da reação de reforma do etanol.	91
Tabela 13 - Parâmetros Cinéticos para a reação de reforma do etanol.	91
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos apresentados para diferentes catalisadores aplicados à reforma do etanol.	94
Tabela 15 - Parâmetros Cinéticos para a reação de reforma do etanol.	101

Índice de Ilustrações

Figura 1 - Esquema de reações envolvidas na reforma do etanol (Adaptado de VIZCAÍNO <i>et al.</i> 2007).	12
Figura 2 - Seletividade dos produtos carbonáceos vs. tempo de contato do vapor GHSV = 80000 h ⁻¹ ; TR = 650 °C, (a) 5Ni/MgO; (b) 20Ni/MgO. Fonte: Freni <i>et al.</i> (2003).	15
Figura 3 - Conversão de etanol em função do tempo de reação (FRUSTERI <i>et al.</i> 2004).	18
Figura 4 - Esquema sobre a participação do cobre e Nb ₂ O ₅ nas reações envolvendo a reforma do etanol.	29
Figura 5 - Esquema da unidade de reforma do etanol.	36
Figura 6 - Programação de aquecimento da ativação <i>in situ</i> dos catalisadores.	38
Figura 7 - Redução à temperatura programada dos constituintes puros da fase ativa.	43
Figura 8 – RTP do catalisador 0,1Na ₂ O ₅	44
Figura 9 – RTP do catalisador 5Ni.	45
Figura 10- RTP do catalisador 0,1Na ₂ O-5Ni.	46
Figura 11 - RTP catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu.	47
Figura 12 - RTP do catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni.	48
Figura 13 – RTP para o catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu.	48
Figura 14- RTP para o catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni.	49
Figura 15- RTP para o catalisador 1Cu-5Ni.	50
Figura 16 - DTP do suporte Nb ₂ O ₅	51
Figura 17 - DTP dos catalisadores a) 5Ni; b) 0,1Na ₂ O-5Ni; c) 0,1Na ₂ O-1Cu;	52
Figura 18 - DTP dos catalisadores a) 0,1Na ₂ O-5Cu, b) 0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni, c) 0,1Na ₂ O e d) 1Cu-5Ni.	53
Figura 19 - Imagem do suporte puro obtida por MEV.	53
Figura 20 - Imagem obtida dos catalisadores após calcinação, a) 5Ni, b) 0,1Na ₂ O-5Ni, c) 0,1Na ₂ O-1Cu, d) 0,1Na ₂ O-1Cu- 5Ni, e) 0,1Na ₂ O-5Cu e f) 0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni.	54
Figura 21- Difratogramas (DRX): a) Nb ₂ O ₅ ; b) 0,1Na ₂ O, c) 5Ni, d) 0,1Na ₂ O-5Ni, e e) 0,1Na ₂ O-1Cu.	56
Figura 22 - Difratograma dos materiais (DRX): a) Nb ₂ O ₅ ; b) 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni,	57
Figura 23 - Seletividade aos produtos obtidos com o suporte Nb ₂ O ₅	58
Figura 24 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O.	59
Figura 25 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 5Ni.	60
Figura 26 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O-5Ni.	61

Figura 27 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu.....	63
Figura 28 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni.	64
Figura 29 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu.	65
Figura 30 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni.	66
Figura 31 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 1Cu-5Ni.....	67
Figura 32 - Conversão do etanol em função das Frações Molares de Alimentação de Etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	71
Figura 33 - Seletividade dos produtos a temperatura de 420 °C	72
Figura 34 - Seletividade dos produtos a temperatura de 450 °C	72
Figura 35 - Seletividade dos produtos a temperatura de 480 °C	73
Figura 36 - Variação da seletividade do hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação do etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	74
Figura 37 - Vazão molar de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.....	75
Figura 38- Variação da vazão molar do acetaldeído em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	76
Figura 39 - Variação da vazão molar do metano em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	77
Figura 40 - Variação da vazão molar do CO ₂ em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.	78
Figura 41 - Variação da vazão molar do CO em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.	79
Figura 42 - Variação da vazão molar do eteno em diferentes razões molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.	79
Figura 43 - Conversão do etanol em função das frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	81
Figura 44 - Seletividade dos produtos a temperatura de 420 °C	82
Figura 45 - Seletividade dos produtos a temperatura de 450 °C	82
Figura 46 - Seletividade dos produtos a temperatura de 480 °C	83
Figura 47 – Seletividade média de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.....	84
Figura 48 - Vazão molar de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.....	84

Figura 49- Variação da vazão molar de acetaldeído em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	85
Figura 50 - Variação da vazão molar de metano em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	86
Figura 51 - Variação da vazão molar de CO ₂ em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.	87
Figura 52 - Variação da vazão molar do CO em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.	87
Figura 53 - Variação da vazão molar do eteno em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.....	88
Figura 54 – Comparativo entre r_E Experimental e r_E Predito obtidos para o catalisador 0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni.	95
Figura 55 – Comparativo entre r_E Experimental e r_E Predito obtidos para o catalisador 1Cu-5Ni.	96

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é sustentada principalmente por recursos fósseis, petróleo, carvão mineral e gás natural. Como estes recursos são finitos, fica evidente que problemas de abastecimento e custos envolvidos na extração e distribuição afetarão a forma atual de obtenção de energia.

Além da restrição da oferta dos combustíveis fósseis, há o problema de liberação de inúmeros poluentes durante sua prospecção e utilização que geram danos ambientais e sanitários. Logo há a necessidade de desenvolvimento de fontes alternativas de energia, que tenham como prioridade a segurança em sua utilização, diminuição dos impactos ambientais e sustentabilidade.

O Brasil é destaque mundial devido à produção de energia renovável, aproveitando a geração de energia hidroelétrica e a utilização da biomassa para a produção de etanol, combustível produzido a partir da fermentação da sacarose extraída da cana-de-açúcar, matéria-prima com maior produção de sacarose por área ocupada.

Devido à elevada eficiência de produção, baixo custo e principalmente pela geração de biomassa aproveitada para gerar energia térmica e elétrica, o etanol propicia uma relação de alto fornecimento de energia com baixo custo energético de produção e sua utilização deve ser expandida na fabricação de produtos com maior valor agregado ou no desenvolvimento de processos com maior eficiência energética.

Neste sentido, o desenvolvimento do processo de reforma do etanol para a produção de hidrogênio supre a necessidade deste insumo utilizado na indústria química além da utilização deste como combustível.

Além da aplicação em motores de combustão interna, o hidrogênio pode ser aplicado na alimentação de células a combustível, que produzem energia elétrica com eficiência satisfatória e emissão nula de gases nocivos. A célula a combustível é formada por eletrodos que oxidam o hidrogênio e reduzem o oxigênio no cátodo, neste processo são gerados vapor d'água e energia elétrica, de maneira sustentável e utilizando a biomassa.

Atualmente os estudos desenvolvidos na área de reforma do etanol estão concentrados na composição dos catalisadores para esta reação com os objetivos: aumentar a conversão dos reagentes em produtos desejados, aumentar o tempo de utilização (atividade) e diminuir a energia envolvida na reação.

Entretanto somente com um estudo mais apurado das condições reacionais e do desenvolvimento de um mecanismo e da lei de velocidade será possível projetar o reator

envolvido neste processo. A partir desta fase, será possível avaliar os custos envolvidos na produção e construção das unidades de reforma, bem como determinar o balanço energético envolvido na produção do hidrogênio.

O emprego de metais de transição na composição dos catalisadores visam aumentar a conversão do etanol em hidrogênio. Desta maneira o emprego de metais nobres (Ir, Pt, Pd, Ru e Rh) nos catalisadores aplicados por Mozer e Passos (2011), Ciambelli *et al.* (2010), Orucu *et al.* (2008), Simson *et al.* (2009), Alonso *et al.* (2009) entre outros, favorecem a seletividade do hidrogênio diminuindo as reações intermediárias que resultam na produção presença de acetaldeído, metano, monóxido de carbono e coque.

Para aumentar a viabilidade econômica do processo são empregados Co, Cu e Ni na composição dos catalisadores. Ao empregar o níquel nos catalisadores há o favorecimento da produção de hidrogênio e acetaldeído e redução da produção de cobre conforme trabalhos de: Akande *et al.* (2006), Akapan *et al.* (2007), Comas *et al.* (2004), Furtado *et al.* (2009), Guarido *et al.* (2009), LLera *et al.* (2012), Mas *et al.* (2008), Trane-Restrump *et al.* (2013) entre outros.

Quando os catalisadores são preparados com cobre os sítios ativos resultantes favorecem o aumento da produção de hidrogênio por meio da decomposição de intermediários e da decomposição do etanol conforme resultados apresentados por Casanovas *et al.* (2010), Chica *et al.* (2009), Guarido *et al.* (2009), Han *et al.* (2013), Rizzo-Domingues *et al.* (2007) entre outros.

Com o emprego de cobre e níquel em catalisadores bimetálicos há o aumento da conversão do etanol combinado com a diminuição de intermediários encontrados nos produtos resultando em catalisadores com elevada atividade e baixa produção de coque conforme, Carrero *et al.* (2007), Carrero *et al.* (2010), Chen *et al.* (2011), Furtado *et al.* (2009), Izadi *et al.* (2014) Mariño *et al.* (2004), Palma *et al.* (2013), Poggio-Fracarri *et al.* (2013), Tuza *et al.* (2013), Toscani *et al.* (2014), Vizcaíno *et al.* (2007) entre outros.

A adição de dopantes compostos por óxidos de Na, K, Ca, Mg pode favorecer a dispersão da fase ativa na superfície do catalisador aumentando o número de sítios ativos no suporte bem como o aumento da interação destes proporcionando o aumento da atividade dos catalisadores conforme reportado em Ellias *et al.* (2013), Freni *et al.* (2003), Frusteri *et al.* (2004), Gaioto *et al.* (2010), Mariño *et al.* (2001), Vizcaíno *et al.* (2008), Vizcaíno *et al.* (2009).

Ao promover as reações de reforma com catalisadores com diferentes teores mássicos da fase ativa foi possível identificar as reações favorecidas por cada metal e dopante para selecionar o mais adequado. Deste modo o comportamento do catalisador selecionado pode ser avaliado mediante a variação das condições reacionais: fração molar de alimentação de etanol e temperatura. Com isso foi possível verificar a conversão e seletividade dos produtos em diferentes condições reacionais para determinar os parâmetros cinéticos e a equação de velocidade.

Além de comparar os parâmetros cinéticos obtidos com os disponíveis em outros trabalhos foi possível comparar a correlação da velocidade reacional experimental com os resultados preditos por outros modelos verificando a correlação entre os valores.

Deste modo o presente trabalho contribui para o desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reação de reforma do etanol com vapor d'água. Na primeira etapa do trabalho foram sintetizados catalisadores compostos por cobre e níquel suportados em pentóxido de nióbio. Foi também avaliada a influência da dopagem com óxido de sódio. Na segunda etapa do trabalho o catalisador selecionado foi empregado em experimentos específicos para determinar os parâmetros cinéticos e verificar a correlação com equações cinéticas disponíveis.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O hidrogênio é considerado como o elemento mais simples e comum do universo, possui a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido, com poder calorífico de $120,7 \text{ kJ g}^{-1}$, armazenando três vezes mais energia calorífica que o petróleo. Entretanto o hidrogênio gasoso ou liquefeito em elevadas pressões apresenta densidade energética molecular menor que outros combustíveis, tais como hidrocarbonetos (gasolina, gás natural, etc.) e álcoois (metanol e etanol) (BERRY, 2004).

Mesmo sendo um dos elementos mais abundantes do planeta, o hidrogênio dificilmente pode ser encontrado puro. É produzido em escala comercial principalmente por reações de reforma de hidrocarbonetos ou álcoois com vapor d'água, oxidação parcial de hidrocarbonetos, gaseificação do carvão e eletrólise da água. É usado principalmente em indústrias químicas, na produção de metanol, amônia, etc. e nos processos de refino/conversão de produtos petroquímicos (MOMIRLAN e VEZIROGLU, 2005).

Além dos custos de produção do hidrogênio, sua baixa densidade ($0,0834 \text{ kg m}^{-3}$) implica em problemas de armazenamento, pois para estocagem requer compressão a elevadas pressões ou até mesmo sua liquefação. Para o armazenamento em tais condições os tanques e tubulações devem ser feitos com ligas metálicas especiais e de alto custo. Estes são alguns dos principais desafios tecnológicos à aplicação direta do hidrogênio seja em motores convencionais de combustão, queima oxidativa em superfícies catalisadoras ou oxidação eletroquímica em células a combustível para a geração de energia elétrica, (BERRY, 2004).

As células a combustível produzem energia elétrica e térmica devido à combustão eletroquímica de um combustível gasoso, hidrogênio ou até mesmo metanol. Embora a aplicação em automóveis já tenha sido cogitada, melhores resultados podem ser obtidos para o fornecimento de energia elétrica para sistemas compactos (equipamentos eletrônicos) e residenciais (substituindo geradores estacionários). A emissão deste tipo de equipamento é composta basicamente por vapor d'água que a torna altamente atrativa para a diminuição dos impactos ambientais (WENDT *et al.* 2000 e MOMIRLAN e VEZIROGLU, 2005).

Dentre os processos para a produção de hidrogênio para fins energéticos em desenvolvimento com matérias-primas renováveis, destacam-se: a reforma do etanol,

biodigestão ou fermentação de biomassa. O hidrogênio também pode ser produzido por meio da eletrólise da água aproveitando a energia elétrica oriunda de hidrelétrica, painel fotovoltaico ou aero geradores (HOTZA e DINIZ da COSTA, 2008).

2. 1 Produção e uso energético do hidrogênio

Para a aplicação do hidrogênio para fins energéticos e em células a combustível de alta eficiência é imprescindível o desenvolvimento de rotas de produção com elevada pureza. Com sistemas modulares de produção será possível diminuir os custos com a distribuição e armazenamento acelerando a popularização do uso do hidrogênio como um combustível com maior eficiência para geração de energia (LINDSTRÖM e PETTERSSON, 2001).

Atualmente o hidrogênio é produzido em escala industrial a partir de combustíveis fósseis pelos processos de:

- Reforma de hidrocarbonetos leves - processo de produção industrial de hidrogênio;
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos – consiste na oxidação parcial do metano na presença ou não de catalisador;
- Gaseificação do carvão mineral – devido ao aquecimento com vapor d' água é obtida uma mistura denominada gás de síntese, composta por hidrogênio e CO.

Além dos impactos ambientais gerados na extração e consumo destes insumos não renováveis há também o problema do custo crescente destes combustíveis devido ao controle de exploração por poucas nações (CARRERO *et al.* 2007).

Para a produção de hidrogênio com menor impacto ambiental e utilizando fontes renováveis de energia estão sendo desenvolvidos os seguintes processos:

- Eletrólise da água – decomposição da água mediante a passagem de corrente elétrica;
- Processos biológicos – conversão fotobiológica ou fermentativa de materiais orgânicos;
- Gaseificação de biomassa – gaseificação de biomassa para a formação de gás de síntese;

- Pirólise de biomassa – decomposição térmica de materiais celulósicos na ausência de oxigênio;

Também é possível obter o hidrogênio por meio de reações de reforma de metano, metanol e etanol. Com a reforma do metano é possível aumentar o aproveitamento do gás natural e produzir hidrogênio em larga escala garantindo o abastecimento a indústrias ou para aplicações energéticas (HOTZA e DINIZ da COSTA, 2008).

Para aplicações em menor escala as reações de reforma do metanol e do etanol são apontadas como solução aos problemas de armazenamento e reabastecimento do hidrogênio. Nestes líquidos o hidrogênio está altamente concentrado facilitando as operações envolvendo o reabastecimento, manipulação e transporte (LINDSTRÖM e PETTERSSON, 2001).

2.2 Reforma do Metano

A utilização do gás natural para fins energéticos e como matéria-prima para processos industriais torna-se economicamente atrativa com a valorização do petróleo no mercado internacional. Deste modo, a produção de hidrogênio a partir do gás natural é uma alternativa a curto e médio prazo (DICKS, 1996).

Por meio da reação de reforma do metano é possível fornecer alcançar uma boa eficiência, garantindo grande produção de hidrogênio. Consiste na reação do metano com vapor de água produzindo CO e hidrogênio conforme equação (01) promovida por catalisadores compostos por níquel na temperatura de aproximadamente 550 °C. Devido ao excesso de água parte do CO produzido é convertido em hidrogênio e CO₂ por meio da reação de deslocamento água-gás, conforme a reação (02) (DICKS, 1996 e BERRY, 2004).



A diminuição da concentração do CO nos produtos contribui para a diminuição da formação de carbono sobre a superfície do catalisador oriundo da reação de Boudouard, (equação 03). A formação de carbono também é catalisada pelos sítios ativos de níquel e podem promover o envenenamento destes sítios ativos (DICKS, 1996).



Devido à origem fóssil do metano aplicado neste processo há o interesse em desenvolver outras rotas para a produção futura de hidrogênio com menores impactos ambientais (BERRY, 2004).

2.3 Reforma do Metanol

Com elevada densidade energética e a simplicidade da molécula o metanol pode produzir hidrogênio por meio das reações de decomposição (04), reforma com vapor d'água (05) e oxidação parcial (06) (LINDSTRÖM e PETTERSSON, 2001)



Dentre estas reações a reforma do metanol em catalisadores com fase ativa composta de cobre apresenta como vantagens a produção de hidrogênio com baixa concentração de CO. Entretanto os reatores podem apresentar baixa conversão devido a gradientes de temperaturas no leito catalítico durante a etapa de início da operação, demandando de um longo período até a estabilidade (WILD E VERHAAK, 2000).

2.4 Reforma do Etanol

Por apresentar baixa toxicidade, facilidade de produção e por possuir uma rede de distribuição implantada o etanol pode prover o Brasil com hidrogênio por meio da reação de reforma com vapor d' água (BREEN *et al.* 2002 e HOTZA e DINIZ da COSTA, 2008).

A reação de reforma do etanol com vapor d água é uma reação endotérmica, normalmente conduzida entre 300 e 1000 °C, na presença de um catalisador e pode ser representada de forma simplificada conforme a equação global (07) (CARRERO *et al.* 2007 e ORUCU *et al.* 2008)



Durante a reforma do etanol inúmeras reações paralelas e indesejadas podem interferir na produção do hidrogênio. Dentre estas podem ocorrer a desidrogenação, desidratação e até mesmo a decomposição do etanol conforme equação (08). A produção destes intermediários é orientada principalmente pelas características do catalisador e pelas condições reacionais aplicadas ao sistema tais como: temperatura, tempo de contato com o catalisador (tempo espacial) e razão de alimentação (COMAS *et al.* 2004 e AUPRÊTRE *et al.* 2005).

O etanol pode ser decomposto conforme a equação (08) quando promovida em temperaturas brandas como verificado por Comas *et al.* (2004) para o catalisador composto por níquel suportado em γ -Al₂O₃.



Outros sistemas operando com vazões de alimentações elevadas que proporciona pouco tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador apresentaram a formação de produtos intermediários. Devido à reação de desidrogenação do etanol há a formação de acetaldeído conforme equação (09). O acetaldeído pode ser convertido em outros produtos devido às reações de reforma ou decomposição deste intermediário. Enquanto a reforma do acetaldeído contribui para o aumento da produção de hidrogênio (equações 10 e 11) a decomposição contribui para a formação de metano e CO (equação 12) (VIZCAÍNO *et al.* 2007 e CARRERO *et al.* 2007).



Em catalisadores com maior número de sítios ácidos, a desidratação do etanol em etileno é favorecida conforme equação (13). Neste caso o etileno pode ser convertido em carbono, equação (14), ou também poderá reagir com vapor de água originando hidrogênio e outros produtos conforme as equações (15) e (16). Normalmente o caráter ácido do catalisador é proporcionado pelo suporte utilizado, ocasionando a formação de coque na superfície. Ainda pode ocorrer a hidrogenação do eteno acarretando a formação de etano conforme equação 17.



O coque depositado no catalisador pode ser originário da polimerização do etileno oriundo das reações de desidratação do etano, reação de Boudouard e decomposição do metano (VAIDYA e RODRIGUES, 2006). A formação do coque no catalisador ocorre com a deposição do carbono sobre o metal da fase ativa, com posterior migração e acúmulo nas regiões com as maiores partículas metálicas superficiais. Em seguida ocorre a saturação e condensação, promovendo a formação de filamentos de carbono. O material resultante pode bloquear o leito ou devido ao espaço ocupado pode fragmentar as partículas do catalisador alterando o fluxo de material no leito.

Em reações com catalisadores compostos com níquel, o CO produzido pode contribuir para o aumento da produção de hidrogênio devido à reação de deslocamento água-gás, conforme equação (02). Em estudo de Poggio-Fraccari *et al.* (2013) sobre esta reação em temperaturas entre 350 e 450 °C, houve uma conversão superior a 90% do CO. Em contrapartida nos catalisadores com cobre houve a metanação consumindo o hidrogênio devido às reações 18 e 19. Esta tendência também foi observada em catalisadores bimetálicos de níquel e cobre utilizados na reforma do glicerol por Tuza *et al.* (2013).



Vizcaíno *et al.* (2007) verificaram que a adição de pequenos teores de cobre nos catalisadores com níquel provoca uma diminuição na formação de carbono devido à diminuição do tamanho dos cristais da fase ativa bem como um aumento da dispersão destes nos suportes: SiO₂, γ-Al₂O₃, MCM-41, SBA-15 e ZSM-5.

O aumento da quantidade de água na mistura alimentada favorece a diminuição da formação de carbono que diminui o tempo de vida do catalisador (PALMA *et al.* 2013). Além disso para mitigar as rotas de formação de intermediários e subprodutos, estudos

termodinâmicos podem indicar as condições reacionais como temperatura, vazão e concentração dos reagentes na alimentação mais a apropriadas para a reforma do etanol.

2.4.1 Estudo Termodinâmico da reforma do etanol

O estudo termodinâmico pode ser feito para determinar as condições experimentais favoráveis para a reforma do etanol. Por meio de um conjunto de reações pré-estabelecidas, as estimativas do equilíbrio químico em determinadas condições reacionais podem elucidar os prováveis mecanismos envolvidos na reforma do etanol. Além disso, efetuando testes nas condições modeladas é possível verificar a veracidade do modelo proposto inicialmente.

Em estudo termodinâmico desenvolvido por Mas *et al.* (2006) foi considerado que etanol pode ser totalmente convertido inicialmente em acetaldeído e etileno. Devido à reatividade destes intermediários os produtos finais da reforma seriam: CO, CO₂, H₂ e CH₄. Para reações com elevadas razões molares água/etanol ($R \approx 10$) em sistemas operando acima de 423 °C há maior produção de hidrogênio favorecida pela reforma do acetaldeído e pelo favorecimento termodinâmico da reforma do metano, minimizando a produção de CO. Em sistemas operando em temperatura inferior a 423 °C e com razões molares de alimentação entre 4 e 10 houve pouca contribuição da formação de hidrogênio devido à reação de deslocamento água-gás. Nestes casos o coque é formado pela reação de Boudouard.

Benito *et al.* (2005) elaboraram um estudo termodinâmico para o catalisador 10Co / ZrO₂ que favorece a desidrogenação e decomposição do etanol. Nos experimentos foram verificadas a formação dos produtos em diferentes velocidades espaciais (GHSV), razões molares de alimentação água/etanol (R) e temperatura. Comparando os resultados termodinâmicos com os resultados experimentais para sistema operando a $GHSV = 76000 \text{ h}^{-1}$ e $R = 4,8$ verificaram que abaixo de 650°C a presença de intermediários (principalmente acetaldeído) diminui a seletividade ao hidrogênio e ao metano oriundo da decomposição do acetaldeído. Acima de 650 °C a seletividade ao metano permanece constante e há um pequeno aumento da seletividade do CO devido à reação de deslocamento água-gás que é termodinamicamente desfavorável em temperaturas elevadas. Os autores também verificaram que menores velocidades espaciais contribuem para a diminuição da seletividade do acetaldeído e do CO, devido às reações de descarbonilação do metano e à reação de deslocamento água-gás (não favorecida em altas temperaturas).

Song *et al.* (2007) efetuaram o estudo termodinâmico considerando também as reações de reforma do metano e metanação. Partindo de uma alimentação com uma grande razão molar água etanol $R = 10$, verificaram que em temperaturas inferiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a metanação é termodinamicamente favorecida diminuindo a produção do hidrogênio. Acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a reforma do metano em CO_2 e H_2 é mais favorável. Embora o aumento de temperatura diminua a produção de metano acima de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre um efeito contrário na produção de CO. Acima de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ há um aumento da produção de CO devido à reação reversa de água-gás e à contribuição da reforma do metano, diminuindo a seletividade do hidrogênio formado.

Estes resultados são semelhantes às conclusões de Vasudeva *et al.* (1995) que por meio do estudo da energia livre de Gibbs e considerando um maior número de espécies envolvidas (CH_4 , CO, CO_2 , H_2 , C, C_2H_4 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ bem como o $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ e H_2O não reagidos) verificaram que com o aumento da temperatura (entre 527 e $927\text{ }^{\circ}\text{C}$) em razões de alimentação $R = 10$ há o aumento da seletividade de hidrogênio e do CO acompanhados do decréscimo de metano nos produtos, indicando o favorecimento da reação de reforma de metano nestas condições.

Rossi *et al.* (2009) também efetuaram o estudo termodinâmico utilizando um método não estequiométrico de minimização da energia livre de Gibbs. Foram considerados, além de etanol e água, um maior número de possíveis produtos da reação (CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, CH_3COCH_3 e H_2). Comparando a concentração dos reagentes na saída do reator em função da variação da temperatura, os pesquisadores verificaram que na reforma do etanol em temperaturas inferiores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ há a redução da formação de hidrogênio devido à maior formação de metano decorrente da decomposição do etanol quando utilizada uma razão molar de alimentação água/etanol de $R = 8$. Também verificaram que a diminuição da quantidade de água alimentada ($R = 4,88$) não há uma variação considerável na seletividade ao hidrogênio quando a temperatura de reação ultrapassa $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sim uma modificação na seletividade aos outros produtos. Nestas condições há um decréscimo na produção de metano e CO_2 e um aumento indesejado na seletividade ao CO.

Segundo estudo termodinâmico da energia livre de Gibbs para a reforma do etanol, Silva *et al.* (2009) verificaram que a deposição de coque é agravada nos instantes iniciais da reação devido à presença dos intermediários: acetaldeído e eteno. A aplicação de catalisadores compostos por elementos na fase ativa que diminuam ou até possam inibir a formação destes intermediários aliados às condições reacionais podem aumentar a produção de hidrogênio com maior eficiência energética do sistema.

Diante da complexidade das reações envolvidas na conversão do etanol em hidrogênio, os trabalhos mencionados até o momento indicam que o etanol pode ser convertido em produtos intermediários (acetaldeído e eteno) e que estes podem interferir na produção do hidrogênio de acordo com o tipo de catalisador, temperatura e condição de alimentação empregadas. De maneira geral a reforma do etanol pode seguir o esquema proposto por Vizcaíno *et al.* (2007) apresentado na figura 01. Assim o etanol pode ser convertido via desidrogenação (1) em acetaldeído e hidrogênio. O acetaldeído por sua vez pode ser decomposto (2) em metano e monóxido de carbono. Por meio da reação de reforma do metano (3) há a formação de hidrogênio e monóxido de carbono. Com isso por meio da reação de deslocamento água-gás (4) aumentando a produção de hidrogênio e formando o CO₂. O etanol também pode formar por desidratação (5), o eteno. Este pode ser decomposto (6) em hidrogênio e coque ou por meio da reforma com vapor de água (7) formar hidrogênio e CO.

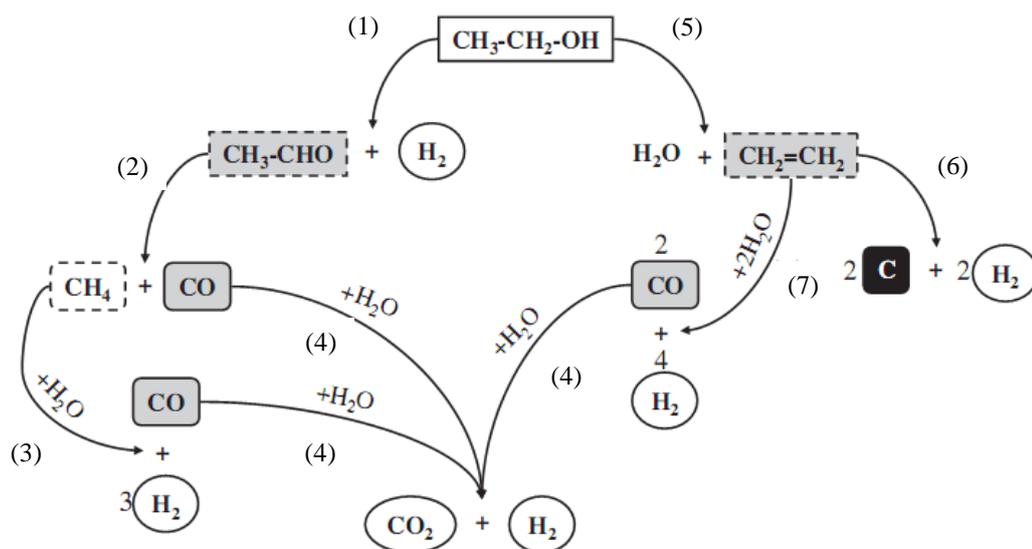


Figura 1 - Esquema de reações envolvidas na reforma do etanol (Adaptado de VIZCAÍNO *et al.* 2007).

2.4.2 Catalisadores para a reforma do etanol

Os catalisadores se diferenciam quanto à sua composição (fase ativa, suporte), precursores e método de preparação. O suporte do catalisador pode interferir na velocidade reacional e confere as características superficiais e estruturais do material. A fase ativa, normalmente é composta por um metal disperso na superfície do suporte, o que aumenta a

quantidade de sítios ativos que interagem com os reagentes e produtos durante a reação (FOGLER, 2002).

Para aumentar a seletividade da produção de hidrogênio em reações conduzidas a temperaturas mais brandas pode ser adicionado ao catalisador um material dopante. Normalmente na reação de reforma são aplicados óxidos com a função de ocupar os sítios ácidos e diminuir a formação de etileno (FRUSTERI *et al.* 2004).

A composição mássica dos catalisadores seguirá a notação $x\text{A}-y\text{B}/\text{S}$. Na qual, x indica a fração mássica correspondente ao componente A (metal ou dopante), y indica a fração mássica correspondente ao componente B (metal ou dopante) e S indica o suporte utilizado caso seja necessário indicar diferentes suportes.

Em alguns estudos a alimentação da mistura água e etanol é apresentada como a razão molar (R) de alimentação (mol de água/ mol de etanol). Em outros, a mistura de alimentação pode ser definida como a fração molar (f) definida como a fração entre a quantidade de mol de etanol por quantidade de mol alimentado.

2.4.2.1 Suporte dos Catalisadores

Vários estudos apontam a grande importância do suporte na preparação dos catalisadores utilizados na reforma do etanol. O suporte do catalisador deve preferencialmente favorecer a ocorrência da reação pretendida bem como favorecer a interação entre este e outros componentes pertencentes à fase ativa. A fase ativa do catalisador normalmente é constituída de compostos metálicos ou outros materiais que propiciem um aumento da conversão do reagente limitante nos produtos de interesse.

Dentre os inúmeros materiais empregados como suporte em catalisadores para a reforma do etanol os óxidos de nióbio apresentam características que os colocam em destaque. Possuem excelentes propriedades de promover reações e possibilitam interação com metais específicos que proporcionam o aumento da atividade, conversão e seletividade. Estes óxidos podem ser encontrados na forma de óxidos mistos com outros tipos de óxidos, tais como, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou ainda na forma de pentóxido de nióbio hidratado, ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de nióbio (NbPO). (TANABE, 2003).

O ácido nióbbico é muito utilizado devido ao seu caráter ácido que favorece reações em meio aquoso. Para diminuir a acidez pode ser calcinado a temperaturas em torno de 500 °C que conferem a este material um caráter neutro-ácido (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O uso de pentóxido de nióbio calcinado como catalisador para a reação de reforma do etanol apresenta uma conversão inicial de aproximadamente 20%. Devido à acidez deste material há o favorecimento da desidratação do etanol com formação de eteno como intermediário. O eteno formado favorece a deposição de carbono que diminui a atividade do catalisador e também pode favorecer a formação do etano consumindo parte do hidrogênio formado. Estes resultados na reforma de etanol aplicando o Nb_2O_5 são apresentados em trabalhos de Rizzo-Domingues, (2007), Alonso (2008) e Furtado (2009).

Furtado *et al.* (2009) verificaram a influência da fase ativa bimetálica composta por níquel e cobre em diferentes suportes ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 , $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ e ZnO). Com teores mássicos de 1%Cu e 5%Ni. O catalisador sintetizado com Nb_2O_5 apresentou a maior conversão média do etanol. Neste catalisador houve a predominância da conversão do etanol devido à decomposição e desidrogenação nas reações conduzidas a 400 °C com razão molar água/etanol igual a 10 e velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Outra característica importante da aplicação do Nb_2O_5 como suporte de catalisadores aplicados na reforma do etanol é a elevada interação deste material com cobre e níquel aplicados para formar sítios ativos que participem das reações envolvidas na conversão do etanol em hidrogênio conforme Alonso *et al.* (2009), Guarido *et al.* (2009), Rizzo-Domingues (2007) e Furtado (2009).

3.4.2.2 Fase ativa dos catalisadores

O maior obstáculo para a reforma do etanol consiste em produzir um catalisador com baixa produção de coque. O carbono formado por reações paralelas envenena o catalisador e diminui a conversão e atividade. Para neutralizar este problema normalmente são adicionados metais de transição na fase ativa. Devido à distribuição eletrônica diferenciada destes metais dispersos na superfície do suporte o catalisador pode interferir na velocidade das reações químicas. Vários metais são testados na composição da fase ativa para a reforma do etanol, tais como: cobalto, cobre, níquel, paládio, rutênio e platina (FRENI *et al.* 2003).

Em estudo apresentado por Freni *et al.* (2003), foram avaliados os parâmetros cinéticos da reforma do etanol para catalisadores com fase ativa composta por Ni e Co,

suportados em óxido de magnésio. Foram testados catalisadores compostos por 5Ni/MgO, 20Ni/MgO, 5Co/MgO, 20Co/MgO e o catalisador comercial G90-B Sud-Chemie composto por $14\text{NiO} + 78\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 8\text{CaO}$. Foi preparado ainda, um catalisador composto por 18 % de níquel disperso em MgO produzido pela empresa japonesa UBE. Os testes catalíticos foram conduzidos em micro reator tubular com massa de catalisador de 0,015 g (diâmetro de partícula entre 40 – 70 mesh) à temperatura de 923 K, à pressão atmosférica e razão molar água etanol de 8,4. Os testes catalíticos evidenciaram que mesmo apresentando comportamentos semelhantes, os catalisadores compostos por Ni apresentaram uma maior conversão e uma maior atividade. No início das reações houve uma elevada conversão (aproximadamente 80%), mas depois houve um decréscimo considerável para 45% após três horas do teste. O aumento da massa de níquel no catalisador não alterou a conversão, mas modificou a distribuição dos produtos, principalmente com a maior formação de CO_2 e CO conforme apresentado na figura 2. A diminuição da atividade do catalisador composto por níquel foi creditada à sinterização ocorrida em partículas de diâmetro entre 10 – 5 nm conforme microscopia das amostras antes e após os testes. Outra modificação creditada ao aumento do teor de níquel foi a diminuição da produção inicial de acetaldeído. Sua formação é considerada como uma das primeiras etapas da desidrogenação oxidativa do etanol resultando em CO, CO_2 e CH_4 indicando que o níquel é mais seletivo a produtos originários da quebra da ligação entre os átomos de carbono do etanol, ou seja, maior formação de produtos C1.

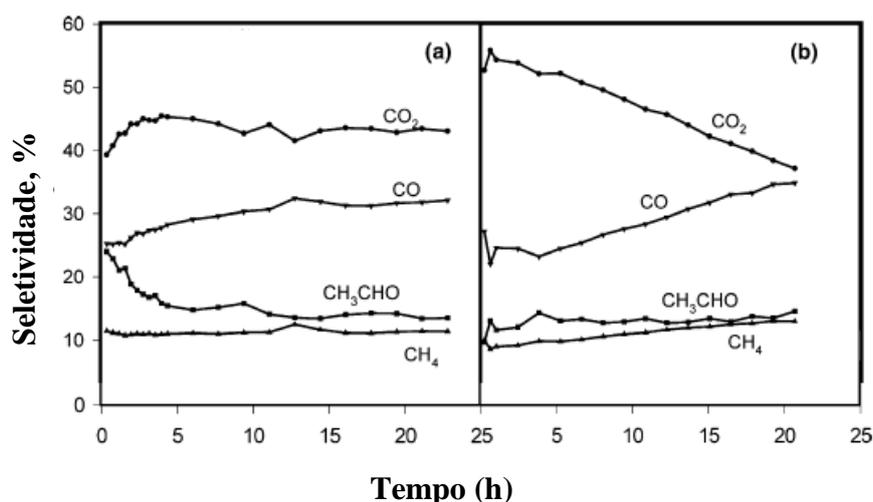


Figura 2 - Seletividade dos produtos carbonáceos vs. tempo de contato do vapor GHSV = 80000 h^{-1} ; TR = $650\text{ }^\circ\text{C}$, (a) 5Ni/MgO; (b) 20Ni/MgO. Fonte: Freni *et al.* (2003).

Em trabalho desenvolvido por Chica e Sayas, (2009), foram sintetizados catalisadores com fração mássica de 20% de cobalto e níquel por meio de impregnação úmida usando como suportes, uma zeólita sintética denominada ITQ-2 e SiO₂. Os testes catalíticos foram realizados com 0,15 g de catalisador (diâmetro de partícula entre 0.25 e 0.42 mm) misturados a 3,0 g de SiC (diâmetro de partícula entre 0.60–0.80 mm), com alimentação da razão molar de água/etanol igual a 13 e temperatura entre 573 e 873 K. Os catalisadores Co/ITQ-2 e Ni/ITQ-2 apresentaram a maior conversão de etanol, respectivamente 70 e 76% quando a reação foi conduzida a 573 K. A maior atividade foi creditada à maior dispersão do metal sobre a superfície da zeólita, formando partículas metálicas menores e evitando a sinterização da fase ativa durante as etapas de ativação dos catalisadores. Quanto à distribuição dos produtos, houve uma maior seletividade do catalisador composto por níquel quanto ao metano e monóxido de carbono (aproximadamente 18% para cada produto) indicando a reação de desidrogenação ou decomposição do etanol.

Alonso *et al.* (2009), conduziram testes com catalisadores suportados em Nb₂O₅ e investigaram a influência de diferentes fases ativas(apresentadas na tabela 1) na conversão, seletividade e atividade na reação de reforma úmida do etanol com razão molar de alimentação R = 10, conduzida à pressão atmosférica e 573 K. Os metais usados nas fases ativas foram: cobre, paládio e rutênio. Os catalisadores foram preparados por meio de impregnação úmida no suporte com as soluções alcoólicas dos precursores CuCl₂.2H₂O, PdCl₂ e RuCl₃. Após etapas de secagem os catalisadores foram submetidos a tratamentos físicos resultando em sólidos com diâmetro estimado de 0,6 mm, para a diminuição dos efeitos de transferência de massa e calor. Os experimentos conduzidos apenas com o suporte do catalisador, Nb₂O₅, indicam a produção de eteno (C₂H₄) e dietil éter ((C₂H₅O)₂O), produtos da desidrogenação do etanol, conforme equações (13) e (20)



A adição dos metais nobres nos catalisadores proporcionou um aumento da seletividade ao hidrogênio com diminuição da formação do eteno. Assim o catalisador composto por paládio, rutênio e cobre apresentou a maior formação de hidrogênio com maior atividade.

Tabela 1 - Composição dos catalisadores sintetizados por Alonso *et al.* (2009).

Catalisador	Composição Mássica (% m/m)		
	Cu	Pd	Ru
CN	5,4	0	0
PCN	5,6	1,0	0
RCN	5,6	0	1,1
PRCN	5,6	0,5	0,4

Carrero *et al.* (2007) investigaram a aplicação de catalisadores compostos por cobre e níquel suportados em zeólitas SBA-15, uma peneira molecular mesoporosa com diâmetro de poros uniforme para melhorar a dispersão da fase ativa. Uma parte dos catalisadores foi preparada via impregnação úmida da fase ativa na zeólita previamente sintetizada e o restante foi preparado adicionando os precursores metálicos durante a síntese da zeólita. Para determinar a influência da temperatura foi utilizado o catalisador preparado por impregnação úmida da fase ativa composto por 1Cu-11Ni/SBA-15, razão molar de alimentação de $R = 3,7$, com velocidade espacial de $12,7 \text{ h}^{-1}$, na faixa de 673 e 923 K. Nestas condições foi possível constatar que para determinados intervalos de temperatura e devido à estrutura superficial dos catalisadores os produtos obtidos podem ser originários de reações distintas. Nas reações promovidas a 673 K, os produtos provavelmente foram resultados principalmente das reações de decomposição do etanol (08) e à reação de deslocamento gás-água (02) devido à baixa razão molar alimentada. Nas reações conduzidas entre 673 e 773 K, prevaleceram às reações de deslocamento gás-água (02) e a reforma do metano (05). Operando o sistema acima de 773 K houve uma maior contribuição na formação de hidrogênio devido à reforma do metano. A deposição de coque permaneceu estável mediante as reações promovidas a temperaturas superiores a 773 K. Determinaram também que o aumento do teor de cobre na fase ativa bi metálica contribui para a diminuição do diâmetro das partículas de níquel e aumenta a sinterização das partículas durante a calcinação e favorece a deposição de coque. Os catalisadores que apresentaram elevada conversão de etanol com as menores produções de acetaldeído e etileno foram 2Cu-7Ni/SBA-15 e 2Cu-9Ni/SBA-15.

2.4.3. Adição de promotores

Para diminuir a desidrogenação e a deposição de coque, podem ser adicionados promotores para ocupar os sítios ácidos e melhorar a dispersão da fase ativa. Normalmente são empregados materiais alcalinos (K, Mg, Ca, Na) para esta função.

Frusteri *et al.* (2004) estudaram a adição de K_2O como promotor da reação de reforma do etanol no catalisador 21Ni/MgO. O dopante foi adicionado via impregnação úmida no catalisador previamente preparado resultando nos teores mássicos de potássio de 1 e 3 %. Nos testes catalíticos executados a temperatura de 923 K, com razão molar de alimentação $R = 4,3$ houve um aumento de aproximadamente 20 % na conversão dos catalisadores com dopante conforme apresentado na figura 3.

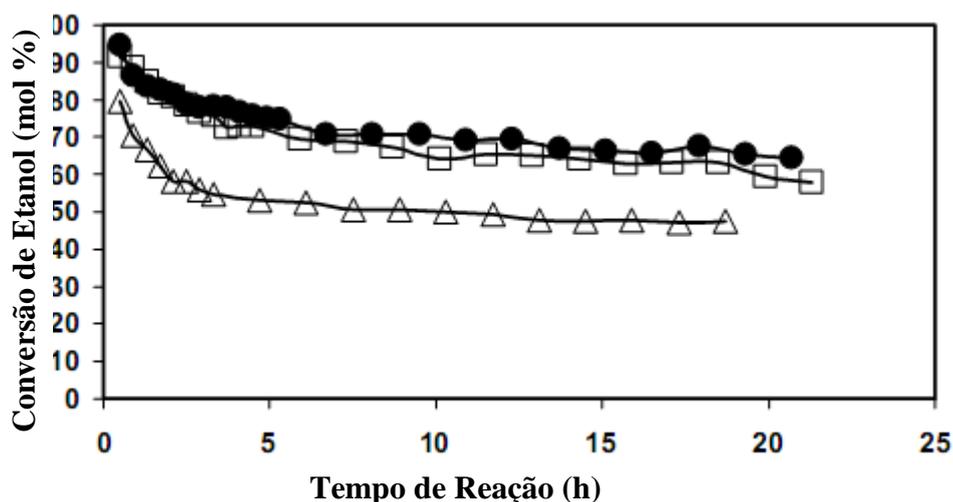


Figura 3 - Conversão de etanol em função do tempo de reação (FRUSTERI *et al.* 2004). Velocidade espacial = $40\ 000\ h^{-1}$, Temperatura = 923 K, (●) 1K₂O-21Ni/MgO, (□) 3K₂O-21Ni/MgO, (Δ) 21Ni/MgO (sem dopante). Fonte: FRUSTERI *et al.* 2004.

A adição do potássio como dopante proporcionou o aumento da conversão e uma modificação do tamanho das partículas de níquel dispersas na superfície que diminuiu a sinterização conforme a microscopia eletrônica de transição, dos catalisadores frescos e após a reação.

Os catalisadores compostos com fase ativa de níquel e cobre tem sua aplicação muito estudada para a reação de reforma do etanol. Nos resultados apresentados por Mariño *et al.* (2001) e Mariño *et al.* (2004), a fase ativa dos catalisadores dopados com potássio modificou a rota de formação dos produtos em reações de reforma do etanol a baixa temperatura 573 K e razão de alimentação molar $R=2,5$. O catalisador composto por 6Cu

dopado com potássio apresentou elevada conversão (70,2%) e favoreceu a desidrogenação do etanol. Já o catalisador 6Ni devido aos sítios ativos específicos favoreceu a desidrogenação e a ruptura da ligação C-C. Embora tenha apresentado baixa conversão (7,1%), houve uma maior decomposição do acetaldeído e aumento da seletividade de produtos C1 (metano e CO).

O aumento da conversão proporcionado pela adição de K_2O também é apresentado no trabalho de Rizzo-Domingues *et al.* (2007) em catalisadores compostos por cobre e níquel suportados em Nb_2O_5 preparados por impregnação simultânea. Em reações a 723 K e velocidade espacial de $12,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ houve um aumento considerável da conversão usando o catalisador com dopante em diferentes razões molares de alimentação (R) conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Conversão em diferentes razões molares de alimentação (R)

Razão molar de alimentação (R)		3	5	10
Catalisador	5Cu-2Ni	23	20	47
	2K ₂ O-5Cu-2Ni	72	93	91

Fonte: Rizzo-Domingues *et al.* (2007).

Segundo trabalho desenvolvido por Gaioto *et al.* (2010) a adição de diferentes teores de K_2O como dopante em catalisadores compostos por cobre suportados em pentóxido de nióbio do tipo Cu/ Nb_2O_5 diminui a acidez e por conseguinte uma redução na formação de eteno, aumentando a seletividade ao hidrogênio.

Carrero *et al.* (2010) investigaram os efeitos da adição de CaO e MgO em catalisadores usados na reforma de etanol para diminuir a formação de coque. Inicialmente os suportes foram preparados via impregnação úmida nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) na sílica amorfa comercial. Após calcinação do suporte dopado foram adicionados via impregnação úmida de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) em sílica amorfa comercial para formar um catalisador com composição mássica de 2%Cu–7%Ni suportado no suporte dopado com Ca ou Mg (teores mássicos de 10 e 20% para o Ca e Mg). A adição dos promotores ocasionou uma diminuição da área dos catalisadores bem como aumentou a interação entre o suporte dopado com a fase ativa metálica esta interação pode diminuir com o excesso de recobrimento do suporte. A adição de MgO (10 %) proporcionou a

formação de partículas de Ni de menor diâmetro, que melhora a atividade do catalisador mas o torna mais suscetível à sinterização. A adição de CaO melhora a dispersão dos metais na superfície devido à formação de partículas metálicas com menor diâmetro quando comparado ao catalisador não dopado e possibilitou uma maior atividade deste catalisador. Os testes catalíticos com razão molar etanol água igual a 3,7 a 873 K, demonstraram que os catalisadores dopados (10% de Ca ou Mg) apresentaram maior seletividade à produção de hidrogênio, entretanto houve um aumento na conversão de CO, indicando que nestas condições estes catalisadores estejam propiciando a reação inversa de gás-água. O catalisador dopado com 10% de CaO apresentou a menor deposição de coque, creditada à maior basicidade de CaO e conseqüentemente diminuição da quantidade formada de etileno, precursor do carbono, que tende a se formar em formas filamentosas devido à melhor dispersão e irregularidade da superfície metálica provocada pelos promotores. O carbono filamentoso formado na superfície dopada tende a ser mais reativo, logo pode ser eliminado durante a reação de reforma do etanol.

Vizcaíno *et al.* (2008) avaliaram a adição de MgO em catalisadores formados por Ni/Al₂O₃ preparados por método de precipitação em solução de ureia para formar hidróxidos lamelares duplos, com baixa acidez e elevada dispersão da fase ativa. A adição de promotores diminuiu a deposição de carbono em reações conduzidas a 923 K, com razão molar de alimentação de água/etanol de 5,5 com produção de aproximadamente 5 mol de hidrogênio para cada mol de etanol alimentado. A adição de MgO em teores iguais e superiores a 0,5 % da quantidade atômica de níquel presente diminuiu a deposição de carbono em até 50 % e diminuiu a quantidade de etileno formado, demonstrando que o etileno pode estar adsorvido nos mesmos sítios ativos que adsorvem o etanol.

2.5 Modelo cinético da reação de reforma do etanol

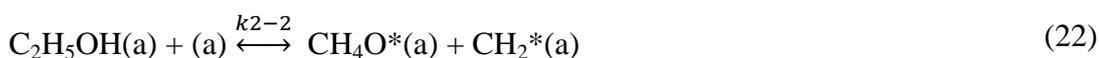
Para a determinação da energia de ativação e demais parâmetros cinéticos diferentes autores recorrem aos mecanismos de reação clássicos para tentar modelar equação de velocidade da reforma do etanol. Dentre os mais usados são o modelo de potências (power law) que permite um ajuste direto dos valores experimentais da velocidade que podem ser determinados pela equação de projeto do reator e permite determinar: valor do fator pré-exponencial, energia de ativação aparente da reação e as ordens da reação para os reagentes envolvidos. Outros autores elaboram modelos mais complexos envolvendo a

adsorção das espécies nos sítios ativos da superfície do catalisador aplicando os mecanismos de adsorção dissociativa de Langmuir-Hinshelwood, ou da adsorção sobre o sítio ativo de apenas um dos reagentes e um dos produtos de acordo com o mecanismo de Eley-Rideal. Estes modelos são altamente complexos e exigem também o cálculo das constantes de adsorção das espécies envolvidas (FOGLER, 2002).

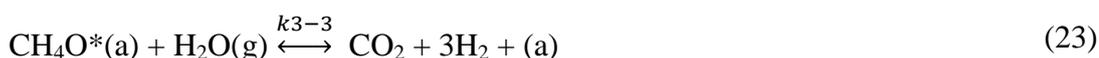
No trabalho desenvolvido por Akande *et al.* (2006), o modelo cinético proposto para a reação de reforma do etanol foi elaborado de acordo com as etapas propostas pelo mecanismo Eley-Rideal. Foi assumido que apenas um dos reagentes, o etanol, é adsorvido no sítio ativo e a água e os produtos formados estariam no estado gasoso. Neste estudo foi utilizada a solução sem purificação de uma fermentação alcoólica composta por etanol, metanol e outros produtos gerados durante a ação das leveduras. Este reagente foi denominado de etanol cru e teve seus componentes e concentrações determinados usando a cromatografia líquida de alta pressão (CLAP). O catalisador utilizado, 15%Ni-Al₂O₃, preparado por coprecipitação propiciou uma conversão molar máxima de 79% do etanol cru, à temperatura de 673 K e com a alimentação molar de 2143 kg_{cat}.s/kg de etanol cru. Além de assumir as condições do modelo Eley-Rideal, foi proposto que o etanol adsorvido no sítio ativo livre (a) sofre uma ruptura da ligação C-C resultando em intermediários que reagem com a água para formar os produtos da reação conforme as etapas a seguir:



A segunda etapa do mecanismo corresponde a dissociação do etanol adsorvido em radicais hidrocarboneto oxigenado e hidrocarboneto:



A terceira etapa consiste da reação do radical hidrocarboneto oxigenado com vapor de água não adsorvido;



A quarta etapa é a reação do radical hidrocarboneto com o vapor de água não adsorvido



A partir destas reações foram desenvolvidos os modelos cinéticos nos quais uma dessas etapas era considerada como a de menor velocidade, portanto a etapa determinante

para equação de velocidade da reação, resultando em quatro equações de velocidade. A quinta equação foi desenvolvido a partir do modelo de lei de potências assumindo o excesso de água na alimentação. Desta maneira assume-se que a variação na concentração do reagente em excesso é tão pequena que a concentração deste não é alterada comparando-se a alimentação com a saída do reator, portanto a lei de velocidade depende apenas da variação da concentração do etanol no reator. As reações foram realizadas a 593, 693 e 793 K, com variação da razão entre a massa de catalisador por vazão mássica de etanol alimentado (W/F_{A0}) de 779, 952, 1071, 1382 a 2143 $\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ de etanol alimentado. Comparando os resultados experimentais de conversão em função da temperatura e alimentação dos reagentes a lei de potências apresentou o melhor ajuste aos resultados experimentais conforme a equação (25).

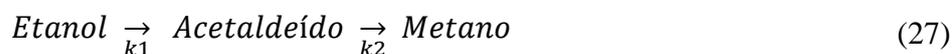
$$-r_A = 3,123 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-4410/RT} \cdot N_A^{0,43} \quad (25)$$

Outro modelo que propiciou resultados interessantes foi o que considerou a dissociação do etanol no sítio ativo como a etapa determinante de velocidade da reação de reforma do etanol, resultando como expressão da lei da velocidade da reação,

$$-r_A = (2,08 \cdot 10^3 \cdot e^{-4430/RT} \cdot N_A) / (1 + 3,83 \cdot 10^7 \cdot N_A)^2. \quad (26)$$

Morgenstern e Fornango, 2005, estudaram a reforma do etanol em catalisadores comerciais compostos cobre e níquel (Catalisador 4200 da Grace Davision) que após incorporação de cobre resultou em um sólido com composição mássica de 68,9% de níquel, 28,2% de cobre e 2,9% de alumínio. Os testes catalíticos foram conduzidos com alimentação de 0,1 ml/min de uma solução com razão molar de alimentação água/etanol de 1,1 em reator tubular com 2,5 g de catalisador a temperatura de 573 K. Devido à distribuição dos produtos formados os autores atribuíram que na temperatura de 573 K o catalisador produziu hidrogênio e grande quantidade de CH_4 . Foi constatado ainda grande quantidade de CO na saída do reator, indício da baixa ocorrência da reação deslocamento água-gás. Linearizando a variação da concentração final de etanol com a variação da velocidade espacial nas reações conduzidas entre 493 e 553 K, os autores atribuíram que a reação de reforma do etanol pode ser apresentada como uma reação de primeira ordem. A partir da variação da concentração em função do inverso da temperatura determinaram a

energia de ativação como 149 kJ mol^{-1} segundo o modelo de Arrhenius. Em função da pequena concentração de acetaldeído os autores sugeriram que o mecanismo da reação consiste em um esquema em duas etapas irreversíveis de primeira ordem de formação de acetaldeído com posterior formação de metano, conforme equação 27.



Ciambelli *et al.* (2010) investigaram o comportamento cinético da reação de reforma de etanol em catalisadores 5Pt/CeO₂. Verificaram que no intervalo de temperatura entre 573 e 723°C as reações de decomposição do etanol, reforma parcial do etanol e reação deslocamento água-gás estão envolvidas na produção do hidrogênio. Os parâmetros cinéticos (apresentados na tabela 3) foram determinados pela lei de potências seguindo o método de Ostwald (etanol como reagente limitante) de acordo com a equação 28.

$$-r_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \left[k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \right] (P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})^\alpha (P_{\text{H}_2\text{O}})^\beta \quad (28)$$

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da reação de reforma do etanol com o catalisador 5Pt / CeO₂.

Parâmetros	Unidades	Valores estimados
K_0	$\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{atm}^{-0.5}$	0.088 ± 0.02
E_A	kJ mol^{-1}	18.4 ± 2.1
α		0.5 ± 0.05
β		0 ± 0.015

Ciambelli *et al.* (2010) determinaram a partir da dessorção a temperatura programada do etanol possíveis etapas envolvidas no mecanismo da reforma como: 1) adsorção do etanol com a formação de um intermediário (acetaldeído), 2) descarbonilação do intermediário produzindo H₂, metano e CO e como última etapa 3) a conversão do CO em CO₂ pela reação de deslocamento água-gás. Por meio destes testes ficou evidenciado que a água não está envolvida diretamente no mecanismo de reforma do etanol, mas está diretamente ligada à regeneração do catalisador reagindo com o CO adsorvido nos sítios ativos de platina do catalisador durante a reação de deslocamento água-gás.

Simson *et al.* (2009) estabeleceram os parâmetros cinéticos para a reforma do etanol com o catalisador comercial composto de Rh/Pt da BASF (SR10D: BASF # 6218-7C)

disperso em estrutura monolítica comercial. A ordem da reação foi determinada pelo método de Ostwald no intervalo de temperatura entre 600 e 675 °C. A ordem da reação para o etanol foi calculada com base na lei de potências resultando em 1,2 para razões molares de etanol/água entre 6 e 3, enquanto para razões de água/etanol entre 10 e 6 o valor de reação foi estimado em 0,2 com energia de ativação de 85,24 kJ mol⁻¹.

Orucu *et al.* (2008) também aplicaram um modelo de potencias para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na reforma do etanol promovida pelo catalisador Pt Ni/ δ Al₂O₃ entre o intervalo de temperatura entre 400 e 450°C. Deste modo foram obtidos os valores do fator pré-exponencial como $k_0 = 0,013 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $E_a = 39,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para as ordens de reação $\alpha = 1,25$ e $\beta = -0,215$.

Sahoo *et al.* (2007) desenvolveram catalisadores para a reforma do etanol com fases ativas compostas por cobalto suportados em γ -Al₂O₃ via método de impregnação úmida. Observaram nos catalisadores com frações mássicas de 10, 15 e 20% de cobalto, com granulometria de $1,0 \pm 0,2 \text{ mm}$, que a conversão do etanol está diretamente relacionada ao aumento da temperatura e do tempo de contato entre os reagentes e o catalisador. O catalisador composto com 15% de cobalto apresentou os melhores resultados quando a reação foi conduzida a 773 K, com tempo de contato $W/F = 17 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}^{-1}$, com razão de alimentação água/etanol igual a três. Os produtos encontrados, hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano, indicam que o cobalto presente no catalisador favorece a desidrogenação na reação de reforma do etanol com vapor de água. O modelo cinético proposto assumiu as considerações propostas no modelo Langmuir-Hinshelwood, considerando as reações de reforma do etanol (SER), decomposição do etanol (ED) e deslocamento gás-água (WGS), e seus produtos intermediários, resultando nas equações de velocidade abaixo. Os parâmetros cinéticos são apresentados na tabela 4 e as equações de velocidades resultantes são apresentados na tabela 5.

$$r_{\text{SRE}} = k_r[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}]C_{\text{S1}} - k_{-r}[\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}][\text{H}^{(1)}] \quad (29)$$

$$r_{\text{WGS}} = k_w[\text{HCOO}^{(1)}]C_{\text{S1}} - k_{-w}[\text{OH}^{(1)}][\text{CO}^{(1)}] \quad (30)$$

$$r_{\text{ED}} = k_D[\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}]C_{\text{S1}} - k_{-D}[\text{CH}_4^{(1)}][\text{CO}^{(1)}] \quad (31)$$

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos estimados por Sahoo *et al.* (2007).

Parâmetros	k_i^∞ (m ² /(mol s))	E_i (kJ/mol)	ΔS_i (J/(mol K))
k_r	1.16E + 20	82.7	
k_w	4.64E + 16	43.6	
k_D	4.46E + 19	71.3	
$\Delta S_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}}$			-34.6
$\Delta S_{\text{CO}_2^{(1)}}$			-47.5
$\Delta S_{\text{CO}^{(1)}}$			-49.2
$\Delta S_{\text{CH}_4^{(1)}}$			-58.3
$\Delta S_{\text{HCOO}^{(1)}}$			112.3
$\Delta S_{\text{H}_2^{(1)}}$			-101.5
$\Delta S_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}}$			-38.7
$\Delta S_{\text{OH}^{(1)}}$			-44.6
C_{S1}^T (mol/m ²)	1.04E - 21		

Fonte: SAHOO *et al.* (2007).

Tabela 5 - Expressões cinéticas modeladas para a reação de reforma do etanol.

Expressões de velocidade	
$r_{\text{SRE}} =$	$\frac{k_r K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}} \left(\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2} \right) \left[1 - \frac{p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^4}{K_r^* p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right]}{1 + K_{\text{CO}_2^{(1)}} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}^{(1)}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CH}_4^{(1)}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{HCOO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2 + K_{\text{H}_2^{(1)}} p_{\text{H}_2}^2 + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^5}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3} + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}} p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \frac{K_{\text{OH}^{(1)}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}$
na qual, $K_r^* =$	$\frac{K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}} \left(\frac{k_r}{k_{-r}} \right)}{K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} K_{\text{H}_2^{(1)}}$
$r_{\text{WGS}} =$	$\frac{k_w K_{\text{HCOO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2} \left[1 - \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{K_w^* p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}} \right) \right]}{1 + K_{\text{CO}_2^{(1)}} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}^{(1)}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CH}_4^{(1)}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{HCOO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^2 + K_{\text{H}_2^{(1)}} p_{\text{H}_2}^2 + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^5}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3} + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}} p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \frac{K_{\text{OH}^{(1)}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}$
na qual, $K_w^* =$	$\frac{K_{\text{HCOO}^{(1)}} \left(\frac{k_w}{k_{-w}} \right)}{K_{\text{OH}^{(1)}} K_{\text{CO}^{(1)}}$
$r_{\text{ED}} =$	$\frac{k_D K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \left[1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}}}{K_D^* p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^3} \right]}{1 + K_{\text{CO}_2^{(1)}} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}^{(1)}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CH}_4^{(1)}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{HCOO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2^{(1)}} p_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} p_{\text{CO}_2}^2 p_{\text{H}_2}^5}{p_{\text{H}_2\text{O}}^3} + \frac{K_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(1)}} p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} + \frac{K_{\text{OH}^{(1)}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}}$
na qual, $K_D^* =$	$\frac{K_{\text{CH}_3\text{CHO}^{(1)}} \left(\frac{k_D}{k_{-D}} \right)}{K_{\text{CH}_4^{(1)}} K_{\text{CO}^{(1)}}$

Fonte: SAHOO *et al.* (2007).

Mas *et al.* (2008) estudaram os parâmetros cinéticos da reação de reforma de etanol utilizando catalisadores compostos por Ni/Al₂O₃ preparados pelo método de precipitação homogênea em solução de ureia para formar hidróxidos duplos lamelares. Nos

experimentos realizados a velocidade espacial constante de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ g min mol}^{-1}$ com diferentes razões de alimentação de água/etanol a temperaturas de 898 e 923 K, devido a variação na conversão do etanol. Os autores concluíram que a água e o etanol são adsorvidos nos mesmos sítios ativos. Devido à presença de metano como intermediário foram realizados testes com a mesma velocidade espacial citada anteriormente a temperatura de 898 K comprovando que o aumento da concentração do metano diminui a conversão do etanol, logo o metano, água e o etanol são adsorvidos no mesmo sítio ativo havendo uma competição. Em função destes resultados, foram sugeridos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood para a reação de reforma do etanol considerando as equações (32) e (33):



Aplicando o balanço material para o reator tubular e utilizando o programa computacional *Athena Visual Workbench* para as reações conduzidas entre 898 e 923 K, com razão de alimentação de água e etanol entre 4,5 e 5,5 (para evitar interferência da água na conversão do etanol) a ordem de reação para o etanol foi calculada, para as reações 32 e 31 como 0,75 e 0,8. A energia de ativação foi determinada, equações 32 e 33, como 207 e 144 (kJ mol^{-1}) e as constantes como $5,74 \cdot 10^{-4}$ e $2,07 \cdot 10^{-4}$ ($\text{mol min}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ atm}^{-1}$).

Llera *et al.* (2012) investigaram o mecanismo de reforma de etanol com o intuito de verificar a contribuição da reação de *shift* e a interferência desta reação nos mecanismos propostos. O catalisador composto de Ni/Al₂O₃ preparado via deposição em solução de ureia para formar sólidos lamelares duplos idênticos aos utilizados por Mas *et al.*, 2008 foram avaliados em diferentes velocidades espaciais. Devido à ausência de produtos intermediários, acetaldeído e etileno, os autores consideraram as reações 08 e 10 como parte das reações envolvidas, Entretanto, com a variação do tempo espacial nas temperaturas de 873, 898 e 923 K, os autores verificaram que em tempos espaciais superiores a $0,015 \text{ min mg ml}^{-1}$, mesmo depois do consumo total de etanol havia a formação de CO, logo este comportamento seria atribuído à reação deslocamento água-gás inversa, conforme reação 35. Metano também apresentou variação da concentração devido à variação do tempo espacial e temperatura, por conseguinte os autores concluíram que a reforma do metano (equação 34) deveria ser incluída no mecanismo de reação bem como

assumir que todas as espécies são adsorvidas no mesmo tipo de sítio ativo para o catalisador avaliado.



Os autores também consideraram que a etapa determinante de controle da velocidade da reação é a ruptura das ligações entre os carbonos da molécula de etanol, logo com o desenvolvimento das equações de velocidade e as equações obtidas devido ao balanço de massa no reator tubular, os parâmetros cinéticos foram obtidos com o auxílio computacional do programa *Athena Visual Studio 12.0* e do *Matlab* e são apresentados na tabela 06.

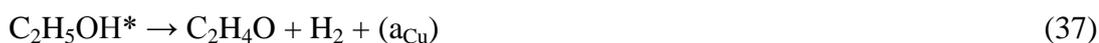
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para a reforma do etanol

$k_{i(T)} = k_{i(898.15K)} e^{-(E_{a_i}/R)(1/T)-(1/898.15K)}$ [=](mol/minmg)		$E_{a_i}, \Delta H_i$ [=](kJ/mol)	
$K_{i(T)} = K_{i(898.15K)} e^{-(\Delta H_i/R)(1/T)-(1/898.15K)}$ [=](a dimensional)			
$k_{E1(898.15K)}$	1.13E - 07	E_{aE1}	122.9
$k_{E2(898.15K)}$	3.06E - 07	E_{aE2}	195.5
$k_{R1(898.15K)}$	2.48E - 03	E_{aR1}	174.0
$k_{R2(898.15K)}$	9.12E - 04	E_{aR2}	166.3

Fonte: Llera *et al.* (2012).

2.6 Mecanismos envolvidos na reforma do etanol

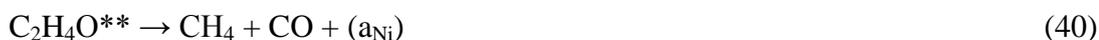
Alguns autores como no caso de Mariño *et al.* (2004) propõem que os sítios ativos de cobre e níquel presentes nos catalisadores empregados na reforma do etanol atuam em etapas específicas do processo. Para catalisadores compostos por cobre e níquel preparados por impregnação em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultando nas composições mássicas de: 4Ni-6Cu, 6Cu e 6Ni em reações a temperatura de 573 K, com razão molar de alimentação R= 2,5(água/etanol) foi verificado que os sítios ativos do cobre são responsáveis pela adsorção do etanol e posterior desidrogenação conforme (36) e (37).



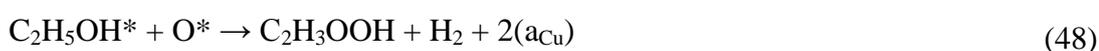
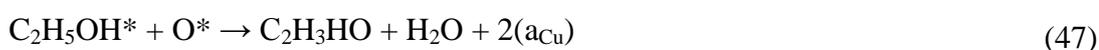
Já na reação promovida com o catalisador monometálico de níquel, devido à baixa conversão (7,1%) e seletividade de: 50,9% para o hidrogênio, 1,8% de acetaldeído, 2,0% de CO, 45,3% de acetaldeído foi atribuído que os sítios ativos do níquel sejam responsáveis pela adsorção do etanol. Nos sítios ativos do níquel, foi proposta inicialmente a adsorção do etanol gasoso e desidrogenação conforme (38) e (39).



Os sítios ativos do níquel poderiam favorecer a ruptura da ligação C-C do acetaldeído comprovada pela formação de metano e CO conforme (40). Poderia haver também a liberação direta do acetaldeído dos sítios ativos (41).



Estes autores propõem ainda que o aumento da quantidade de água presente na alimentação favorece o aumento na seletividade do hidrogênio e acetaldeído conforme sequência entre equações (42) a (48).



Guarido *et al.* 2009, propuseram por meio de análises de dessorção do etanol no catalisador Cu/Nb₂O₅ como um etóxido na forma de acetados provavelmente pelo potencial de oxidoredução do pentóxido de nióbio. Estes etóxidos são decompostos e formam CO, CO₂ e hidrogênio. Com isso a decomposição do etanol ocorre a 170 °C enquanto a desidrogenação ocorre acima de 345 °C, desta maneira o acetaldeído é decomposto em metano, CO, ou em carbonatos que ao serem oxidados originam o CO₂ conforme figura 4. Ou seja, as reações envolvidas na reforma do etanol podem ser “orientadas” devido aos metais presentes na fase ativa, excesso de água na alimentação além da temperatura e vazão do sistema indicando a complexidade da produção de hidrogênio neste processo.

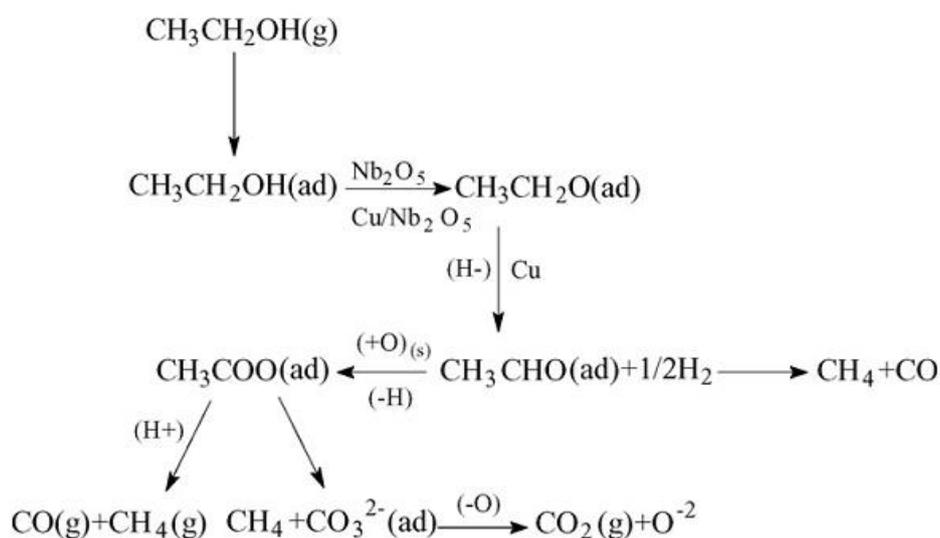


Figura 4 - Esquema sobre a participação do cobre e Nb₂O₅ nas reações envolvendo a reforma do etanol.

Fonte: Guarido *et al.* (2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho os materiais e métodos empregados foram divididos em 4 etapas e são apresentadas a seguir:

1. **Preparo dos catalisadores** – devido às informações presentes na literatura e apresentadas na tese de doutorado, foram preparados catalisadores com sódio, níquel e cobre em diferentes arranjos. Esta etapa teve o intuito de determinar a interferência da fase ativa na reforma do etanol quando suportada em pentóxido de nióbio;
2. **Caracterização dos catalisadores** – os catalisadores foram submetidos às análises de caracterização para determinar as interações e alterações propiciadas na adição da fase ativa no suporte;
3. **Seleção de catalisadores** – em condições experimentais previamente estabelecidas em trabalhos do grupo de catálise do Departamento de Engenharia Química os catalisadores foram aplicados na reforma do etanol. Destes testes foi selecionado o catalisador que apresentou maior conversão de etanol.
4. **Variação da temperatura e fração molar de alimentação do etanol** – estas variáveis foram modificadas mantendo a vazão total de alimentação constante na reforma do etanol com o catalisador selecionado. Nesta etapa a conversão e seletividade dos produtos foram determinadas em diferentes frações molares de alimentação de etanol e temperatura para identificar o comportamento do sistema em outras condições experimentais.

3.1 Preparo dos catalisadores

A metodologia adotada no trabalho de preparação, caracterização e teste dos catalisadores será baseada em estudos anteriores de seleção de catalisadores para a reforma úmida do etanol conforme, Alonso (2008), Furtado (2009), Gaioto *et al.*, (2010).

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida simultânea. Desta maneira a solução com os precursores do dopante e da fase ativa foram adicionados ao suporte.

Inicialmente o suporte na forma de ácido nióbico HY-340 fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) foi calcinado em mufla a 773 K durante 5 h para a formação do pentóxido de nióbio, com baixa acidez e com alta afinidade com a

fase ativa. De acordo com Nowak e Ziolk, (1999), o tratamento térmico acima de 800 K ocasiona o desaparecimento do caráter ácido forte, devido à diminuição dos sítios ácidos.

Para obter a fração mássica desejada foi preparada uma solução aquosa com sais precursores de sódio, cobre e níquel. Desta maneira foram secos em dessecador com vácuo à temperatura ambiente e posteriormente diluídos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e NaNO_3 .

Após a mistura da solução composta pela fase ativa no suporte, o material foi mantido sob agitação e temperatura constantes durante 4 horas. Decorrido o tempo necessário para a interação entre os componentes o solvente foi retirado no evaporador rotativo em pressão reduzida e a temperatura de 333 K. O sólido resultante foi seco na estufa a 363 K durante 24 h.

Após a secagem, o material foi comprimido na prensa hidráulica (147 kgf/cm^2) e calcinado a 773 K durante 5 h.

Desta maneira o catalisador calcinado foi triturado e peneirado resultando em partículas com diâmetro entre 0,45 a 0,85 mm. Esta granulometria foi adotada para minimizar os efeitos difusionais de massa e calor em função do diâmetro interno do reator tubular.

Foram preparados inicialmente sete catalisadores do tipo $\text{Na}_2\text{O-Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$. Os teores mássicos de sódio, cobre e níquel teóricos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Frações mássicas da fase ativa dos catalisadores.

Catalisador	Fração Mássica da Fase Ativa (%)		
	Na_2O	Cu	Ni
1	0	0	5
2	0,1	0	5
3	0,1	1	5
4	0,1	5	5
5	0,1	1	0
6	0,1	5	0
7	0,1	0	0
8	0	1	5

3.2 Caracterizações dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados de acordo com a necessidade para possibilitar uma correlação entre os resultados obtidos nos testes catalíticos com possíveis interferências das características estruturais.

3.2.1 Espectroscopia de absorção atômica

Nesta análise há a quantificação dos metais que compõem o catalisador. O método consiste na vaporização de uma solução contendo os metais na forma de um sal metálico ou outro composto (SKOOG *et al.*, 2002).

Para determinar a concentração dos sólidos presentes na amostra foi realizado o procedimento de abertura com ácidos. As concentrações (porcentagem) dos íons metálicos foram então determinadas nestas soluções por absorção atômica em chama no equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian.

3.2.2 Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂

Os catalisadores foram submetidos à adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C para caracterização textural. As isotermas de adsorção obtidas foram utilizadas para determinação dos parâmetros: área superficial específica (método BET), volume de poros, diâmetro médio de poros, área externa e volume de microporos (método t) e estimativa da área dos mesoporos (método BJH). Estes resultados poderão indicar os efeitos dos tratamentos térmicos e da introdução dos metais na matriz porosa do suporte.

3.2.3 Redução à temperatura programada (RTP)

Esta técnica permite avaliar a redução dos compostos metálicos presentes na fase ativa dispersos no suporte e o nível de interação entre estas fases. A quantificação da redução (% reduzida) de diferentes espécies químicas redutíveis presentes na superfície do catalisador foram realizadas conforme a equação (49), a partir do consumo de H₂.



A quantidade de hidrogênio consumido na redução dos óxidos metálicos, em função da temperatura, é representada graficamente. Assim a redução de um determinado composto apresenta uma temperatura máxima e a quantidade de hidrogênio consumido é relacionada com o teor do metal reduzido.

Nos ensaios de RTP desenvolvidos neste trabalho, cerca de 0,4 g de catalisador e dos suportes calcinados a 500 °C por 5 h (precursor óxido), foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de “U” alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 5% de H₂ e 95% de Ar a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, através de medidas de condutividade térmica e temperatura.

3.2.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP)

As análises foram feitas em uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da Quanta Chrome Instruments com detector de condutividade térmica, usando cerca de 100 mg de amostra. Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300°C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min, por 1h.

Após este tratamento houve a adsorção de amônia a 100 °C. Em seguida, a amônia fisissorvida foi removida com fluxo de N₂ por 2 h. A dessorção de amônia quimissorvida foi acompanhada através do aquecimento da amostra em uma rampa de 10 °C/min até a temperatura final de 700 °C. Desta maneira foi possível determinar a acidez total por meio da quantidade de amônia dessorvida pela amostra.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Técnica aplicada para acompanhamento da textura e do tamanho das partículas de catalisador possibilitando a visualização da aglomeração de partículas. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Na microscopia

eletrônica de varredura (MEV) os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão (MALISKA, 2005).

As micrografias dos catalisadores foram obtidos por meio de um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SS-550) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM.

3.2.6 Difração de raios X (DRX)

Com o objetivo de identificar a estrutura dos catalisadores foram realizadas análises de DRX (difração de raio-X) pelo método do pó.

É possível obter informações das características de um cristal detectando a radiação X difratada por esse cristal. Com o mesmo comprimento de onda com mesma ordem de grandeza das dimensões e distâncias interatômicas presentes no cristal a radiação-X permite a análise da difração tridimensional na superfície para se obter informações da estrutura cristalina. Por DRX a microestrutura é descrita em função de parâmetros próprios a esta técnica: arranjos cristalinos, tamanho da partícula ou do cristalito, microdeformação, distribuição das orientações cristalinas dos grãos, simetria cristalina, etc. SAAVEDRA (2001).

Deste modo é possível verificar se mudanças na composição da fase ativa proporciona alguma alteração na microestrutura do suporte. Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos com 2θ variando entre 15° e 75° , com passo de $0,009^\circ$ com radiação Cu-K α utilizando o equipamento Shimadzu XRD-6000.

As linhas dos difratogramas foram identificadas com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do programa MDI JADE 5.

3.3 Testes reacionais

Os testes reacionais foram conduzidos na unidade experimental de reforma de etanol (Figura 05). Construída em aço inoxidável, com bomba peristáltica para alimentação da mistura de reagentes, um pré-aquecedor para vaporização da mistura e estabilização térmica à temperatura de reação, um reator com dimensões 18 cm de altura X 2,0 cm de diâmetro interno e um sistema condensador onde também é realizada a separação dos produtos da reação em duas fases, uma gasosa e uma líquida. A fase gasosa segue em linha diretamente para análise cromatográfica em cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com detectores de condutividade térmica e ionização de chama acoplados em série, com as colunas HP plot 5 A e HP plot U. A fase líquida é coletada e analisada no mesmo equipamento, mas a quantificação dos reagentes é feita em coluna Carbowax e detector por condutividade térmica (TCD).

Na parte inicial do trabalho foram avaliadas a atividade e seletividade dos catalisadores sintetizados. Esta etapa é muito importante para determinar a influência da fase ativa nos produtos formados bem como nos demais parâmetros reacionais.

Nos testes catalíticos a massa de catalisador permaneceu constante (2,5 g) para comparação dos resultados. As extremidades do reator foram preenchidas com material inerte para melhorar e uniformizar o fluxo de alimentação e para minimizar a formação de caminhos preferenciais dentro do reator que propiciam alterações nos efeitos de transferência de massa e energia.

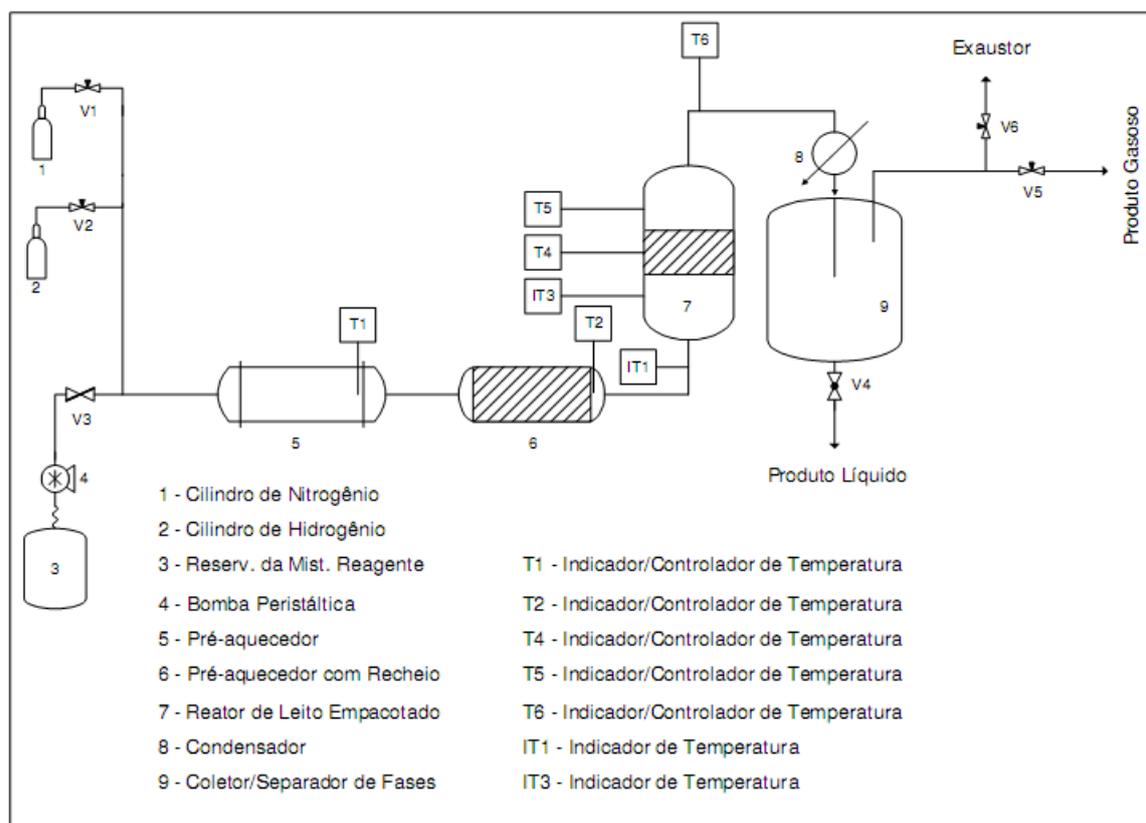


Figura 5 - Esquema da unidade de reforma do etanol.

Fonte: ALONSO, (2009).

3.3.1 Montagem do Leito

Para a realização do teste de reforma do etanol são necessárias duas etapas de preparação: montagem do reator com o catalisador e ativação *in situ*.

A Montagem do Reator consiste no preenchimento do reator construído em aço inox com o catalisador de forma a garantir o aquecimento uniforme e impedir o fluxo de material por caminhos preferenciais. Devido ao fluxo ascendente e ao diâmetro interno, a porção inicial do reator, aproximadamente 100 mm foi preenchida com sílica com a mesma faixa de granulometria que o catalisador utilizado. Esta primeira parte garante o aquecimento dos reagentes até a temperatura reacional e diminui gradientes de temperatura no leito com catalisador.

O leito do reator foi preenchido com 2,5 g de material com granulometria entre 0,45 e 0,85 mm, para garantir que a etapa de reação química no sítio ativo seja a etapa determinante da velocidade de reação. Para que os efeitos difusionais do interior dos poros

do catalisador não interfiram nos resultados dos testes é importante que o gás de alimentação se desloque dentro do reator com movimento de um pistão (TRIMM, 1980).

Devido aos efeitos de difusão longitudinal, efeitos de difusão transversal ou de gradiente de temperatura no reator esta condição de deslocamento pode ser falha. Para minimizar a difusão longitudinal a razão entre o comprimento do reator e o tamanho de partícula no leito deve ser da ordem de 100 ou mais. A difusão transversal tende a trabalhar a favor do fluxo empistonado, visto que possui a tendência de nivelar os gradientes de concentração através do reator. Todavia, o empacotamento do reator é aliviado nas proximidades da sua parede, e gradientes de velocidade podem ser observados nestes pontos. Em consequência do caminho acidentado, o desvio do perfil do plano assumido no fluxo empistonado não é maior que 20%, desde que o diâmetro do tubo (corpo do reator) tenha pelo menos 30 vezes o diâmetro da partícula de catalisador. Portanto, o tamanho das partículas de catalisador e de material inerte dentro do reator deverá obedecer às relações abaixo, equações (50) e (51) (TRIMM, 1980).

$$\frac{L_{reator}}{d_p} \geq 100 \quad (50)$$

$$\frac{D_{reator}}{d_p} \geq 30 \quad (51)$$

Nas quais:

L_{Reator} = Comprimento do Reator [cm]

D_{Reator} = Diâmetro do Reator [cm]

d_p = Diâmetro das Partículas de Catalisador [cm]

Portanto a granulometria dos catalisadores empregados testes foi estabelecida com diâmetro de partícula entre 0,45 e 0,85 mm. Depois de montado o leito catalítico, o final do reator também foi preenchido com sílica (aproximadamente 100 mm).

A ativação do catalisador *in situ* ocorreu sob fluxo de mistura redutora N₂-H₂ (40% vol. H₂) a uma vazão em torno de 85 cm³/min obedecendo a um programa de aquecimento gradativo com patamares de temperatura conforme representado na figura 6, na qual são representadas as temperaturas T1 (pré-aquecedor), T2 (evaporador), T4 e T5 (reator) e T6 (saída do reator).

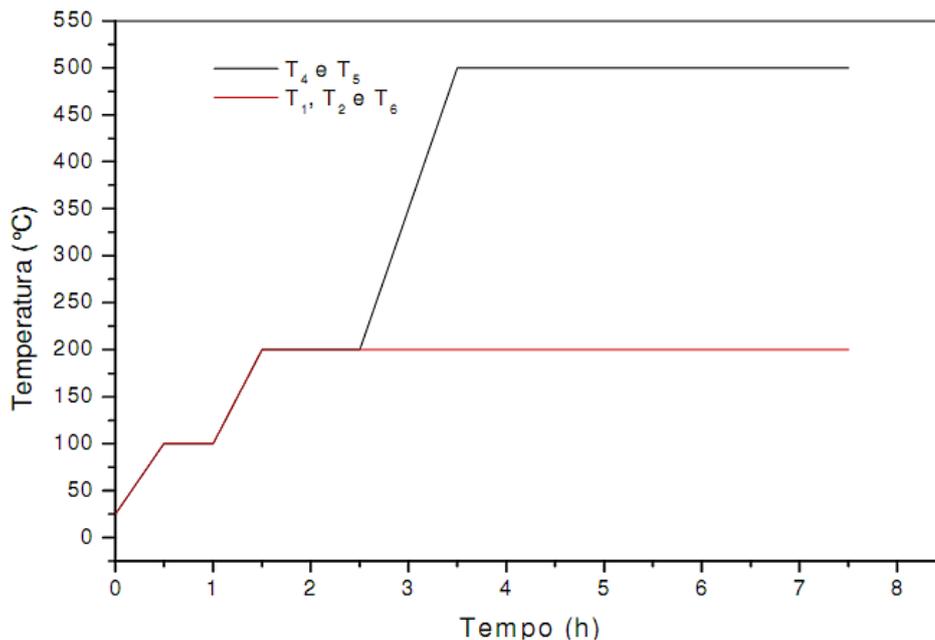


Figura 6 - Programação de aquecimento da ativação *in situ* dos catalisadores.
Fonte: ALONSO, 2009.

3.3.2 Avaliação dos produtos da reação de reforma do etanol

Os testes reacionais foram realizados para avaliar a interferência da fase ativa na quantidade e produtos formados. As reações foram realizadas a 450°C para verificar um catalisador ideal para operar com baixo consumo de energia térmica para baratear o processo e construção dos equipamentos. A alimentação dos experimentos seguiu a razão molar de etanol:água (1:10). Esta alimentação foi determinada ao longo dos testes anteriores reportados em Rizzo-Domingues (2007), Alonso (2008), Furtado (2009) e Gaioto *et al.*, (2010) para melhorar a seletividade e redução da desativação. Nesta condição há diminuição da energia necessária para a destilação do etanol na usina. Outra vantagem do excesso de água é de diminuir a formação de coque que envenena a superfície do catalisador e diminui os sítios ativos que promovem a reação.

A massa de catalisador usada foi de 2,5 g em cada teste e alimentação mássica da mistura de reagente alimentada ao sistema foi de 0,72 g/min, desta maneira a velocidade espacial dos reagentes por massa de catalisador foi de $50 \text{ dm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Para efeito comparativo também foi calculada a razão entre a vazão volumétrica pelo volume de recheio definida com GHSV conforme Benito *et al.* (2007). Desta maneira com o volume do recheio de $1,38 \text{ cm}^3$ os testes foram executados com $\text{GHSV} = 90 \text{ 225 h}^{-1}$.

Para avaliar uma dada reação é de extrema importância estabelecer: a conversão do reagente (X) e o rendimento a produtos (Rp). Neste trabalho, a conversão será avaliada com base no consumo único e exclusivamente do reagente principal etanol (C₂H₅OH) e será determinada aferindo-se a vazão deste reagente na entrada e saída do sistema reacional. A conversão de etanol será calculada conforme equação (52).

$$X (\%) = 100 \cdot (F_{A0} - F_A) / F_{A0} \quad (52)$$

Onde:

X(%) = conversão total de etanol [%]

F_{A0} = Vazão molar de etanol na corrente de entrada do sistema [mol/min]

F_A = Vazão molar de etanol não reagido na corrente de saída do sistema [mol/min]

A Seletividade foi calculada com a relação entre a vazão molar de saída do produto de interesse pela somatória das vazões molares de saída dos outros produtos excluindo as vazões molares de etanol e água não convertido conforme a equação (53).

$$Sp (\%) = 100 \cdot \frac{F_p}{\sum_{\substack{i \neq Etanol \\ i \neq Água}} F_i^{sai}} \quad (53)$$

Onde:

Sp = Seletividade percentual ao produto p [%]

F_p = Vazão molar do produto p na corrente de saída do sistema [mol/min]

F_i = Vazão molar do produto *i* na corrente de saída do sistema [mol/min]

Adicionalmente, será estimada a desativação do catalisador em função da diferença da conversão inicial com a conversão no instante de amostragem (equação 54).

$$D_{cat} = 100 \cdot \frac{X^{t=1} - X^{t=n}}{X^{t=1}} \quad (54)$$

Na qual:

D_{cat} = Desativação do catalisador no instante $t = n$ [%];

$X^{t=1}$ = Conversão de etanol na primeira hora [%]

$X^{t=n}$ = Conversão do etanol na hora n [%]

Deste modo o catalisador selecionado será o com maior conversão de etanol.

3.4 Variações da temperatura e fração molar de alimentação do etanol

Com o intuito de avaliar a conversão e seletividade do catalisador selecionado na primeira etapa em um maior intervalo de condições experimentais foram executados testes variando a fração molar de alimentação do etanol e temperatura reacional.

Enquanto a vazão volumétrica total da mistura por massa de catalisador foi mantida constante ($VHSV = 50 \text{ dm}^3 / \text{g}_{cat} \cdot \text{h}$) bem como a massa de catalisador em 2,5 g, houve variação na Fração Molar de Alimentação de Etanol (E) de 0,05 a 0,2.

Nestas condições de alimentação foram avaliadas a conversão e seletividade em diferentes temperaturas reacionais (420, 450 e 480 °C). Os testes tiveram duração de 3 h. Desta maneira são apresentados os valores médios obtidos neste tempo de reação.

Cada carga de catalisador foi submetida a duas reações intercaladas por um período de reativação do catalisador com água deionizada por 1 h. O teste de reativação do catalisador foi feito indicando uma variação inferior a 4% nos resultados obtidos justificando o procedimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Espectroscopia de Absorção Atômica

A quantificação da fração mássica de cada catalisador foi determinada por absorção atômica e é apresentada na tabela 8. Como todos os catalisadores foram preparados via impregnação úmida simultânea não foi observada grande variação no teor metálico do cobre e do níquel presentes. O teor de Na₂O impregnado também esteve próximo ao teor teórico pretendido inicialmente e apresentado na tabela 08.

Tabela 8 - Frações mássicas da fase ativa dos catalisadores.

Catalisadores	Representação	Fração mássica (%)		
		Na ₂ O	Cu	Ni
Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	-	-	-
0,1Na ₂ O/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O	0,09	-	-
5Ni/Nb ₂ O ₅	5Ni	-	-	4,4
0,1Na ₂ O/ 5Ni/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O-5Ni	0,10	-	4,6
0,1Na ₂ O/ 1Cu/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O-1Cu	0,09	0,8	-
0,1Na ₂ O/ 1Cu/ 5Ni/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni	0,09	0,9	4,3
0,1Na ₂ O/ 5Cu/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O-5Cu	0,09	4,7	-
0,1Na ₂ O/ 5Cu/ 5Ni/Nb ₂ O ₅	0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni	0,09	4,8	4,6
1Cu/ 5Ni/Nb ₂ O ₅	1Cu-5Ni	-	0,8	4,5

4.1.2 Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

A análise textural a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio possibilita a determinação de propriedades tais como a área superficial do catalisador e sua porosidade.

Conforme apresentado na tabela 09, a área específica inicial do suporte (45,8 m²/g) após a calcinação está bem próxima a área externa apresentada em Guarido et al. (2009) (41m²/g) após a calcinação do ácido nióbbico por 2 h a 500 °C.

Após a adição da fase ativa e do dopante houve uma diminuição da área superficial inicial em todos os catalisadores provavelmente pela obstrução dos poros pela incorporação dos materiais adicionados durante o preparo dos catalisadores (ELIAS *et al.* 2013). Este efeito também foi reportado nos trabalhos de Furtado (2009), Alonso (2009), Rizzo-Domingues *et al.* (2007), Guarido *et al.* (2009) para catalisadores suportados em Nb₂O₅ preparados por impregnação.

A modificação da área estrutural também pode ocorrer durante a etapa de retirada de excesso do solvente. Quando há redução severa de pressão e a temperatura empregada na evaporação do solvente for elevada pode ocorrer o “arraste” da fase ativa para regiões mais superficiais do suporte (CIOLA, 1981).

Tabela 9 – Área determinada por dessorção de nitrogênio.

Catalisadores	Área externa específica (m ² g ⁻¹)	Área de mesoporos (m ² g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Raio dos mesoporos A
Nb ₂ O ₅	45,83	31,24	0,10	16,93
0,1Na ₂ O	34,95			
5Ni	33,77	19,18	0,08	16,97
0,1Na ₂ O-5Ni	34,39	7,48	0,01	15,30
0,1Na ₂ O-1Cu	42,32	26,40	0,09	16,89
0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni	19,64	12,49	0,06	16,98
0,1Na ₂ O-5Cu	19,34	2,54	0,00	15,33
0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni	21,76	12,99	0,05	16,92
1Cu-5Ni	32,89			

A impregnação do cobre no catalisador 0,1Na₂O-1Cu não resultou em uma diminuição significativa da área superficial comparada a área inicialmente apresentada pelo suporte. Como não há redução significativa da área dos mesoporos é possível que não tenha ocorrido boa dispersão do cobre na superfície do suporte. O aumento do teor de cobre no catalisador reduziu de forma drástica a área específica e bloqueou completamente os mesoporos. Altos teores de cobre ou níquel bloqueiam os poros.

4.1.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A figura 7 apresenta os perfis de redução à temperatura programada sob fluxo de hidrogênio para os óxidos metálicos de níquel e cobre, obtidos a partir dos nitratos correspondentes após calcinação. O tratamento térmico reproduziu as mesmas condições empregadas no preparo dos catalisadores após a impregnação da fase ativa. É possível verificar que o níquel apresenta redução na temperatura máxima de aproximadamente 380 °C enquanto o cobre apresenta redução em temperaturas próximas a 325 °C. O suporte puro, também calcinado, apresenta redução em torno de 890 °C.

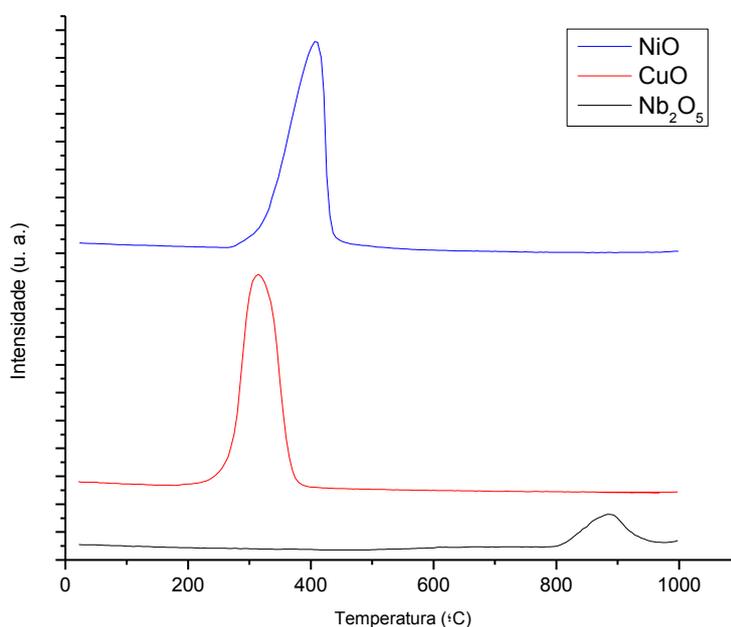


Figura 7 - Redução à temperatura programada dos constituintes puros da fase ativa.

A adição de dopante ao suporte resultando no catalisador 0,1Na₂O seguindo a metodologia de impregnação aplicada aos demais catalisadores não afetou o perfil de redução em comparação ao suporte puro conforme apresentado na figura 8. O RTP apresentado nas figuras de 9 à 15 corresponde a linha preta enquanto as linhas coloridas representam as deconvoluções realizadas para determinar o percentual de redução.

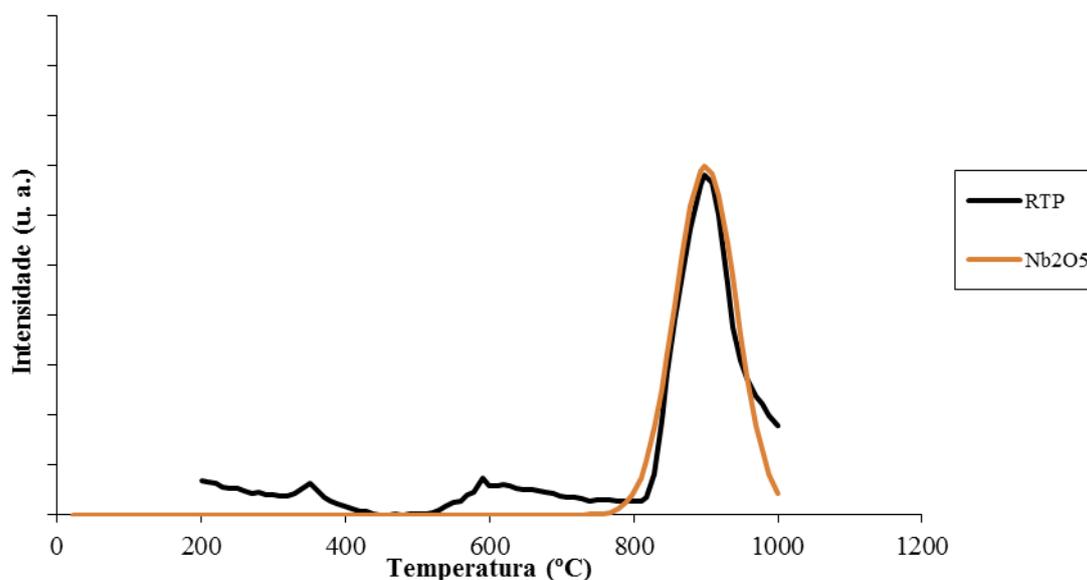


Figura 8 – RTP do catalisador 0,1Na₂O₅.

A figura 9 apresenta o perfil de redução a temperatura programada (RTP) para o catalisador 5Ni que possui dois picos de redução de 72% do níquel presente na amostra. O primeiro a 421 °C pode ser atribuído à redução do NiO com menor interação com o suporte. O segundo pico a 604 °C pode indicar partículas com grande interação deste metal com o suporte. Estes picos de redução do níquel também foram reportado por Lima e Assaf (2007) para perovskitas (LaNiO₃) aplicadas na reforma do metano com dióxido de carbono para a produção de gás de síntese.

Mattos *et al.* (2004) concluíram que para catalisadores suportados em Al₂O₃ com teor mássico de níquel entre 4,4 e 17% há espécies superficiais de Ni²⁺ (coordenação octaédrica) e tetraédricas nas subcamadas do suporte que resultam nesta forma de redução.

A redução do suporte neste catalisador ocorreu em aproximadamente 845 °C provocada pela redução do Nb⁺⁵ para Nb⁺⁴ conforme reportado em Alonso *et al.* (2009). A fração reduzida do suporte foi de 5,9%.

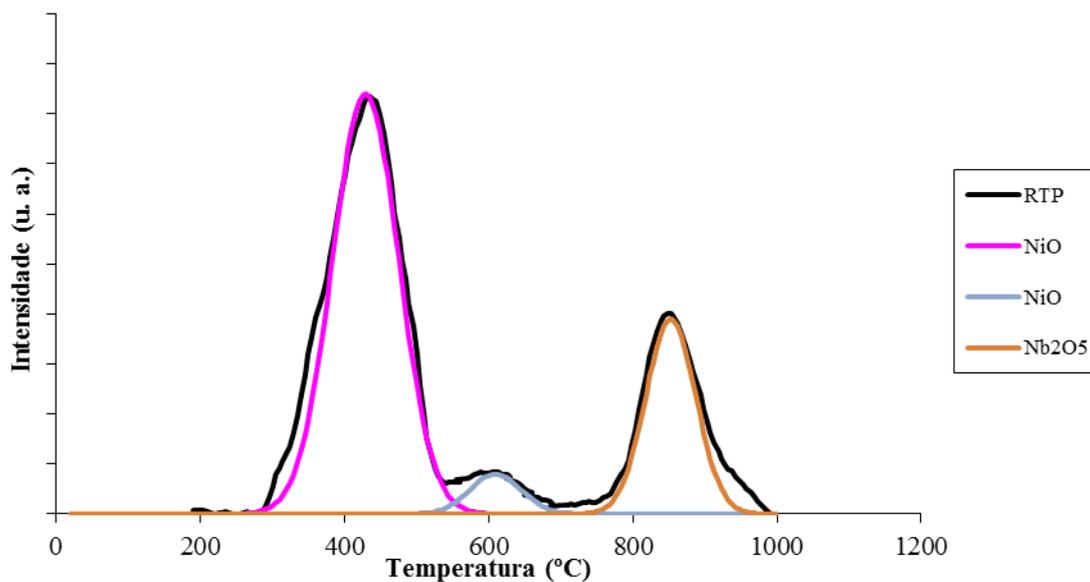


Figura 9 – RTP do catalisador 5Ni.

Para o catalisador 0,1Na₂O-5Ni os picos de redução apresentaram temperaturas máximas de 362, 436 e 640 °C conforme apresentado na figura 10. A adição do promotor propiciou a redução de partículas de NiO à 362 °C com menor interação ou em diferentes formas de NiO superficiais conforme Chen e Lin, (2011). O aumento da interação entre a fase metálica e o suporte foi observado nos pontos de máximo a 441 °C e 643 °C, evidenciado pelo aumento da temperatura de redução do segundo pico. Neste catalisador o teor de redução do níquel foi de 73,5% enquanto a redução do suporte foi de 6,7 %. A competição entre o dopante e o metal para interagir com o suporte pode ser a causa da diminuição da redução da interação entre o metal e o suporte. Esta diminuição da interação entre o níquel e o suporte também foi verificada por Elias *et al* (2013), aplicando CaO como dopante em catalisador 5Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação.

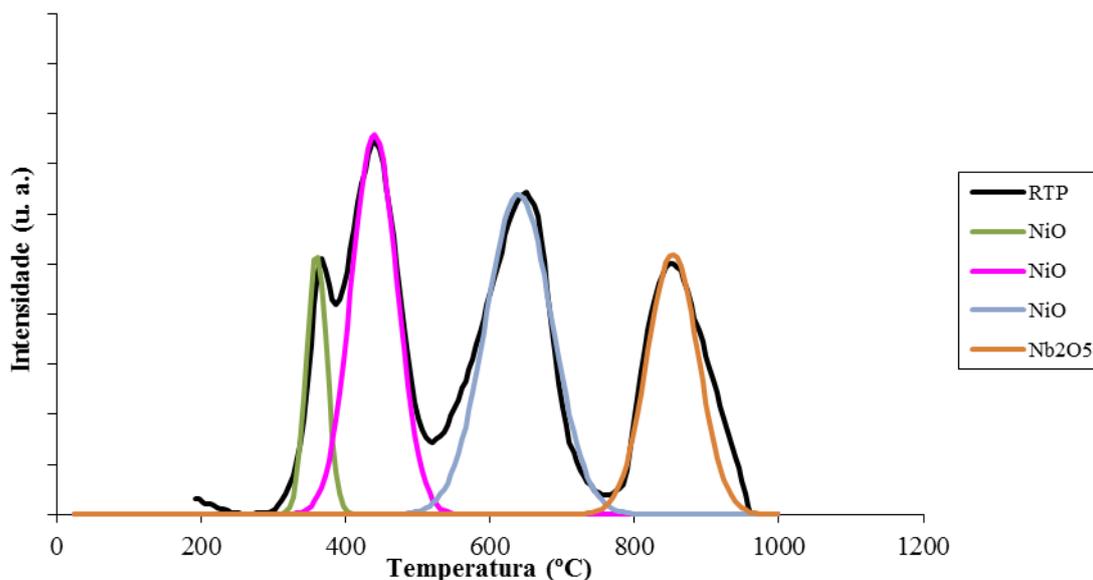


Figura 10- RTP do catalisador 0,1Na₂O-5Ni

Para os catalisador 0,1Na₂O-1Cu ficou evidente uma diminuição da temperatura de redução quando comparado ao CuO puro (figura 7). Este comportamento pode ocorrer devido ao aumento da dispersão da fase ativa. Toscani *et al.* (2014) atribuíram o aumento do tamanho dos cristais metálicos propiciado pela temperatura de calcinação para catalisadores de cobre suportados em Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂.

O pico de redução ocorreu a 225 °C e apresentou comportamento semelhante ao apresentado em Mozer e Passos (2011), para o catalisador 1Cu/Nb₂O₅ preparado pelo método de impregnação com água. Houve a redução de 76% do cobre presente na amostra. A redução da temperatura de máximo ocorreu pela dopagem dos sítios ácidos com Na₂O, eliminando a interação com o suporte e aumentando a dispersão do cobre. Sem o dopante o resultado é semelhante ao obtido por Guarido *et al.* (2009), para o catalisador 15Cu/Nb₂O₅, 420 °C, também preparado por impregnação e calcinado a 500 °C.

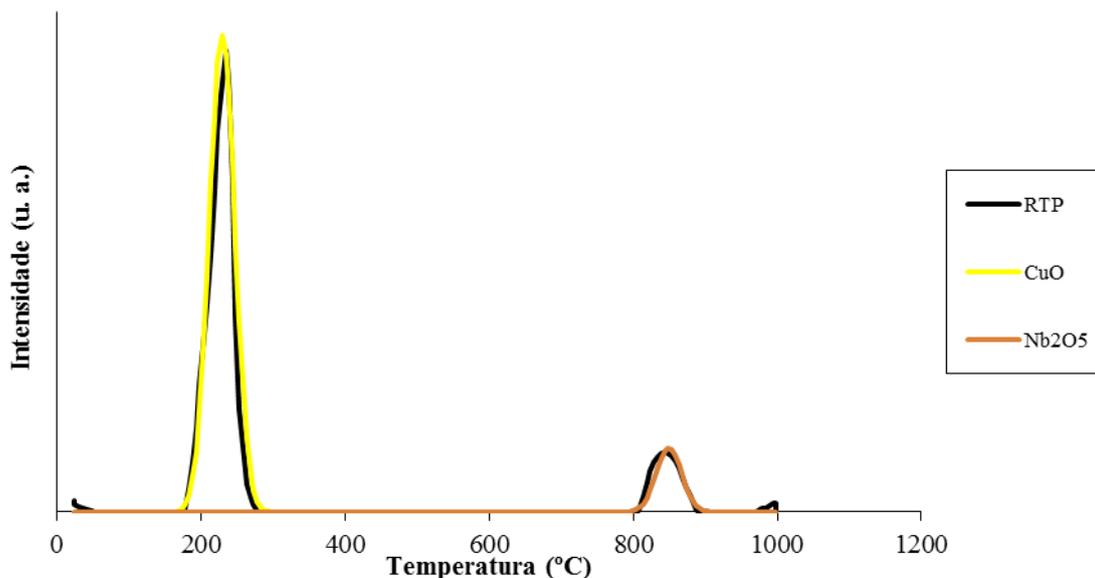


Figura 11 - RTP catalisador 0,1Na₂O-1Cu.

No RTP do catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni apresentado pela figura 12, foi possível observar dois picos principais de redução do cobre e do níquel. Desta maneira a 241°C ocorreu a redução de 66% do cobre presente na amostra. A redução no níquel com menor interação com o suporte apresentou a redução à temperatura de 411 °C. A proximidade entre os picos de redução do cobre e do níquel em catalisadores bimetálicos também foi verificada por Toscani et al, (2014) e Elias et al, (2013) para os suportes CeO₂ e Al₂O₃, respectivamente. Assim a diminuição da temperatura de redução do níquel para 400 °C e até a presença do “ombro” (com redução a 335 °C) que o precede, podem ser atribuídas a redução do níquel na forma de óxidos distribuídos sobre as partículas bimetálicas na fase ativa conforme sugerido por Chen e Lin, (2011), para catalisadores compostos por cobre e níquel em SiO₂. Deste modo houve a redução de 92,8% do níquel presente na amostra e uma redução parcial do suporte de 4,9% à temperatura de 840 °C.

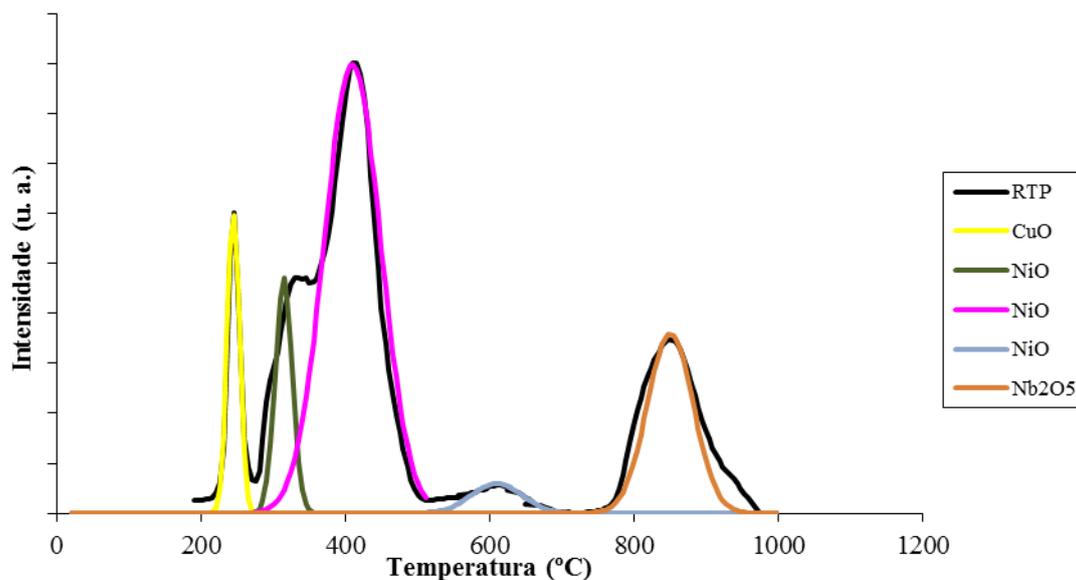


Figura 12 - RTP do catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni.

O aumento do teor mássico de cobre nos catalisadores 0,1Na₂O-5Cu não alterou a interação com o suporte conforme apresentado na figura 13. Para este catalisador a o pico de temperatura ocorreu à temperatura de 239 °C apresentando um teor de redução de 78%. O suporte apresentou redução parcial de 6% com pico máximo de redução à temperatura de 835 °C.

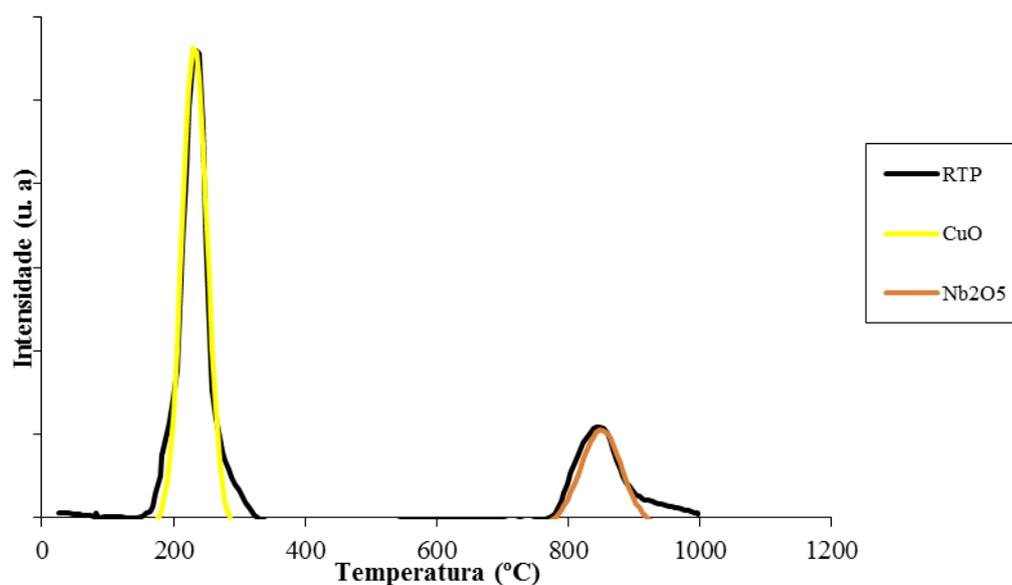


Figura 13 – RTP para o catalisador 0,1Na₂O-5Cu.

O aumento do teor de cobre no catalisador 0,1Na₂O-5Cu-5Ni proporcionou uma redução de 52,2% do cobre à temperatura máxima de 259 °C. Houve uma diminuição da temperatura máxima de redução do níquel com menor interação com o suporte para 384 °C conforme a figura 14. Carrero *et al* (2010), também verificaram em catalisadores bimetalicos (Cu e Ni) suportados em SiO₂ a diminuição da temperatura do pico de redução destes metais devido ao recobrimento das partículas bimetalicas da fase ativa por óxidos com menor interação com o suporte.

Devido à diminuição do tamanho das partículas metálicas propiciadas pela adição do dopante houve um aumento da interação do NiO com o suporte evidenciado pelo pico de redução a 624 °C. Fato também observado por Carrero *et al* (2010) ao aplicar MgO e CaO como dopantes de catalisadores bimetalicos compostos por níquel e cobre. A 828 °C houve a redução do suporte apresentando o comportamento normal com a redução parcial de 4,6%.

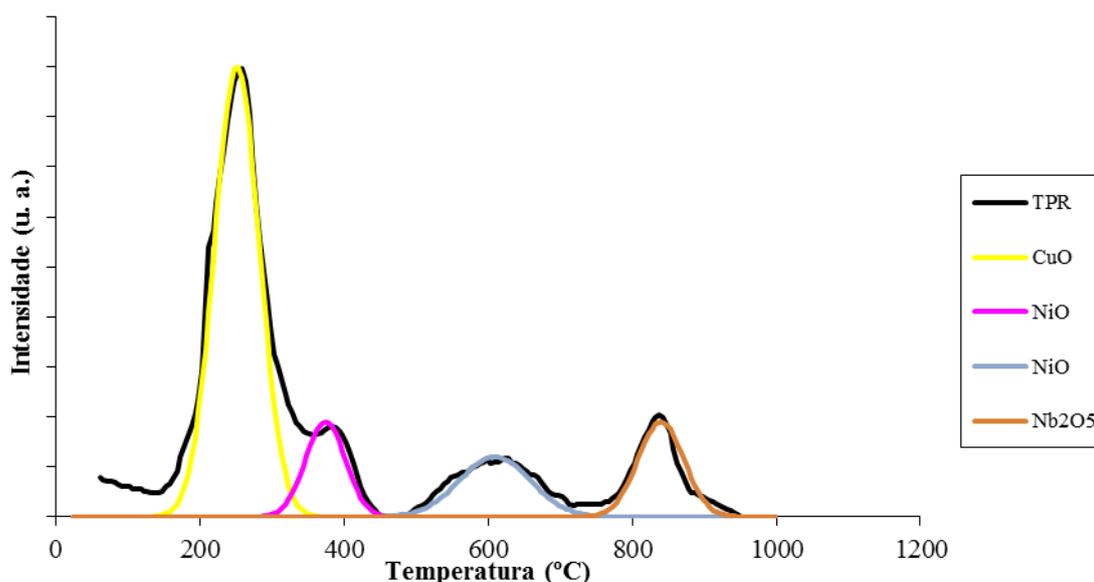


Figura 14- RTP para o catalisador 0,1Na₂O-5Cu-5Ni.

Casanovas *et al.* (2010) também verificaram a diminuição de temperatura de redução para catalisadores Co/ZnO posteriormente dopados com cobre indicando que o comportamento da redução pode não seguir uma transferência direta de elétrons para os metais com afinidade eletrônica, indicando a existência de efeitos complexos tais como a formação de ligas.

No caso do catalisador 1Cu-5Ni a ausência de dopante proporcionou uma diminuição do teor de cobre reduzido para 40% conforme figura 15. A fração reduzida de níquel foi de

45% indicando que a presença do dopante pode favorecer a dispersão da fase ativa metálica diminuindo o efeito de recobrimento permitindo uma melhor atividade dos catalisadores.

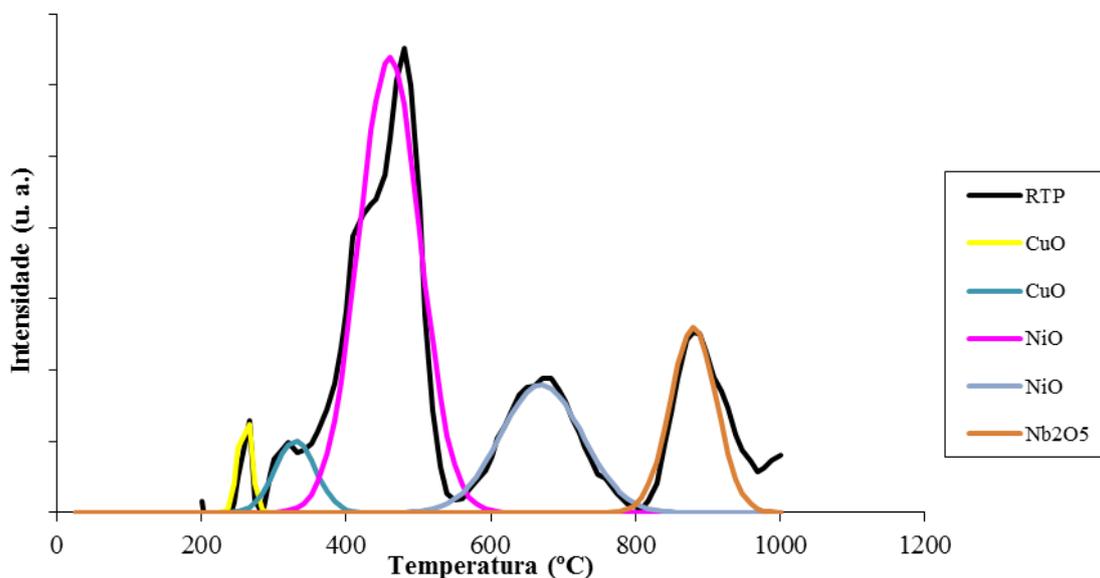


Figura 15- RTP para o catalisador 1Cu-5Ni.

4.1.4 Dessorção de Amônia à Temperatura Programada (DTP)

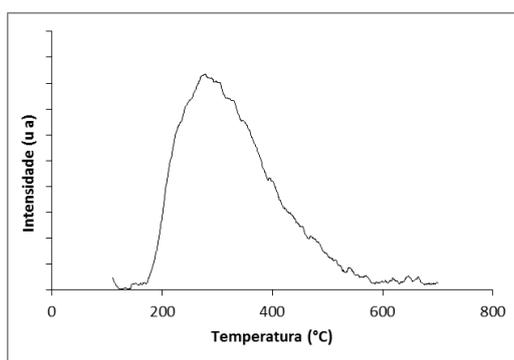
A tabela 10 apresenta a acidez dos catalisadores determinada por dessorção de amônia à temperatura programada. Para o suporte Nb_2O_5 a acidez inicial foi de $0,101 \text{ mmol NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$, com pico de dessorção máxima a 287 °C conforme apresentados na tabela 10 e com o perfil da dessorção apresentado na figura 16.

Por meio do perfil de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP) do suporte (figura 16) é possível verificar a presença de sítios ácidos fracos e moderados devido à faixa de dessorção entre 170 e 550 °C semelhante ao comportamento apresentado para o suporte submetido ao mesmo tratamento térmico por Furtado, 2009.

Tabela 10 - Acidez dos catalisadores determinada por dessorção de amônia.

Catalisadores	Acidez (mmol NH ₃ /g _{cat})
Nb ₂ O ₅	0,101
5Ni	0,099
0,1Na ₂ O-5Ni	0,150
0,1Na ₂ O-1Cu	0,116
0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni	0,045
0,1Na ₂ O-5Cu	0,110
0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni	0,040
0,1Na ₂ O	0,031
1Cu-5Ni	0,020

A adição do níquel propiciou uma pequena diminuição na temperatura máxima de dessorção de amônia para 266 °C e 253 °C nos catalisadores 5Ni e 0,1Na₂O-5Ni conforme apresentado na figura 17 a) e figura 17 b). No catalisador 0,1Na₂O-5Ni foi verificada a presença de mais um pico de dessorção entre 550 e 650 °C. Este relacionado à presença de sítios ácidos devido a interação dos óxidos da fase ativa com o suporte (Furtado, 2009).

**Figura 16** - DTP do suporte Nb₂O₅

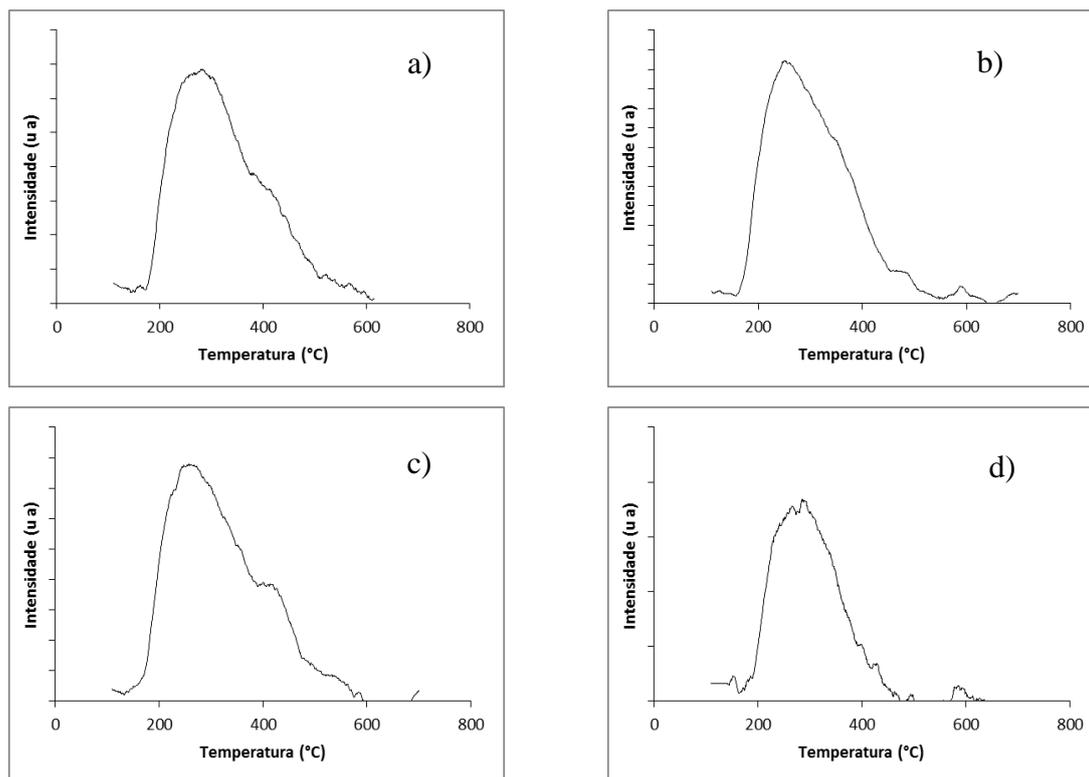


Figura 17 - DTP dos catalisadores a) 5Ni; b) 0,1Na₂O-5Ni; c) 0,1Na₂O-1Cu; d) 0,1Na₂O-1Cu-5Ni

O aumento do teor de cobre no catalisador 0,1Na₂O-5Cu não propiciou alterações significativas na acidez e no perfil de dessorção de amônia apresentado na figura 18 a). Já o aumento do teor de cobre no catalisador bimetalico (0,1Na₂O-5Cu-5Ni) não favoreceu uma intensa diminuição da acidez devido ao ombro formado no pico principal em temperaturas entre 420 e 580 °C devido à presença de óxidos mistos formados com elevada interação com o suporte conforme figura 18 b). A dição do dopante no suporte não modificou o perfil da dessorção de amônia, mas contribuiu para a diminuição da acidez do suporte conforme figura 18 c). Foi possível verificar que a presença de uma fase ativa bimetalica contribui para a diminuição da acidez para o catalisador 1Cu-5Ni que apresentou um comportamento semelhante ao obtido no catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni.

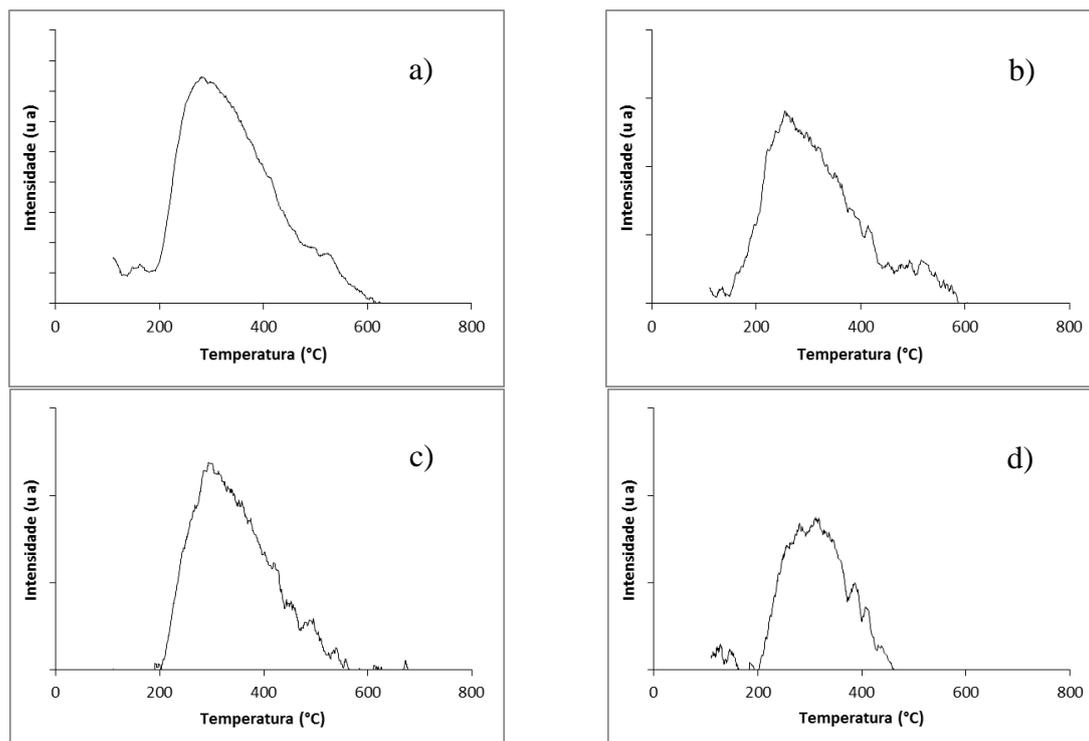


Figura 18 - DTP dos catalisadores a) $0,1\text{Na}_2\text{O}-5\text{Cu}$, b) $0,1\text{Na}_2\text{O}-5\text{Cu}-5\text{Ni}$, c) $0,1\text{Na}_2\text{O}$ e d) $1\text{Cu}-5\text{Ni}$

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Técnica aplicada para acompanhamento da textura e do tamanho das partículas de catalisador possibilitando a visualização da aglomeração de partículas. A figura 19 apresenta o suporte após calcinação indicando que o Nb_2O_5 não apresenta partículas em um tamanho único e não uniformes em agregados polidispersos e de tamanhos irregulares semelhante a micrografia apresentada por Bolzon (2007).

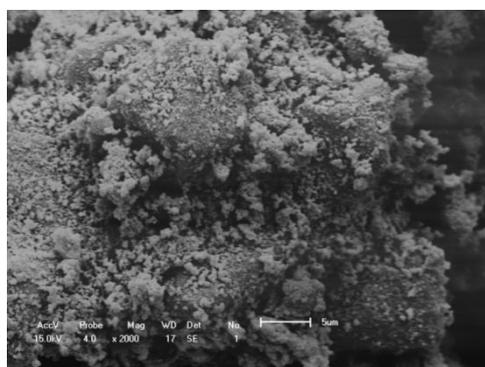


Figura 19 - Imagem do suporte puro obtida por MEV.

Comparando as imagens do suporte com os catalisadores por meio das figuras 19 e 20, não foi possível verificar alguma modificação superficial após a adição da fase ativa nos catalisadores indicando que a adição da fase ativa via impregnação seguida da calcinação não altera a característica do Nb_2O_5 puro ou o tamanho das partículas.

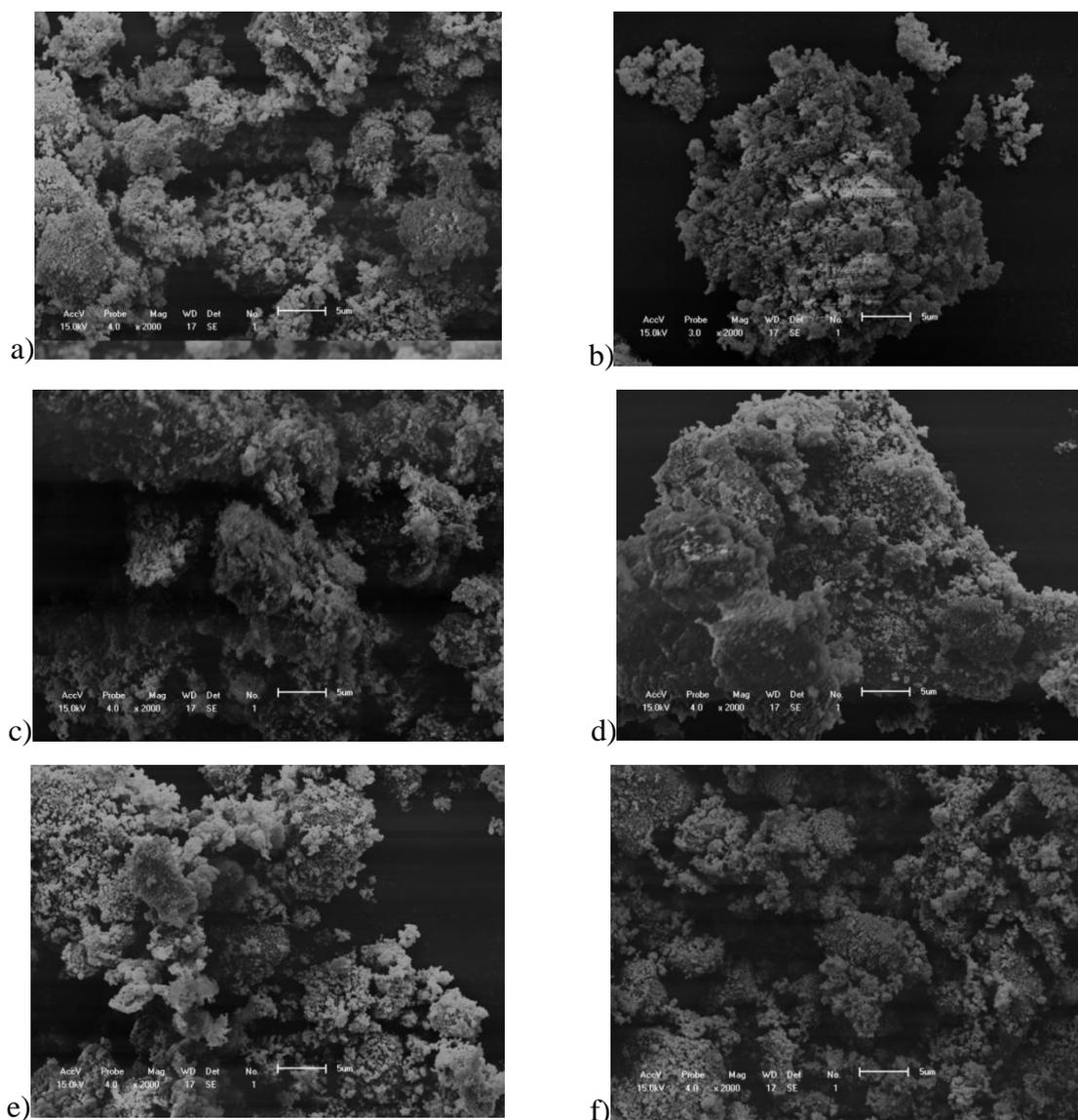


Figura 20 - Imagem obtida dos catalisadores após calcinação, a) 5Ni, b) 0,1Na₂O-5Ni, c) 0,1Na₂O-1Cu, d) 0,1Na₂O-1Cu- 5Ni, e) 0,1Na₂O-5Cu e f) 0,1Na₂O-5Cu-5Ni.

4.1.6 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios-X apresentada na figura 21 a) para o suporte, apontou a presença de pentóxido de nióbio cristalino na fase hexagonal (●) (PDF#28-0317) com os

principais picos de difração em $2\theta = 22,61, 28,59, 50,67$ e $56,14$, estrutura semelhante ao observado por Alonso, (2009) e Furtado, (2009). Devido ao estado amorfo do suporte e a capacidade de proporcionar uma elevada dispersão das partículas adicionadas na superfície o catalisador com dopante Na_2O (figura 21 b) não resultou em modificação dos picos característicos do difratograma do suporte puro, efeito reportado por Yan *et al.* (2014) em fotocatalisadores compostos por nanopartículas de Nb_2O_5 dispersas em TiO_2

Com a adição das fases ativas não houve modificação da estrutura inicial do suporte para os catalisadores permanecendo os picos característicos da fase hexagonal do suporte para os catalisadores 5Ni (figura 21 c) e 0,1 Na_2O -5Ni (figura 21 d). Nestes foi possível atribuir a presença da forma cúbica para o NiO (■) (PDF#47-1049) em $2\theta = 42,3, 46,2$ e $56,4$.

A adição de cobre ao suporte no catalisador 0,1 Na_2O -1Cu (figura 21 e) e nos catalisadores bimetálicos 0,1 Na_2O -1Cu-5Ni (figura 22 b), 0,1 Na_2O -5Cu (figura 22 c), 0,1 Na_2O -5Cu-5Ni (figura 22 d) e 1Cu-5Ni (figura 22 e) fez aparecer, além da fase CuO, a fase CuNb_2O_6 .

Nos catalisadores bimetálicos pode ter havido a sobreposição dos picos referentes às espécies de níquel e cobre com as linhas resultantes do difratograma característico do suporte Nb_2O_5 com arranjo hexagonal dificultando a identificação destes óxidos. Além disso, a presença de Na_2O como dopante pode promover um alargamento da base e uma diminuição na intensidade dos picos devido ao aumento da dispersão de cobre e níquel presentes na fase ativa dificultando ainda mais a identificação das espécies metálicas (CARRERO *et al.* 2010 e VIZCAÍNO *et al.* 2009).

O teor empregado da fase metálica de cobre e níquel compromete a identificação dos picos conforme reportado em trabalhos de Mariño *et al.* 2001, Vizcaíno *et al.* 2009 e Carrero *et al.* 2010.

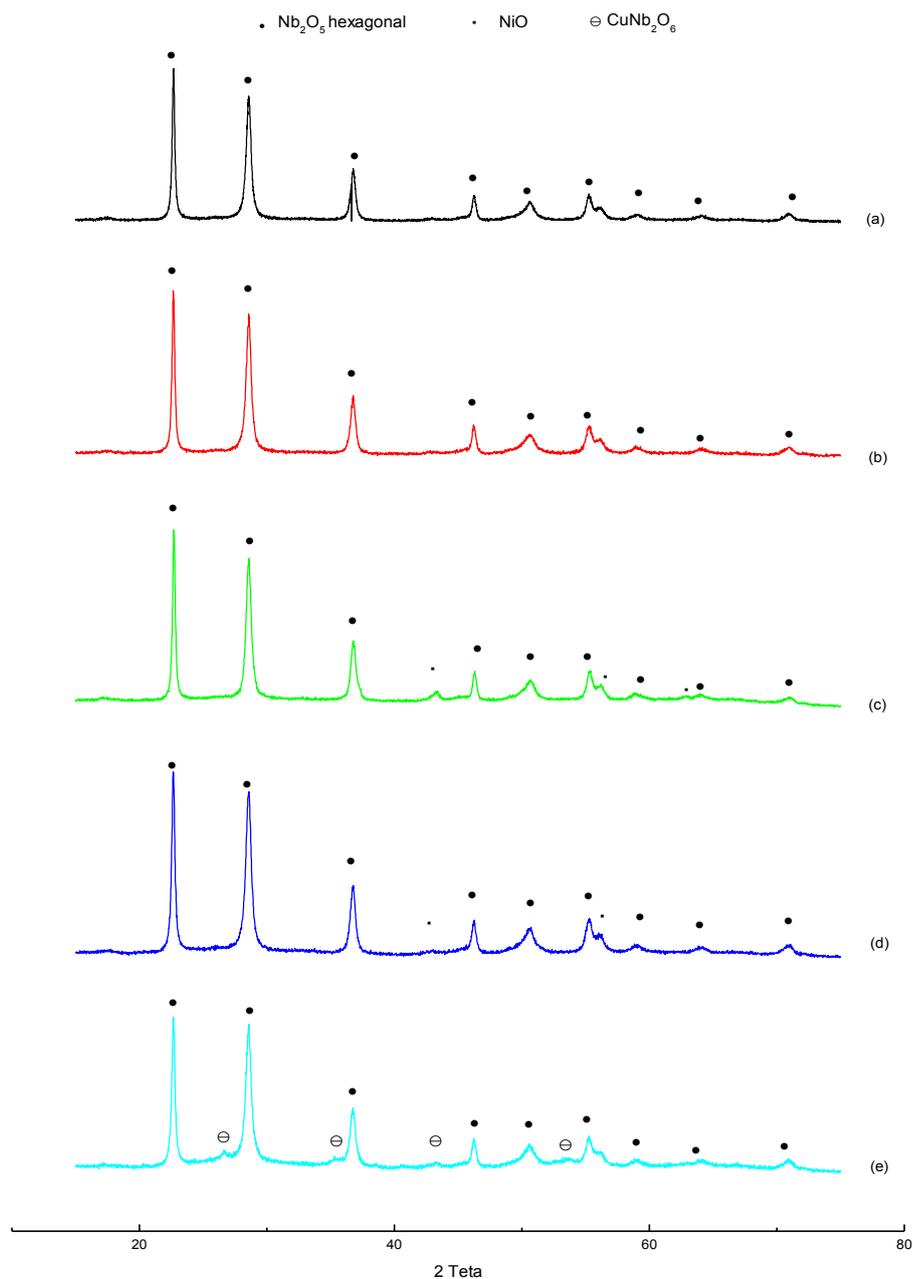


Figura 21- Difratoogramas (DRX): a) Nb_2O_5 ; b) $0,1\text{Na}_2\text{O}$, c) 5Ni , d) $0,1\text{Na}_2\text{O}-5\text{Ni}$, e) $0,1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}$.

Em alguns catalisadores bimetálicos apresentados na figura 22 é possível observar a ausência de alguns picos relacionados ao CuO . Isto pode acontecer pela presença de óxidos mistos de Níquel e Cobre nos quais o Cu substitui parcialmente o Ni na rede cristalina sem apresentar mudanças significativas na estrutura (IZADI *et al.* 2014). Este fato pode estar ligado à ao deslocamento da temperatura máxima de redução nas análises de RTP dos catalisadores bimetálicos.

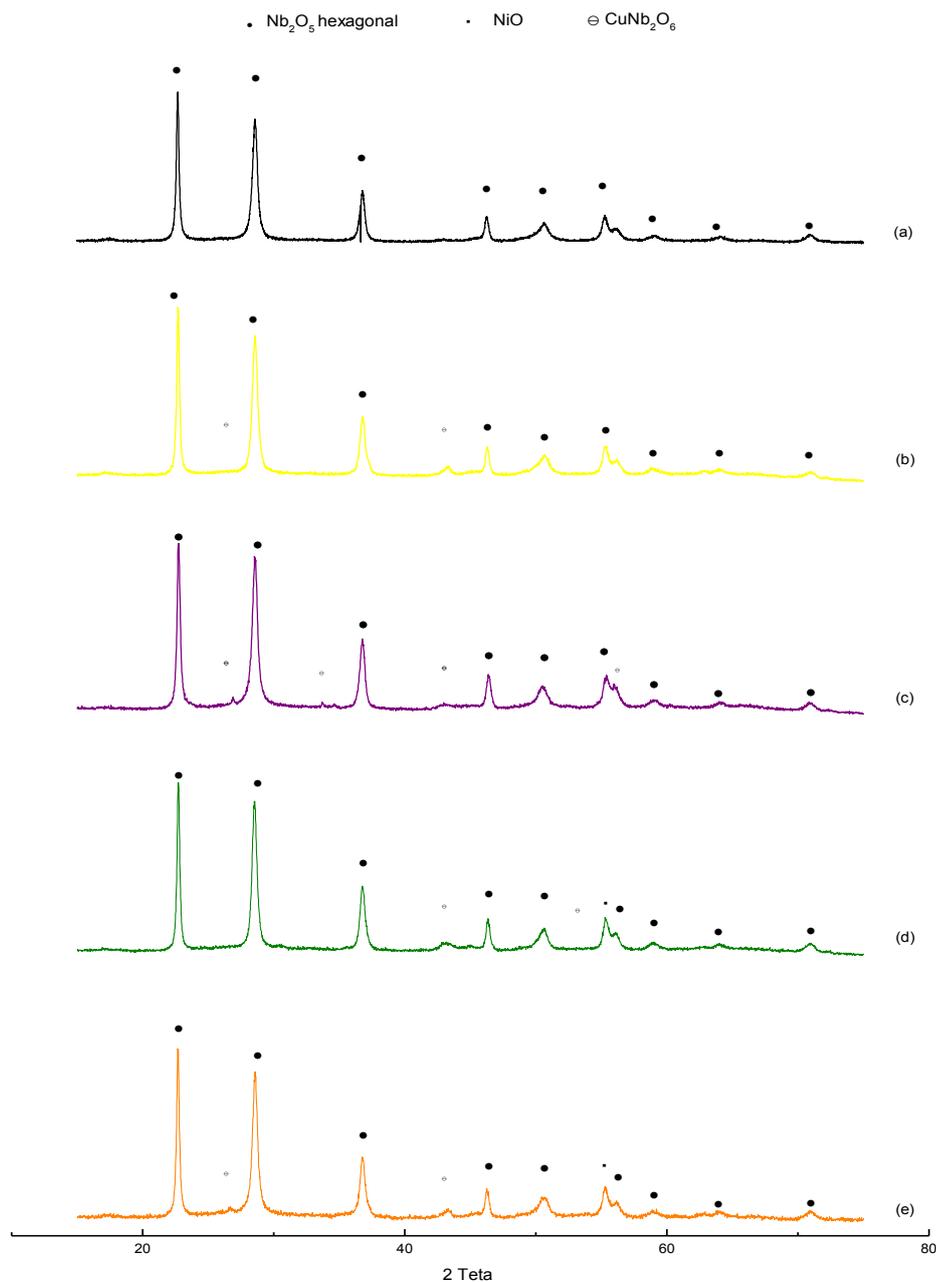


Figura 22 - Difratoograma dos materiais (DRX): a) Nb_2O_5 ; b) $0,1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}-5\text{Ni}$, c) $0,1\text{Na}_2\text{O}-5\text{Cu}$; d) $0,1\text{Na}_2\text{O}-5\text{Cu}-5\text{Ni}$; e) $1\text{Cu}-5\text{Ni}$

4.2 Avaliação dos catalisadores na reforma de etanol com vapor d'água

Os testes reacionais foram realizados para avaliar a influência da fase ativa sobre o rendimento dos produtos formados. As reações foram realizadas a temperatura de 450°C e com razão molar de alimentação (água:etanol) = 10. A massa de catalisador usada foi de 2,5 g, resultando em $\text{VHSV} = 50 \text{ dm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

4.2.1 Suporte Nb_2O_5

Para avaliar a influência da composição da fase bem como a adição de dopante na seletividade aos produtos, conversão e desativação dos catalisadores foi realizado o teste catalítico aplicando o suporte puro (Nb_2O_5). Embora a conversão média do etanol no teste tenha sido de 34,6% houve uma elevada desativação de 22%. A seletividade aos produtos é apresentada na figura 23.

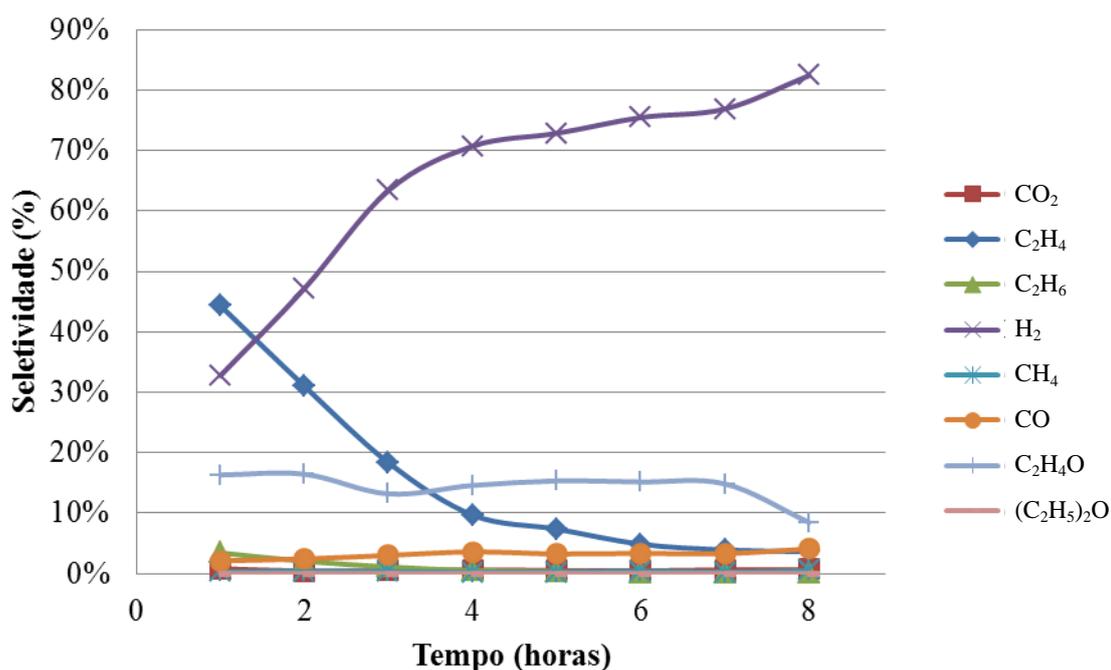


Figura 23 - Seletividade aos produtos obtidos com o suporte Nb_2O_5 .

Nas primeiras horas do teste foi verificado a formação de eteno via desidratação do etanol conforme equação (13) devido à presença dos sítios ácidos presentes na superfície do material conforme relatado por NOWAK e ZIOLEK (1999), que permanecem, mesmo após a calcinação a 500 °C. A decomposição do eteno contribui para a formação de hidrogênio e para a formação de carbono que envenena o catalisador proporcionando a desativação apresentada.



A etapa de adsorção do etanol na superfície do catalisador seguida da desidrogenação resultando no acetaldeído, um intermediário da reação de reforma (equação 9) não é

afetada pela desativação do catalisador no decorrer do teste indicando a viabilidade do emprego do Nb_2O_5 como suporte dos catalisadores sintetizados.



4.2.2 Catalisador 0,1Na₂O

Com a adição do dopante ao suporte foi possível verificar uma diminuição da seletividade à formação de eteno no início do teste conforme gráfico de seletividade aos produtos apresentada na figura 24. Com uma conversão média de 45,8% a adição do dopante ao suporte contribuiu para uma melhora na desativação média de 13% propiciada pela diminuição da decomposição do eteno.

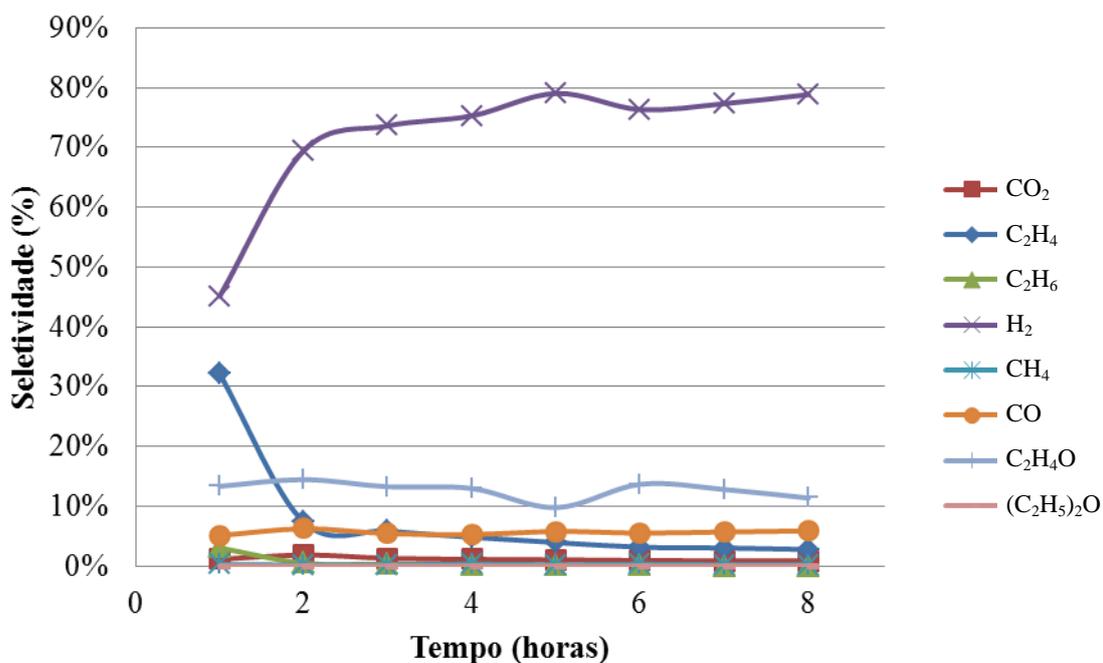


Figura 24 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O

A adição do dopante contribuiu para a diminuição da formação de eteno e não alterou significativamente a tendência do suporte por promover a desidrogenação resultando em uma produção constante de acetaldeído (09).



4.2.3 Catalisador 5Ni

O catalisador 5Ni apresentou uma conversão média de 60,1% e uma desativação média de 27,6%. A figura 25 apresenta a seletividade dos produtos no decorrer da reação.

Pela baixa quantidade de acetaldeído nos produtos, pode-se inferir que a maior parte deste é decomposto parcialmente nas reações posteriores.

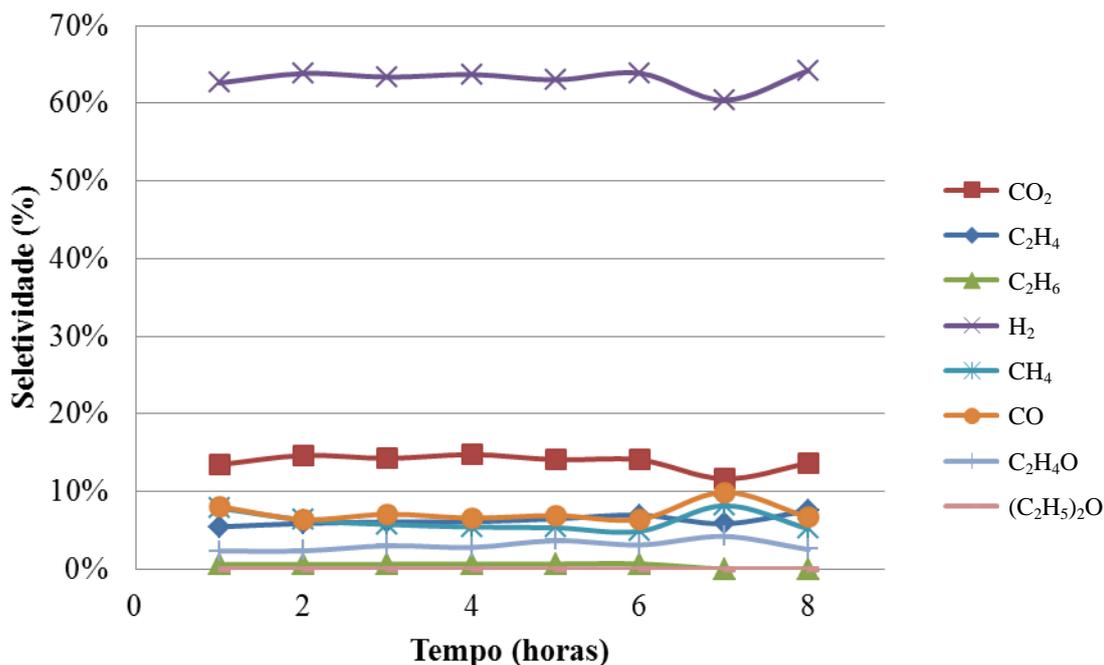


Figura 25 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 5Ni.

Devido à presença de acetaldeído nos produtos é possível verificar que o catalisador favorece a conversão de parte do etanol em acetaldeído via desidrogenação do etanol conforme equação (09) seguida de reação de decomposição do acetaldeído (12).



Deste modo a maior parte do hidrogênio é proveniente da reação de reforma completa apresentada pela equação (07) justificando a seletividade encontrada para o CO₂.



O eteno presente nos produtos indica que uma pequena parte do etanol é consumido na produção de eteno devido a reação (13). A presença de eteno que culmina na formação de coque também foi verificada por Elias et *al.* (2013) quando utilizado o catalisador 5Ni suportado em γ -Al₂O₃ na reforma do etanol a 500 °C (razão molar de alimentação R = 3). Outro resultado semelhante relatado é a formação CH₄ e CO indicando que o níquel favorece a decomposição do acetaldeído por meio da ruptura da ligação C-C.

Além destas reações envolvidas na conversão do etanol outras reações podem interferir na seletividade dos subprodutos. Neste caso a reação reversa de deslocamento gás-água combinada a reação de reforma incompleta do metano podem proporcionar pequenas variações entre as concentrações de metano e CO na saída do reator.

4.2.4 Catalisador 0,1Na₂O-5Ni.

O catalisador 0,1Na₂O-5Ni apresentou uma elevada produção inicial de eteno que permaneceu estável após 3 h de reação (em torno de 12%) conforme apresentado na figura 26. Este resultado está de acordo com sua acidez, determinada por RTP, a maior entre todas as analisadas. Há também o aumento gradativo da formação de acetaldeído sem alterar proporcionalmente a seletividade do CO e do metano.

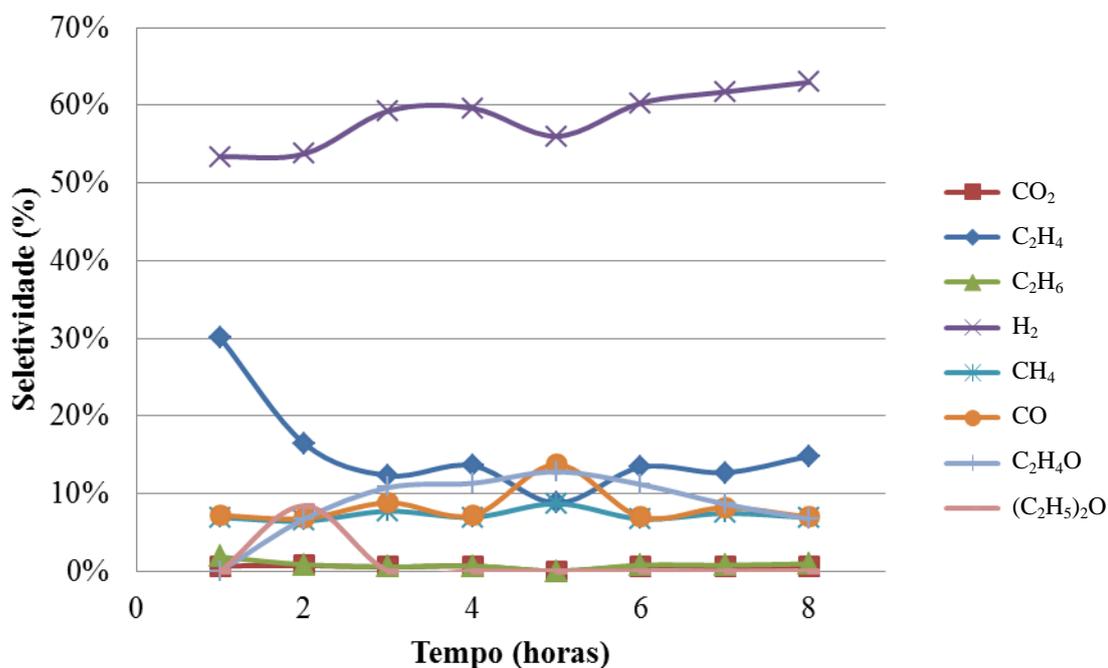


Figura 26 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O-5Ni.

Apresentando uma conversão média de 38,3% e uma desativação média de 36% é possível admitir uma parte do hidrogênio é oriunda da decomposição do etanol. Deste modo nas primeiras 3 h há a maior conversão do etanol devido à produção de eteno (equação 13) enquanto a decomposição do etanol (08) propicia uma seletividade constante de CO e metano nos produtos. A formação de eteno favorecida pela presença de sítios ácidos na superfície do catalisador mesmo com a adição do dopante pode ser resultado da pouca interação do metal com a fase ativa observada no RTP deste catalisador, originada provavelmente pela presença do dopante (ELIAS *et al.* 2013).



A desidrogenação do etanol também contribui na produção de hidrogênio bem como a reação reversa de deslocamento gás-água em conjunto com a reforma incompleta do metano, que propiciam a variação na seletividade do hidrogênio e dos subprodutos (CO e metano). Para diminuir a produção de eteno e aumentar a seletividade do hidrogênio há o interesse em combinar um segundo metal a fase ativa. No entanto nota-se que não houve produção de CO₂ indicando que a reforma não se completou. Devido aos resultados anteriores de Rizzo-Domingues (2007), Furtado (2009) e Gaioto *et al.* (2010) houve o interesse em verificar o comportamento do cobre nos catalisadores de reforma suportados em Nb₂O₅.

4.2.5 Catalisador 0,1Na₂O-1Cu.

Embora apresente uma conversão média apresentada de 30% o catalisador 0,1Na₂O-1Cu apresentou uma elevada desativação média (63%). De acordo com a distribuição dos produtos apresentada na figura 27 este catalisador favorece as reações envolvidas na desidrogenação e de desidratação. A melhor produção de CO₂ evidencia a necessidade em acrescentar cobre para que a reação de reforma se complete.

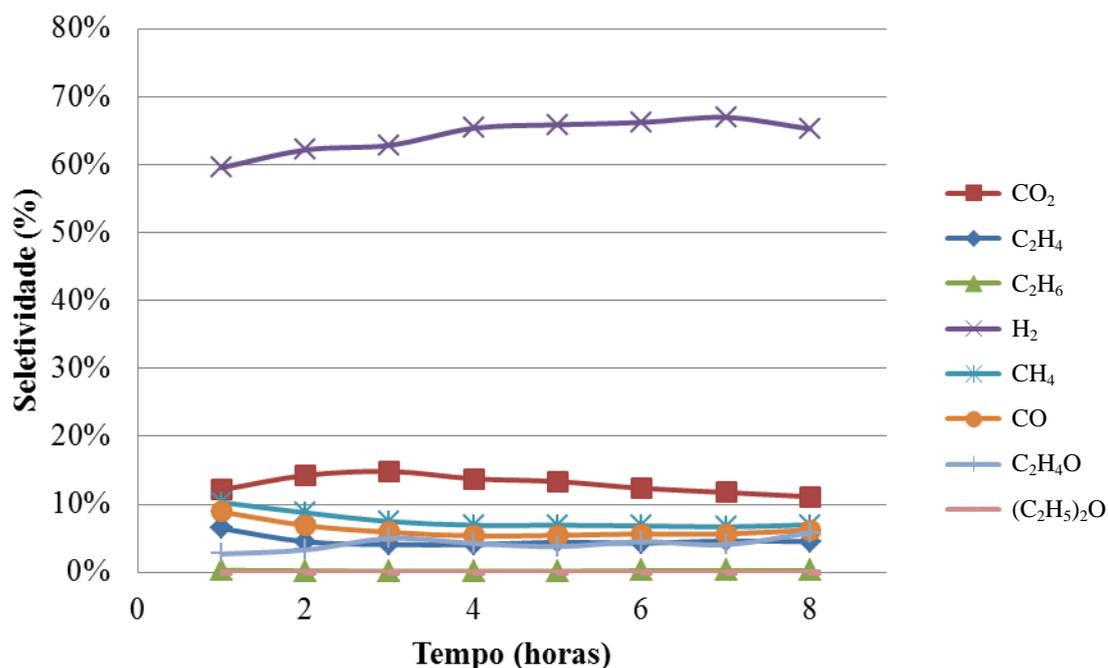


Figura 27 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O-1Cu

A presença de metano e CO nos produtos indicam que o acetaldeído formado na desidrogenação pode ser decomposto. Deste modo as reações (09) e (12) também são promovidas por este componente da fase ativa.



4.2.6 Catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni.

O catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni apresentou os melhores resultados da série de testes com conversão média de 86,1% e desativação média de 8,8%. O aumento da conversão e a composição da fase ativa favoreceram o aumento da seletividade do metano, CO e CO₂ conforme apresentado na figura 28. Após a quinta hora, a produção de CO₂ se estabilizou um patamar de 20%, comprovando que a combinação de cobre e níquel, associado a dopagem de sítios ácidos aumenta a conversão, favorecendo a reforma completa. Além disso o catalisador apresentou elevada atividade com pouca desativação.

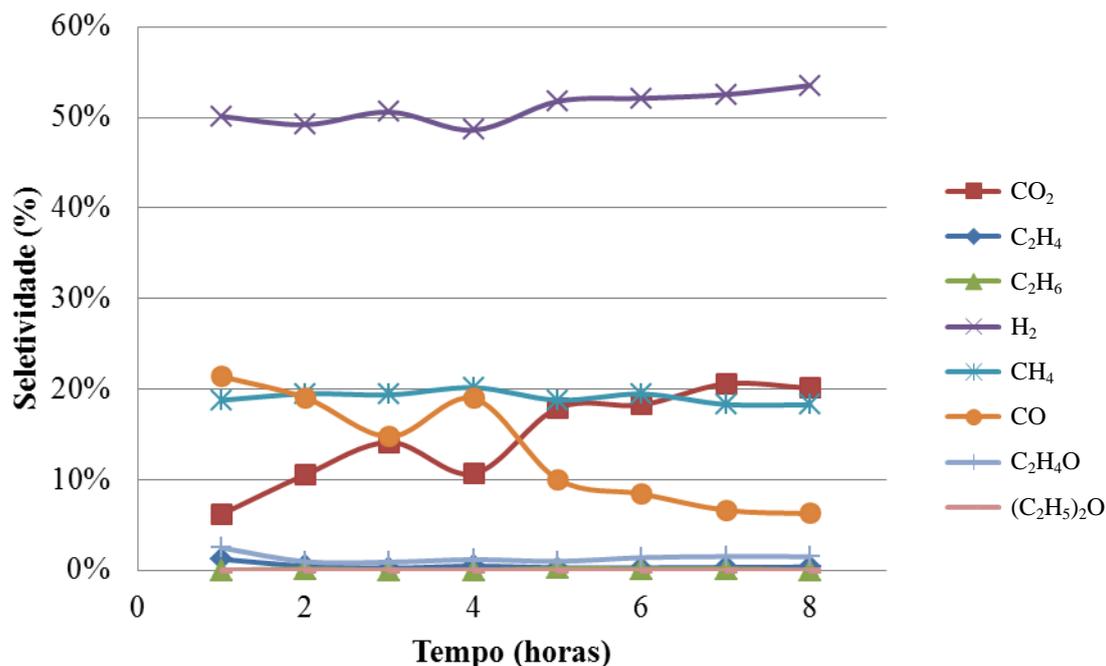


Figura 28 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni.

A presença da fase bi-metálica no catalisador proporcionou diminuição na seletividade do hidrogênio e reduziu mais ainda a seletividade do eteno. Para a seletividade constante para o metano é possível que o catalisador favoreça a reação de decomposição direta do etanol ou via a grande produção de acetaldeído que rapidamente é decomposto em CO e metano por meio das reações (09), (12) e (08).



Outro fato observado é a modificação da seletividade entre o CO e o CO₂ no decorrer da reação. De acordo com a figura 28 a seletividade do CO é semelhante à seletividade do metano nas primeiras 2 h de reação, após este período há uma diminuição contínua na presença do CO nos produtos da reação. A diminuição da seletividade do CO é proporcional ao aumento da seletividade do CO₂.

Nestas condições é possível que a reação de deslocamento gás-água contribua para esta inversão de seletividade entre o CO e o CO₂ visto que a seletividade dos demais produtos da reação não é alterada. Este efeito também é relatado por Padilla *et al.* (2009) durante as primeiras horas da reforma do etanol promovida com NiZr à 700 °C.

4.2.7 Catalisador 0,1Na₂O-5Cu.

Neste catalisador fica evidente a formação de grande quantidade de acetaldeído via desidrogenação. A conversão média foi de 26,4% e desativação média de 57,3% e a seletividade dos produtos no decorrer do experimento é apresentada na figura 29.

O aumento do teor mássico de cobre no catalisador favoreceu a formação de acetaldeído via desidrogenação (18) de maneira constante no decorrer da reação. A desidrogenação é promovida nos sítios ativos de cobre conforme mecanismo de reação proposto por Mariño *et al.* (2004). Compostos de cobre com forte interação com o suporte semelhantes ao CuNb₂O₆ determinados nas análises de DRX deste catalisador também promovem desidrogenação do etanol (GUARIDO *et al.* 2009).

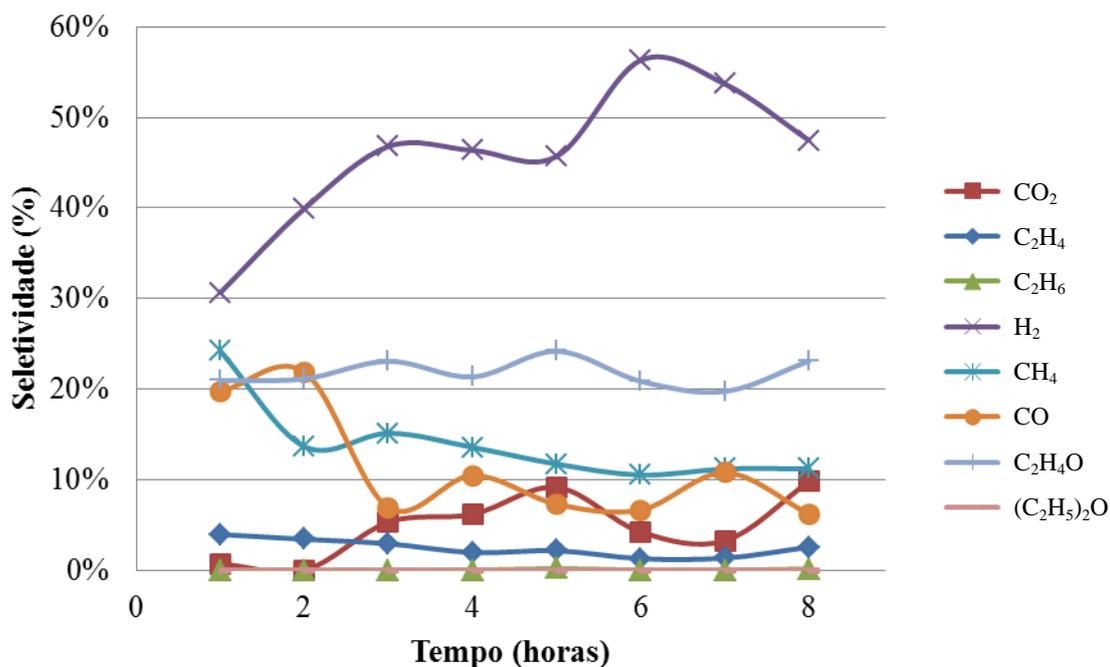


Figura 29 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O-5Cu.

Neste caso é possível admitir que a desidrogenação do etanol (09) seguida da decomposição do acetaldeído (12) estejam combinadas resultando na decomposição do etanol como equação global (08). Deste modo é possível admitir que a formação/decomposição do acetaldeído é uma etapa que determina a velocidade global da reação.





4.2.8 Catalisador 0,1Na₂O-5Cu-5Ni.

A conversão média obtida para o catalisador 0,1Na₂O-5Cu-5Ni foi de 35,6% e a desativação média foi de 42,4%. Conforme apresentado na figura 30, a seletividade dos produtos não foi estável ao longo do teste.

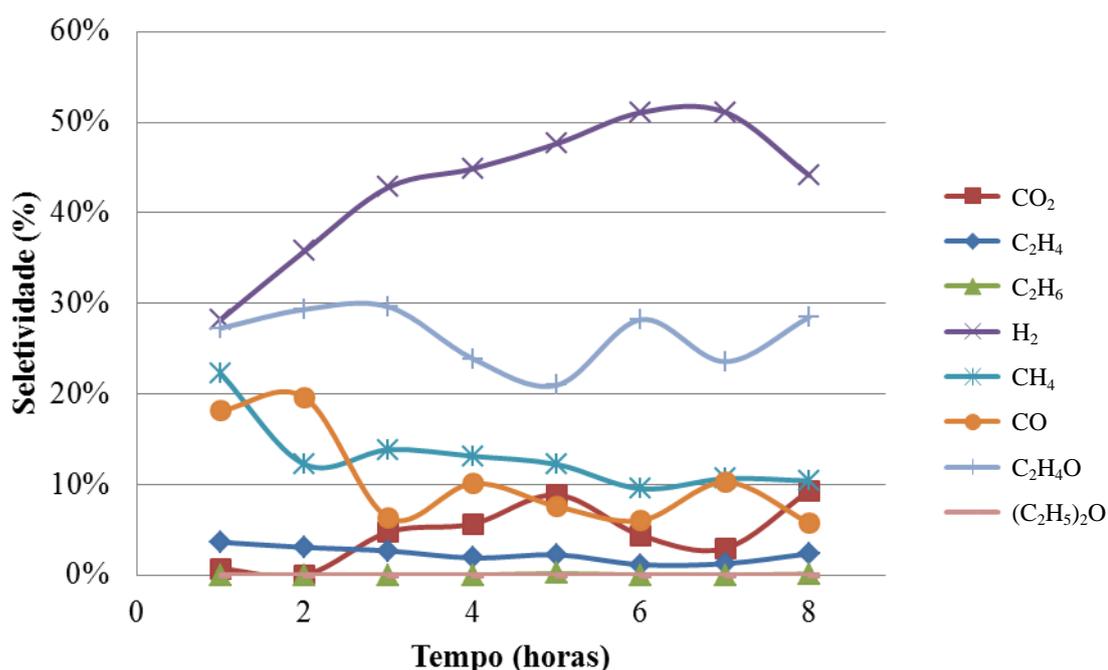
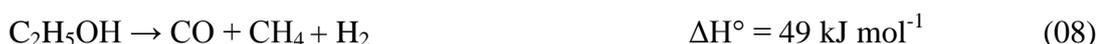


Figura 30 - Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 0,1Na₂O-5Cu-5Ni.

Neste caso, as principais reações associadas são as equações (09) (20) e (08).



4.2.9 Catalisador 1Cu-5Ni

A conversão média obtida para o catalisador 1Cu-5Ni foi de 65,1% e a desativação média foi de 13,9% conforme apresentado na figura 31. Mesmo sem o dopante a fase ativa bimetalica propiciou uma elevada conversão do etanol reduzindo a desidratação que

culmina na formação de eteno e coque. Esse resultado mostra que a relação ideal entre cobre e níquel é de 1:5. O catalisador é estável e a distribuição de produtos permanece constante durante o experimento, com boa produção de CO₂.

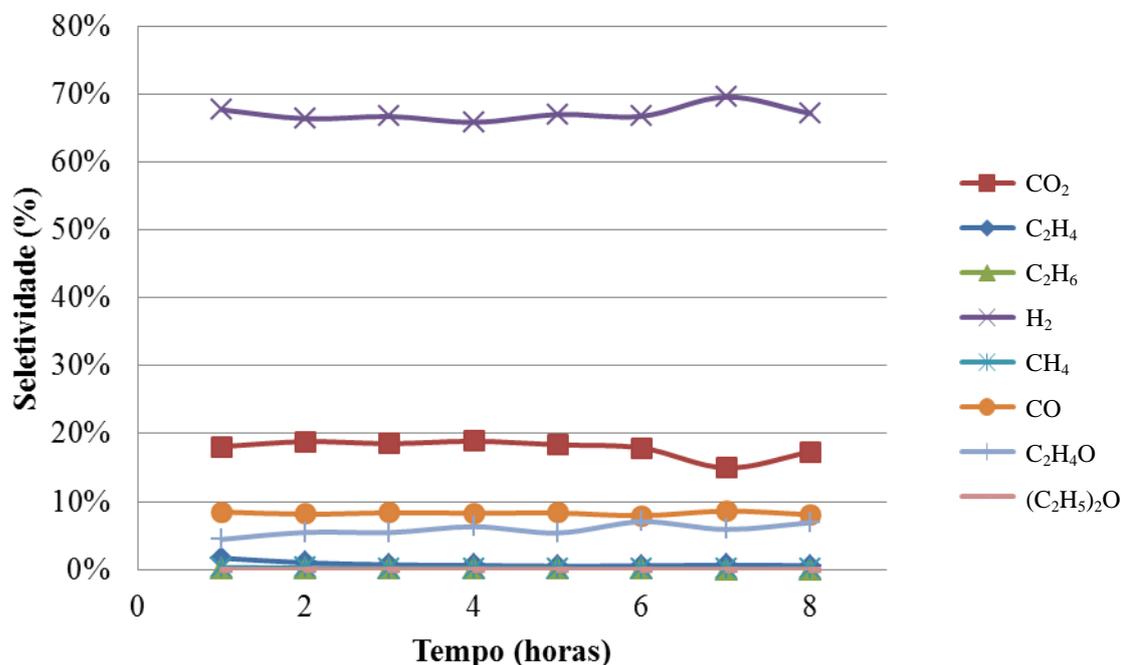
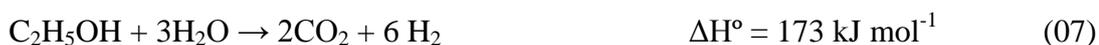


Figura 31 – Seletividade aos produtos obtidos com o catalisador 1Cu-5Ni

Assim, devido à presença de CO₂ nos produtos do reator é possível assumir que a reação de reforma completa do etanol (07) é responsável pela maior produção de hidrogênio. A presença do cobre o do níquel na fase ativa favorece a reação de decomposição do etanol (08) e diminui a seletividade aos produtos da desidrogenação e desidratação. Deste modo a produção de hidrogênio segue as reações semelhantes as reportados por Casanovas *et al.* (2010) para a reforma do etanol em micro reator em temperatura entre 400 e 500 °C e com razão molar de alimentação R = 6.



4.2.10 Comparação entre os resultados e seleção do catalisador para as próximas etapas

O preparo dos catalisadores com diferentes teores metálicos contribuiu para determinar as prováveis reações envolvidas na reforma do etanol sob as condições estudadas.

A tabela 11 apresenta os valores médios da conversão, desativação e seletividade dos produtos obtidos para os catalisadores avaliados.

Tabela 11 - Conversão, desativação e seletividade média dos catalisadores.

Catalisador	Conversão média (%)	Desativação média (%)	Seletividade média (%)							
			CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄ O	(C ₂ H ₅) ₂ O
Nb ₂ O ₅	34,6	22	0,58	15,40	1	65,23	0,34	3,16	14,31	0
0,1Na ₂ O	45,8	15,8	1,14	7,88	0,54	71,87	0,25	5,62	12,71	0
5Ni	60,1	27,6	12,18	6,40	0,47	64,42	6,21	7,37	2,99	0
0,1Na ₂ O-5Ni	38,3	36,0	0,56	15,25	0,79	58,39	7,22	8,22	8,52	1,05
0,1Na ₂ O-1Cu	30,0	63,2	12,95	4,61	0,21	64,30	7,61	6,24	4,18	0
0,1Na ₂ O-1Cu-5Ni	86,1	8,8	14,80	0,44	0,08	51,05	19,07	13,17	1,38	0
0,1Na ₂ O-5Cu	26,4	57,3	5,03	2,57	0,04	47,53	14,44	12,03	18,61	0
0,1Na ₂ O-5Cu-5Ni	35,6	42,4	4,58	2,28	0,04	43,21	13,03	10,47	26,42	0
1Cu-5Ni	65,1	13,9	17,87	0,78	0,07	67,14	0,17	8,28	5,86	0

Por apresentar maior conversão e menor desativação média durante o decorrer do teste e por apresentar boa produção de H₂ e CO₂, cuja proporção está bem próximo da estequiométrica da reação global de reforma, o catalisador selecionado foi o 0,1Na₂O-1Cu-5Ni. Neste catalisador houve uma sinergia entre o favorecimento da desidrogenação do etanol e do favorecimento da quebra das ligações C-C proporcionada pela fase ativa bimetalica seguindo o mecanismo proposto por Vizcaíno *et al* (2007) e de acordo com as investigações de Palma *et al* (2013) para a reforma do etanol aplicando catalisador de níquel e platina a 370 °C, para a reação de reforma do etanol. Deste modo houve um equilíbrio entre a formação do acetaldeído e posteriormente sua transformação em CO, metano e CO₂ conforme a distribuição da seletividade média dos produtos apresentadas na tabela 11.

O aumento do teor de cobre nos catalisadores 0,1Na₂O-5Cu e 0,1Na₂O-1Cu-5Ni favorece a desidrogenação resultando em acetaldeído que é decomposto em metano e CO. Entretanto a menor conversão obtida nestes catalisadores e a menor seletividade do CO₂

sugere que o aumento do teor de cobre no catalisador diminui a formação de hidrogênio por meio da reação de reforma completa e da reação de deslocamento gás-água.

Embora tenha havido uma diminuição da acidez determinada pela DTP de NH_3 e apresentada na tabela 10 a fase ativa pode ser considerada a maior responsável pela supressão da formação de etileno. Além da diminuição da acidez a relação mássica empregada dos metais e do dopante propiciou uma forte interação com o suporte conforme análises de RTP.

O catalisador 0,1 Na_2O -1Cu-5Ni apresentou elevada conversão do etanol e também uma grande formação de subprodutos ocasionando a diminuição da seletividade do hidrogênio na saída do reator. Para aumentar a razão entre o hidrogênio produzido e o etanol consumido, pequenas alterações na temperatura reacional e na razão de alimentação estudadas poderão ser verificadas na segunda etapa do trabalho.

Outra forma de melhorar a eficiência do processo é propiciar a reforma do metano presente na saída do reator de reforma aplicando um catalisador específico. Solução que poderá ser desenvolvida em trabalhos futuros.

Embora tenha apresentado conversão média de 65,1% o catalisador 1Cu-5Ni apresentou uma seletividade estável da produção de hidrogênio no decorrer do teste indicando o potencial para avaliar as condições reacionais variando a temperatura reacional e a concentração de etanol na mistura alimentada. Outra característica apresentada é a menor seletividade a metano indicando que a fase ativa não favorece a transformação do acetaldeído, favorecendo a decomposição e reforma completa do etanol. O aumento da seletividade do eteno pode resultar no aumento da formação de coque no catalisador e resulta em uma diminuição da conversão do etanol, fato constatado por Trane-Restrunp *et al.* (2013) que comparou a aplicação de potássio e CeO_2 como dopantes em catalisadores de níquel suportados em MgAl_2O_4 .

4.3 Avaliação das condições reacionais para o catalisador 0,1 Na_2O -1Cu-5Ni

Devido à maior conversão média do etanol e menor desativação o catalisador 0,1 Na_2O -1Cu-5Ni foi submetido a novos experimentos para verificar a influência da temperatura de reação e concentração da alimentação.

Para verificar possíveis alterações na conversão e seletividade dos produtos os experimentos foram promovidos nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C. Esta faixa de temperatura foi escolhida visando proporcionar elevada conversão do etanol, maior seletividade a produção de hidrogênio e diminuir a formação de coque conforme estudos termodinâmicos apresentados anteriormente.

Os testes foram efetuados mantendo constantes a massa de catalisador (2,5 g) e a razão entre vazão volumétrica por massa de catalisador ($VHSV = 50 \text{ dm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Houve variação na fração molar de alimentação de etanol de 0,05 a 0,2 nos testes executados nas temperaturas apresentadas.

A conversão e seletividade dos produtos foram determinadas conforme apresentado nas equações 52 e 53.

4.3.1 Influência da Temperatura e da fração molar de alimentação de etanol

A figura 32 apresenta os valores obtidos da conversão do etanol para cada temperatura e condição de alimentação. O aumento de temperatura proporcionou um aumento da conversão do etanol em todas as frações molares de alimentação.

Observa-se que a composição ótima de alimentação nos experimentos corresponde à fração molar de alimentação de etanol igual a 0,1. Nota-se também que em valores abaixo de 0,1 é possível obter elevadas conversões. Por ser uma concentração semelhante à do etanol no vinho obtido na fermentação da sacarose há um aumento do interesse no desenvolvimento deste processo por diminuir o gasto energético envolvendo a destilação. A fração molar ótima alcançada nesses experimentos se aproxima em muito a razão molar etanol: água igual a 10 utilizada na primeira fase desse trabalho. Isto indica que os experimentos anteriores foram realizados com a alimentação na proporção ideal.

Embora a maior conversão do etanol tenha sido obtida com a fração molar de alimentação de etanol de 0,1, é possível verificar que o aumento de temperatura de 450 para 480 °C não promove um aumento significativo na conversão como nas demais frações de alimentação utilizadas. Segundo estudo termodinâmico de Song *et al.* (2007), nesta faixa de temperatura (e razão de alimentação) as restrições cinéticas deixariam de controlar o mecanismo de reforma para que o comportamento do sistema comece a ser regulado pelas restrições termodinâmicas na produção do hidrogênio.

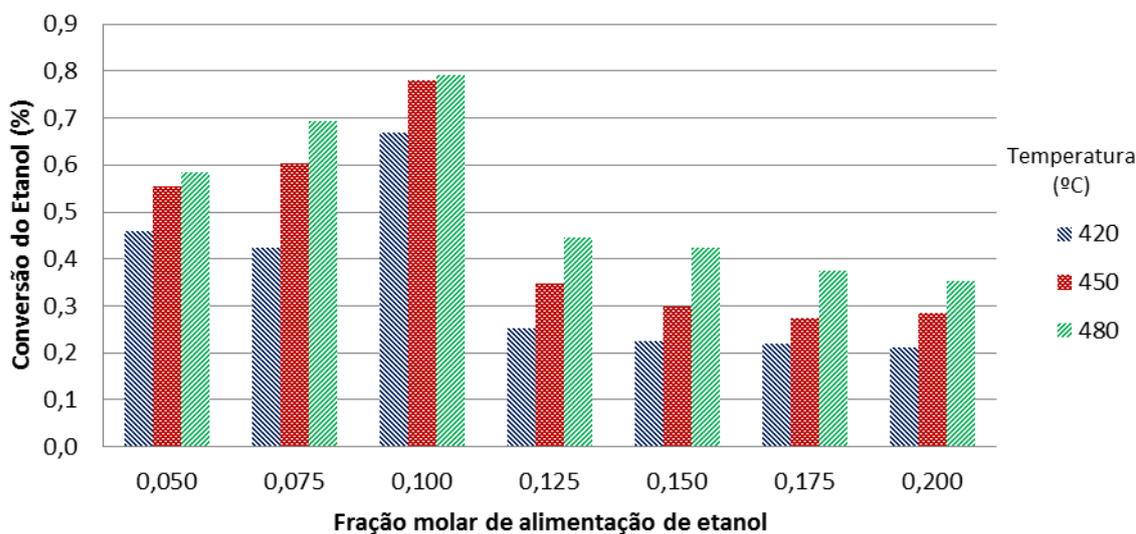


Figura 32 - Conversão do etanol em função das Frações Molares de Alimentação de Etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

A reforma do etanol ocorre por meio da formação do intermediário (acetaldeído) e demais reações subsequentes que aumentam a produção do hidrogênio (VIZCAÍNO *et al.* 2007 e CARRERO *et al.* 2007). Devido à baixa acidez do catalisador e composição da fase ativa bi metálica o catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni promove a conversão do etanol por meio das reações de desidrogenação (09) e decomposição (08) (FURTADO, 2009 e Vicente *et al.* 2014).



Conforme apresentado na figura 33, a seletividade à produção de hidrogênio é maior na fração molar de alimentação de etanol de 0,05 e diminui com o aumento da concentração de etanol na mistura alimentada no reator e pelo aumento da formação de CO. Este fato indica a relação entre a concentração da água na alimentação e a conversão do etanol nas reações promovidas com este catalisador nas temperaturas de 420 a 450 °C.

A variação fração molar de alimentação de etanol praticamente não alterou a formação de acetaldeído por desidrogenação bem como a decomposição, evidenciada pela seletividade constante de metano nos produtos.

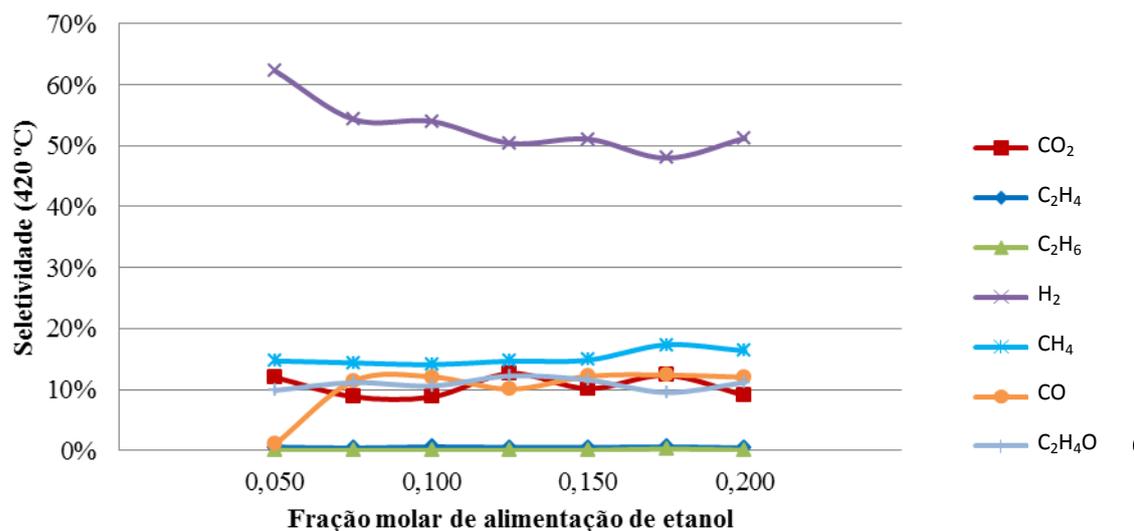


Figura 33 - Seletividade dos produtos a temperatura de 420 °C

A seletividade dos produtos obtidos nas reações promovidas a 450 °C é apresentada na figura 34. Embora o aumento da temperatura não tenha alterado significativamente a seletividade ao hidrogênio é possível verificar uma diminuição da seletividade do acetaldeído. Como a seletividade do metano tenha permanecido constante em todas as condições de temperatura é possível que o aumento de temperatura tenha favorecido a reação de reforma completa do etanol alimentado e a reação de deslocamento gás-água.

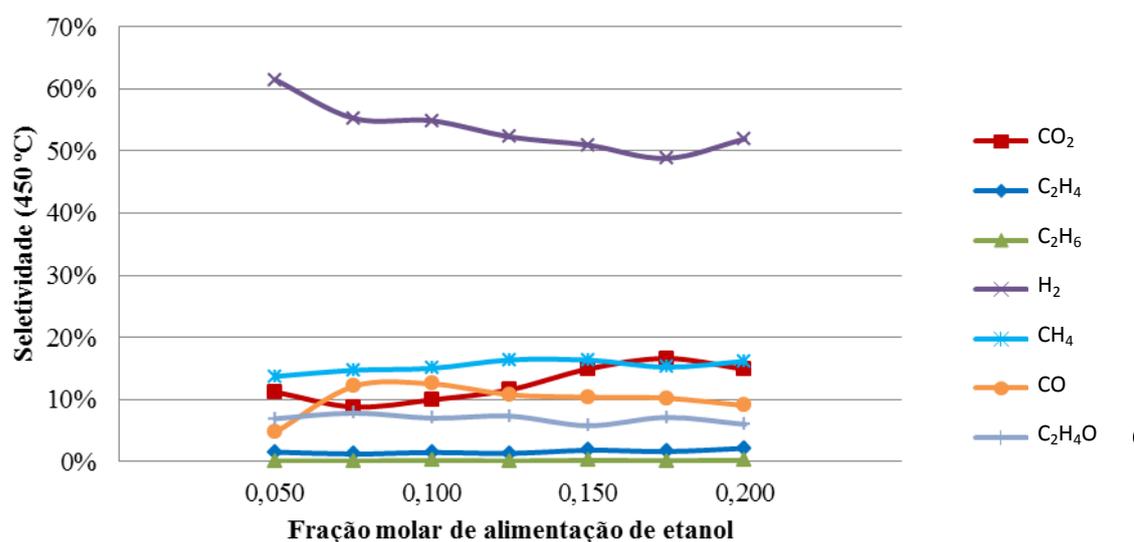


Figura 34 - Seletividade dos produtos a temperatura de 450 °C

Por meio da figura 35 que apresenta a seletividade aos produtos das reações a 480 °C é possível verificar que o aumento da fração molar de alimentação de etanol diminui a

seletividade ao hidrogênio pelo aumento da seletividade dos subprodutos da decomposição do etanol, desidrogenação e neste caso com o aumento da seletividade do eteno, oriundo da desidratação. Nesta condição também se verificou o aumento da seletividade do acetaldeído indicando a influência da temperatura e da concentração de etanol na desidrogenação promovida por este catalisador.

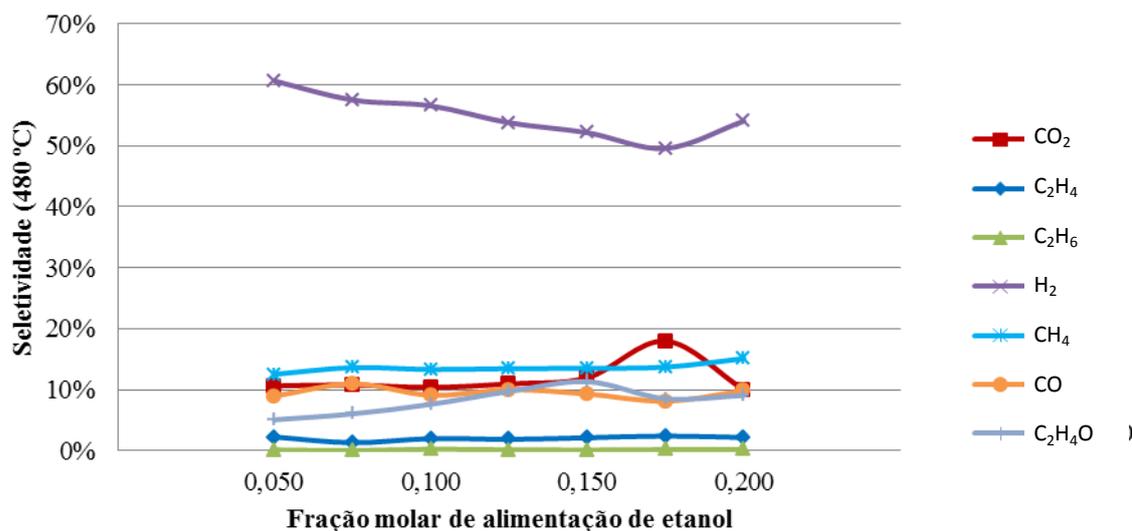


Figura 35 - Seletividade dos produtos a temperatura de 480 °C

4.3.2 Seletividade à hidrogênio

Embora o aumento da temperatura não proporcione uma grande variação da seletividade do hidrogênio é possível verificar uma redução na seletividade em função do aumento da fração molar de alimentação conforme apresentado na figura 31. Com o aumento da temperatura houve uma maior conversão dos intermediários por meio das reações (12, 14 e 02). A participação do eteno no aumento da produção de hidrogênio é pequena devido à baixa quantidade produzida deste pelo catalisador em todas as condições reacionais. É possível ainda uma pequena contribuição das reações de deslocamento gás-água (02) e da reforma do metano (01) na produção do hidrogênio



A figura 36 apresenta a vazão molar de hidrogênio nas frações molares de alimentação de etanol aplicadas nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C e acompanha a tendência do gráfico da conversão do etanol (figura 32).

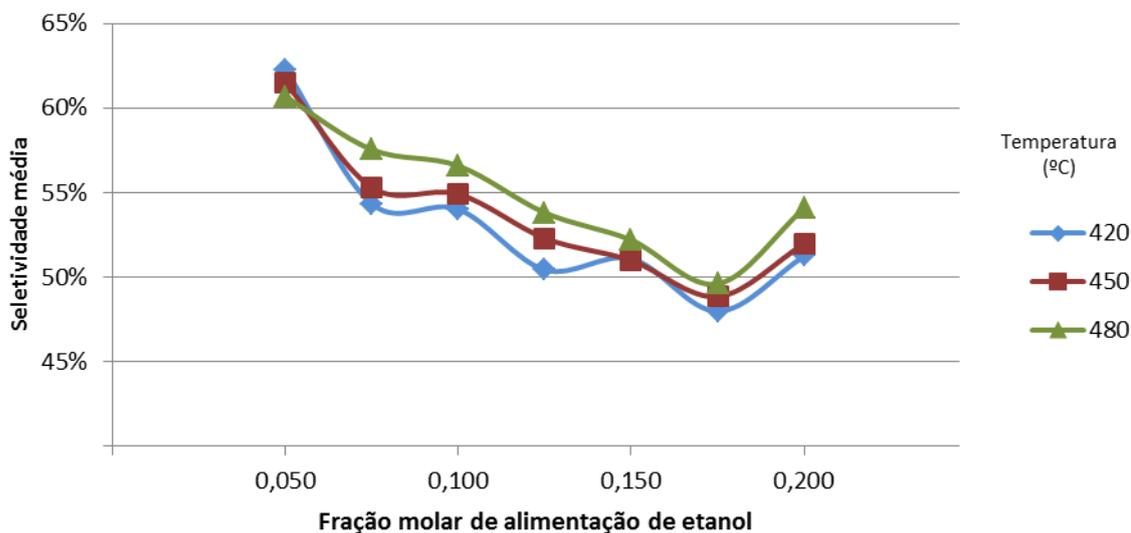


Figura 36 - Variação da seletividade do hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação do etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

Deste modo o aumento da temperatura do reator favorece a reação de reforma do etanol por meio das etapas de associação dissociativa na superfície do catalisador seguida da desidrogenação do acetaldeído. Devido à composição do catalisador há a ruptura da ligação entre os carbonos do intermediário, acetaldeído, resultando na formação de metano e CO. A formação adicional de CO₂ pode ser promovida pela reação de deslocamento gás-água. Deste modo as condições reacionais aplicadas e a composição da fase ativa bimetálica (níquel e cobre) propiciam a formação do hidrogênio e a sinergia dos outros subprodutos obtidos na saída do reator (PALMA *et al.* 2013).

A figura 37 apresenta a produção efetiva de hidrogênio em função da fração de etanol, confirmando que a melhor fração molar de alimentação é 0,1, que além da melhor proporção H₂:CO₂, leva a uma melhor produção de hidrogênio.

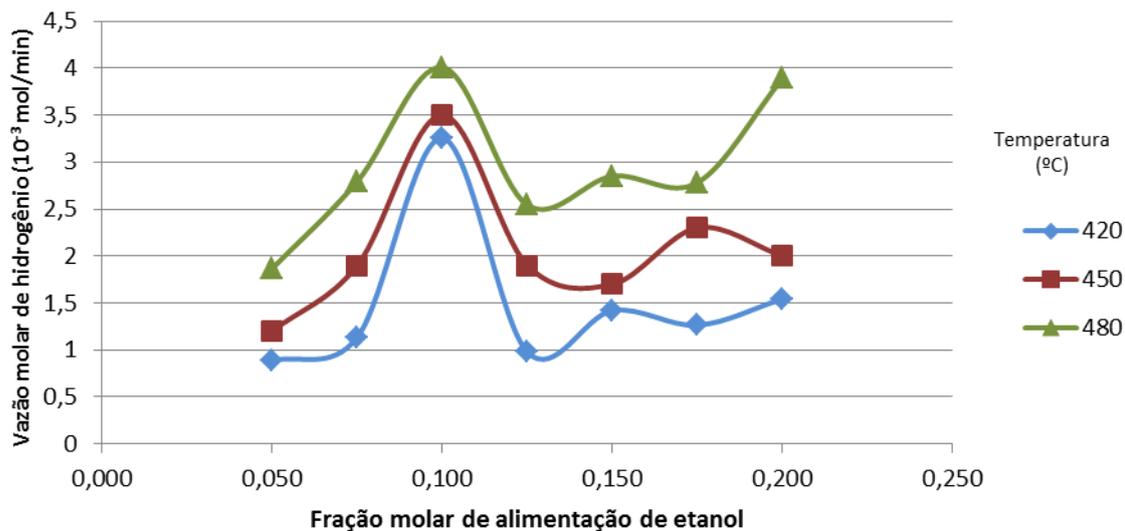


Figura 37 - Vazão molar de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.

4.3.3 Seletividade dos subprodutos

Uma análise criteriosa da formação do acetaldeído pode indicar quais rotas contribuem para a conversão do etanol em hidrogênio nas reações promovidas pelo catalisador $0,1\text{Na}_2\text{O}-1\text{Cu}-5\text{Ni}$. Para isso a vazão molar média do acetaldeído nas frações molares de alimentação de etanol aplicadas em reações promovidas nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C são apresentadas na figura 38.

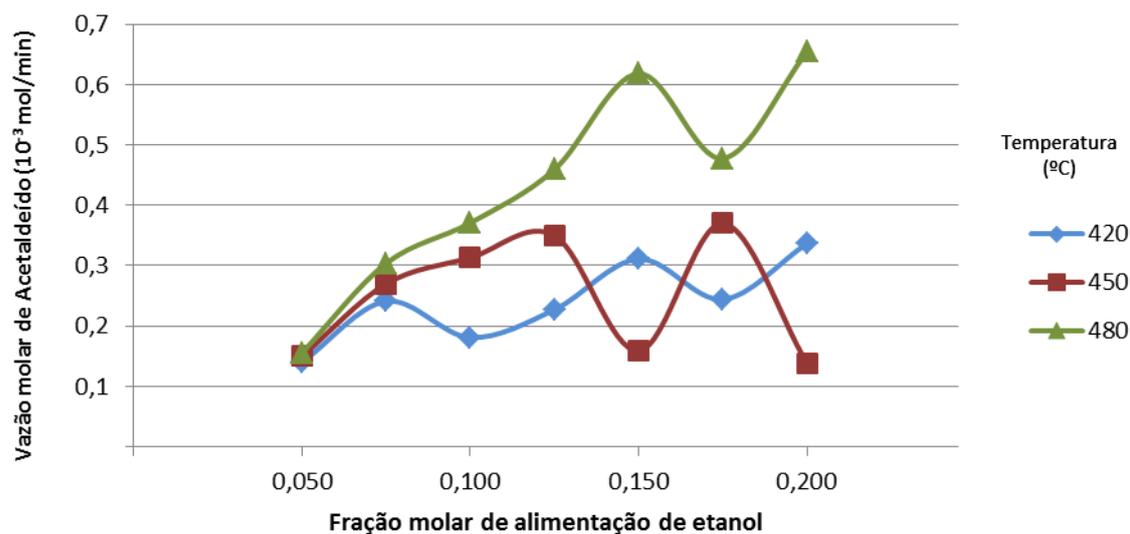


Figura 38- Variação da vazão molar do acetaldeído em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C

Devido à complexidade da reforma do etanol são propostos vários mecanismos para descrever a forma com que intermediários são formados bem como a interação destes resulta na produção do hidrogênio. Deste modo parte do etanol adsorvido na superfície do catalisador composto por níquel é convertido rapidamente em acetaldeído e hidrogênio conforme Padilla *et al.*, 2009. É possível verificar (figura 38) que o aumento na fração molar de alimentação de etanol aumenta de forma constante sua vazão na corrente de produtos. Este fato evidencia a necessidade de excesso de água para favorecer para sua completa transformação. A temperatura influi de forma desfavorável na conversão de acetaldeído devido as maiores vazões de acetaldeído em temperaturas elevadas.

Para a seletividade do acetaldeído foi observado um comportamento peculiar. Enquanto nas reações promovidas a 420 e 450 °C, a seletividade do acetaldeído não apresenta variações apreciáveis nas diversas frações molares de alimentação de etanol indicando que parte do acetaldeído formado pode estar sendo decomposto em metano e CO por meio da reação 12.



Para as reações promovidas a 480 °C houve uma modificação da seletividade do acetaldeído em função da variação da fração molar de alimentação de etanol. Esta condição pode favorecer a decomposição do acetaldeído (equação 12) resultando na equação de

decomposição do etanol (08). Deste modo com a contribuição da reação de deslocamento gás-água somada e da reforma do metano resulte na decomposição do etanol.



Portanto, o aumento da fração de água na alimentação (diminuição de fração molar de alimentação de etanol) combinado ao aumento da temperatura reacional propicia a conversão do acetaldeído nos produtos finais da reação de reforma.

Assim como a produção de acetaldeído a presença de metano na saída do reator também é evidência a reação incompleta, visto que o metano é produzido pela decomposição do acetaldeído. Conforme apresentado na figura (39), sua vazão na corrente de saída é alterada pela variação da temperatura reacional em condições específicas de alimentação.

De maneira geral o aumento da temperatura combinado com a diminuição da fração molar de alimentação de etanol (aumento da fração de água) favorece a reforma do metano oriundo da decomposição do acetaldeído

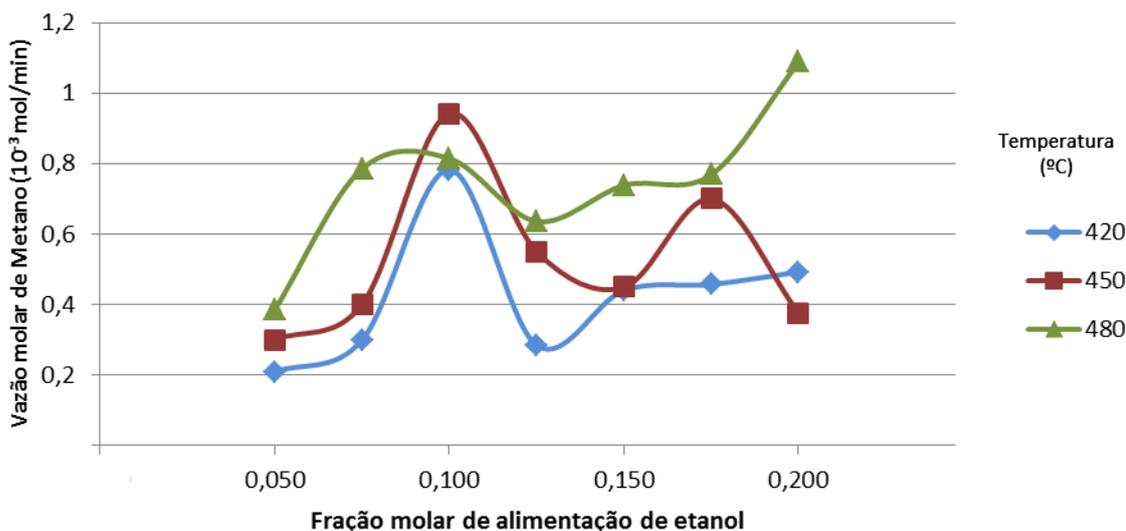


Figura 39 - Variação da vazão molar do metano em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C

A variação da vazão molar do CO_2 em função da fração molar de alimentação de etanol é apresentada na figura 40. O aumento da temperatura combinado com o a diminuição da fração molar de alimentação do etanol propiciou uma diminuição da vazão

de saída do CO₂ nas reações promovidas em 420 e 450°C acompanha o comportamento da vazão molar de saída do metano.

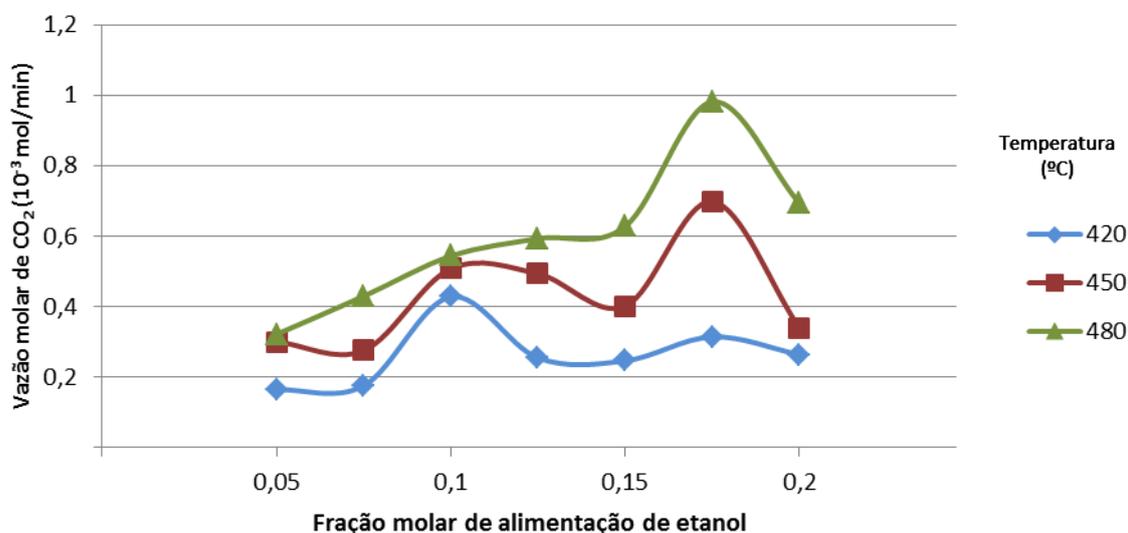


Figura 40 - Variação da vazão molar do CO₂ em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

Com o aumento da temperatura reacional para 480 °C e diminuição da fração de alimentação de etanol no sistema há uma diminuição da contribuição da formação do CO₂ por meio das reações de Boudouard (12) e da reação de deslocamento gás-água (02).



Deste modo o comportamento da vazão molar do CO é apresentado na figura 41. Com o aumento da conversão há um aumento da produção do CO devido à reação de decomposição do etanol. Chen e Lin (2011), propõe para o catalisador 1Cu-3Ni suportado em SiO₂ que parte do acetaldeído formado como intermediário é decomposto originando CO. Deste modo pode haver a formação de CO₂ por meio da reação de deslocamento água-gás (PALMA *et al.* 2013)

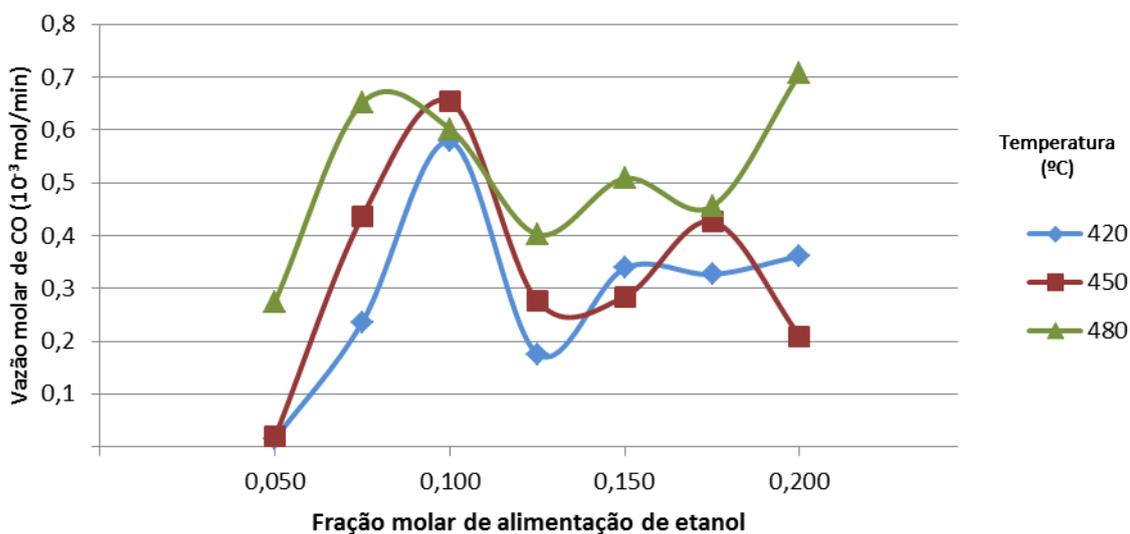


Figura 41 - Variação da vazão molar do CO em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

O aumento da temperatura proporciona um aumento da seletividade do eteno devido a reação paralela de desidratação do etanol verificada em todas as condições de alimentação conforme apresentado na figura 42. Embora apresente pequena produção de eteno frente aos outros subprodutos é importante operar o sistema de maneira a mitigar sua produção visto que sua decomposição contribui para a formação de coque (ELIAS *et al.* 2013).

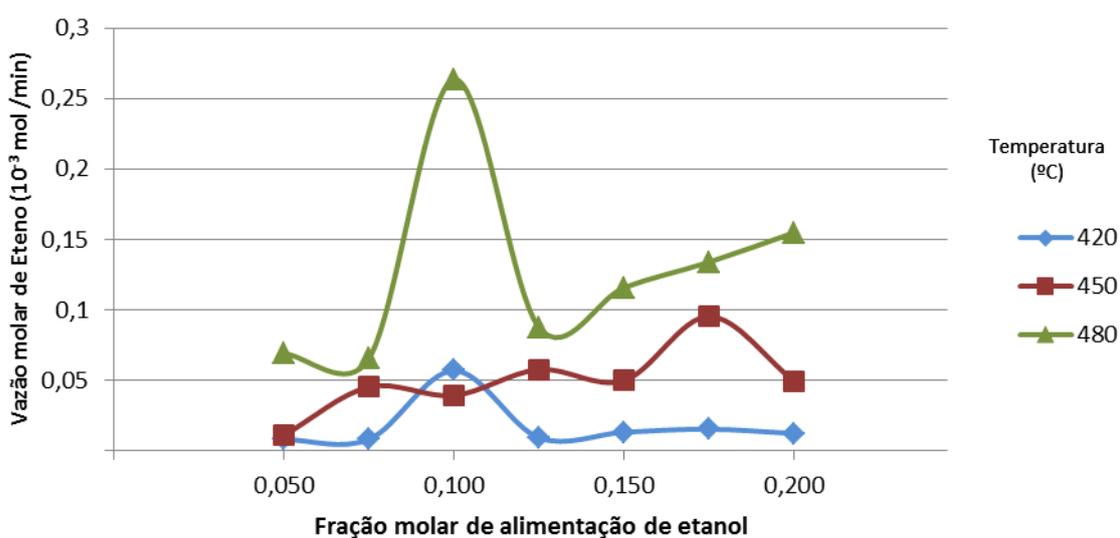
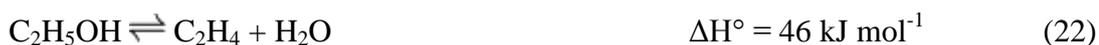


Figura 42 - Variação da vazão molar do eteno em diferentes razões molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

4.4 Avaliação das condições reacionais para o catalisador 1Cu-5Ni

Como o catalisador 1Cu-5Ni apresentou boa conversão e menor seletividade aos produtos da desidrogenação e desidratação, foram realizados testes para identificar a conversão e seletividade aos produtos em função da temperatura e fração molar de etanol na alimentação. Foram aplicadas condições experimentais idênticas às aplicadas ao catalisador dopado, permitindo dessa forma a comparação dos resultados. A conversão e seletividade dos produtos foram determinadas conforme apresentado nas equações (52) e (53).

4.4.1 Influência da Temperatura e da fração molar de alimentação de etanol

A figura 44 apresenta os valores obtidos da conversão do etanol para cada temperatura e condição de alimentação.

A conversão do etanol nas reações promovidas com o catalisador 1Cu-5Ni depende da concentração da solução de alimentação e da temperatura. As maiores conversões foram obtidas com excesso de água alimentada, com frações molares de alimentação de etanol de 0,05 e 0,075. Nestas condições de alimentação a reforma completa de etanol favorece a produção de hidrogênio e menor produção de subprodutos.

A conversão máxima de 88% foi obtida na reação promovida a 480 °C com fração molar de alimentação de etanol de 0,075. Nesta condição há o favorecimento da reação de reforma completa do etanol bem como uma redução da desidrogenação formando como intermediário o acetaldeído conforme apresentado na figura 49.

O aumento da fração molar de alimentação de etanol de 0,125 até 0,2 demonstra que o aumento da temperatura propicia o aumento da conversão favorecendo as reações secundárias de desidrogenação e decomposição.

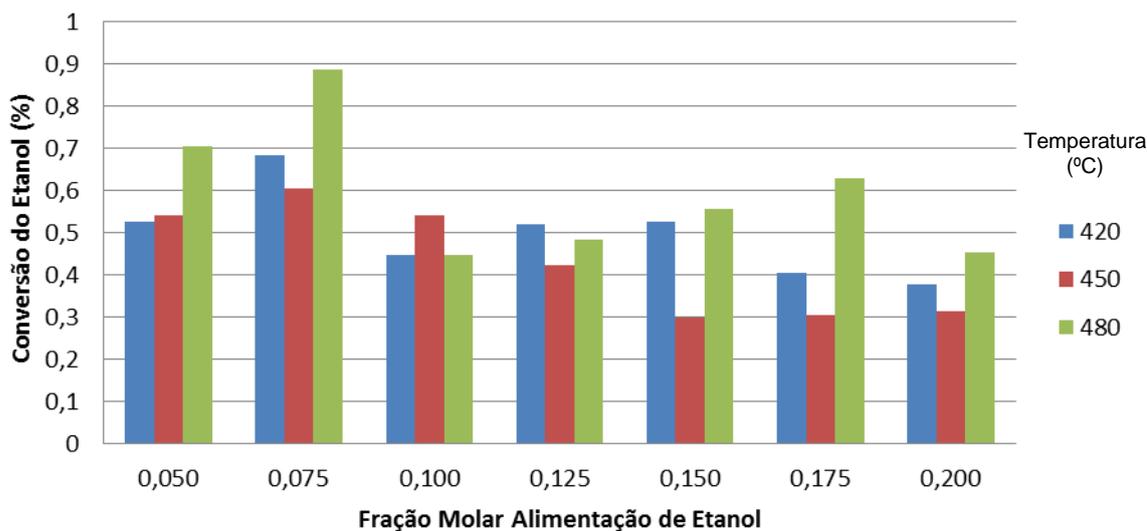


Figura 43 - Conversão do etanol em função das frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

As figuras 45, 46 e 47 apresentam a seletividade aos produtos em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas reações a 420, 450 e 480 °C, respectivamente. Foram obtidos além de hidrogênio e CO₂ como produtos da reação de reforma completa do etanol CO e acetaldeído, indicando a ocorrência de reações de decomposição e desidratação do etanol.

Nas reações promovidas a 420 °C o aumento da fração molar de alimentação de 0,05 até 0,2 proporciona uma redução da seletividade do CO₂ indicando que a redução da água na mistura alimentada diminui a reforma completa do etanol. Esta relação se evidencia com o aumento da seletividade do acetaldeído para a fração molar de alimentação do etanol de 0,15 a 0,2 conforme apresentado na figura 45. A conversão máxima obtida a 420 °C foi de 68,4% para a fração molar de alimentação de etanol de 0,075.

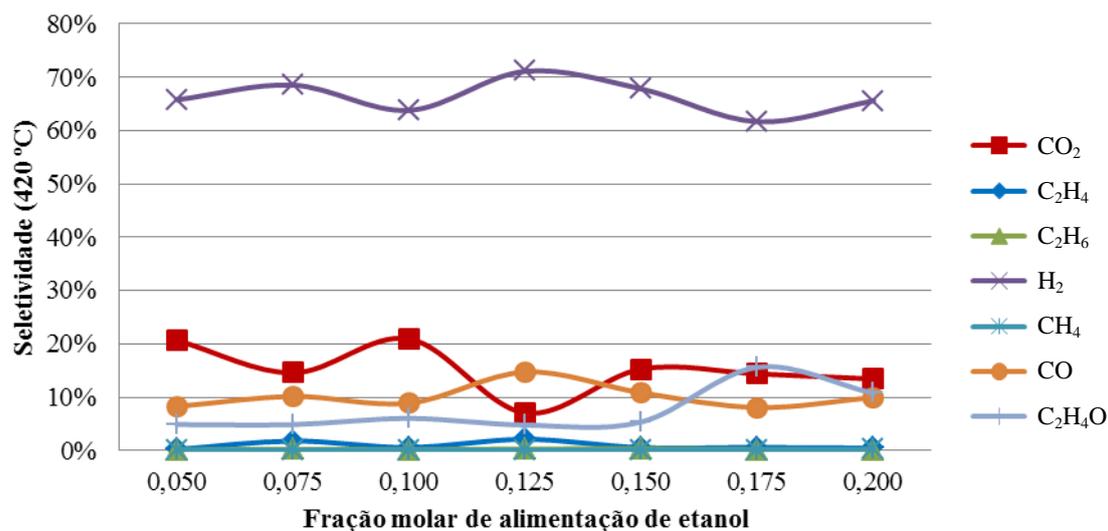


Figura 44 - Seletividade dos produtos a temperatura de 420 °C

A seletividade média do hidrogênio foi de 63% para as reações promovidas a 450 °C. Nesta temperatura o aumento da fração molar de alimentação favoreceu a formação de CO₂ por meio da reforma completa. A maior conversão de etanol (60%) foi obtida para a fração molar de alimentação de etanol de 0,075 devido ao favorecimento da decomposição e desidratação. Deste modo nesta condição de há o favorecimento das reações de decomposição e desidratação, visto o pequeno aumento das seletividades do CO e acetaldeído.

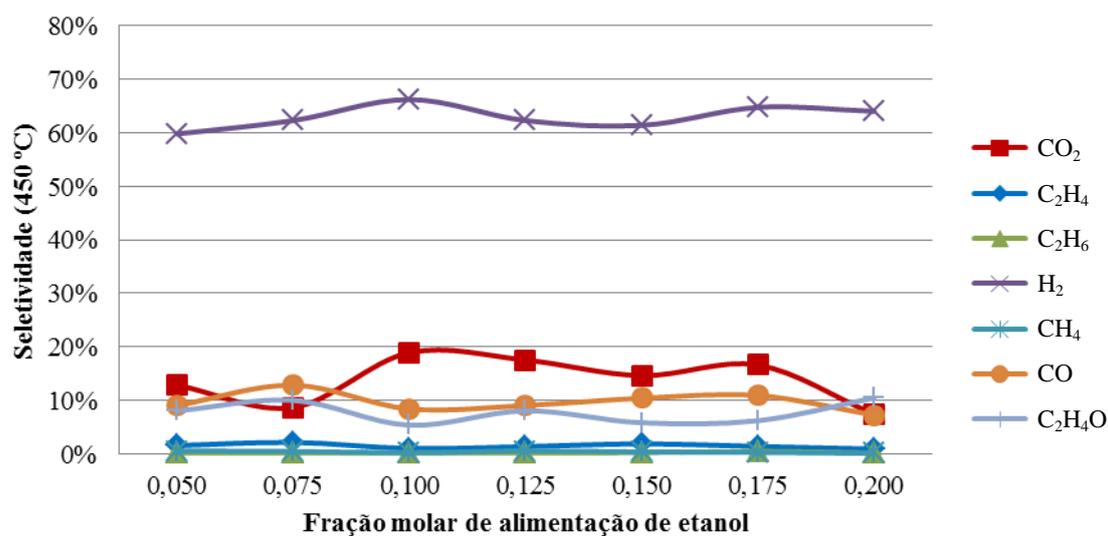


Figura 45 - Seletividade dos produtos a temperatura de 450 °C

Em reações promovidas a 480 °C (figura 47) há diminuição da seletividade do CO₂ em função do aumento da fração molar de alimentação de etanol. Nesta temperatura a conversão máxima de 88% é obtida com a fração molar de alimentação de etanol de 0,075. Com o aumento da concentração do etanol houve o favorecimento de reações secundárias resultando na diminuição da conversão em cada condição de alimentação. Esta relação pode ser verificada pelo aumento da seletividade do acetaldeído.

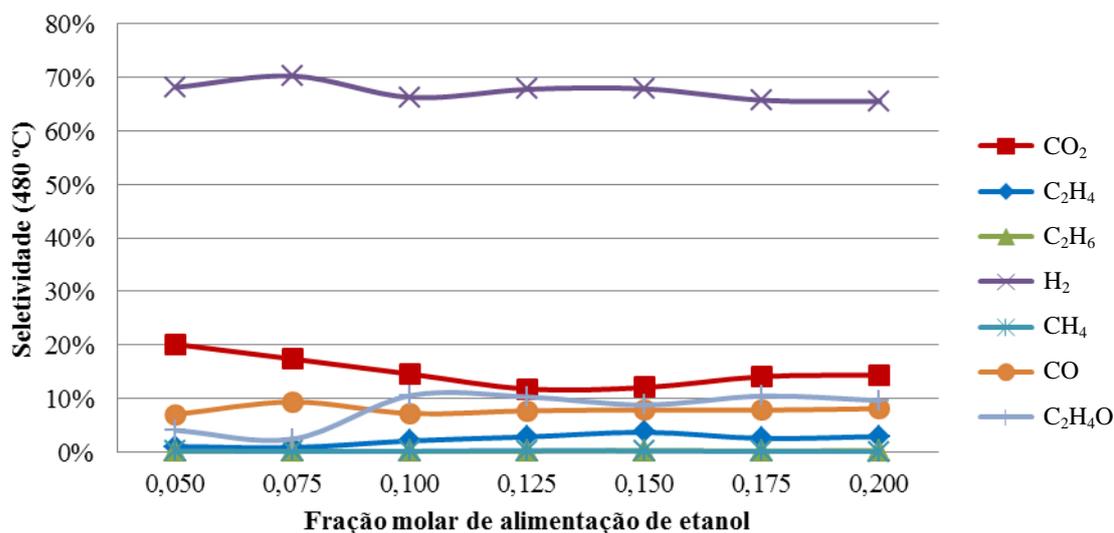
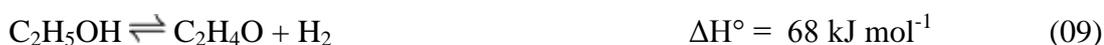


Figura 46 - Seletividade dos produtos a temperatura de 480 °C

4.4.2 Seletividade do hidrogênio

Este catalisador apresentou pequena variação da seletividade do hidrogênio com o aumento da fração molar de alimentação do etanol (Figura 48). Com o aumento da concentração de etanol na mistura alimentada há uma diminuição da formação de CO₂ por meio da reforma completa bem como o favorecimento das reações secundárias de desidrogenação e reforma incompleta nas reações promovidas a 420 e 450°C.

Com o aumento da fração molar de alimentação de etanol nas reações promovidas com o catalisador 1Cu-5Ni há variação da produção de hidrogênio devido as reações envolvidas na conversão do etanol em produtos intermediários, tais como: acetaldeído (9), metano e CO (8).



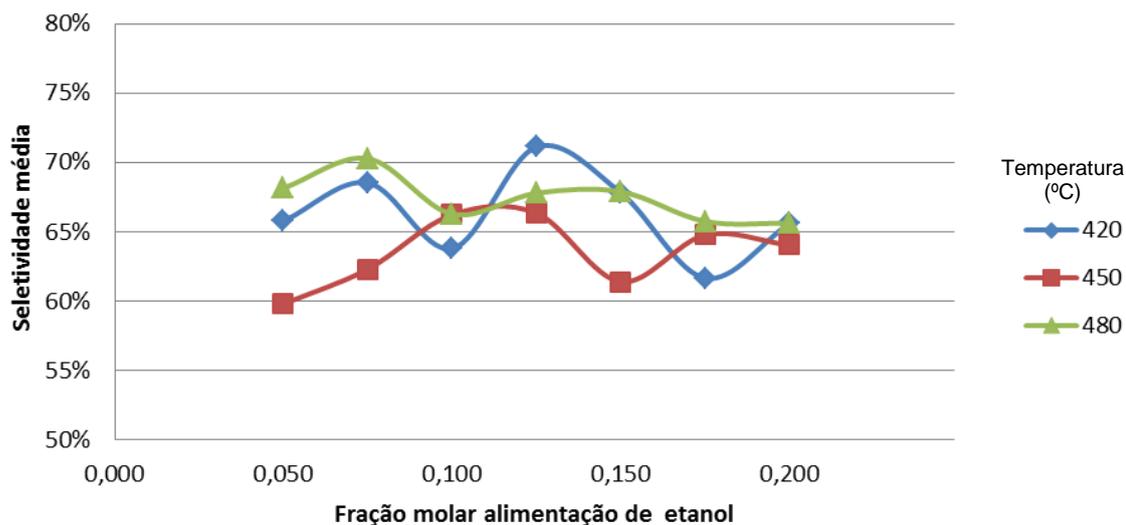


Figura 47 – Seletividade média de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.

Nas reações promovidas a 480 °C o aumento da temperatura do reator propicia o aumento da produção de hidrogênio por meio da reação de reforma completa e de deslocamento gás-água evidenciadas pelo aumento da produção de CO₂.

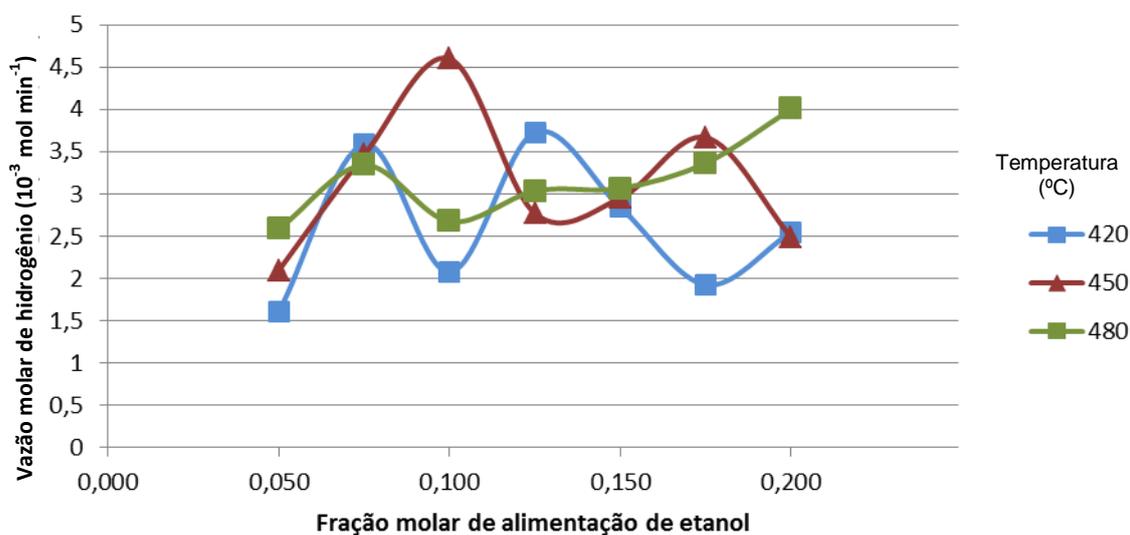


Figura 48 - Vazão molar de hidrogênio em diferentes frações molares de alimentação de etanol a 420, 450 e 480 °C.

4.4.3 Seletividade dos subprodutos

O aumento da fração molar de alimentação de etanol contribuiu para o aumento da formação de acetaldeído nas reações promovidas a 420, 450 e 480 °C conforme

apresentado na figura 50. O aumento da produção de acetaldeído indica a presença deste produto como intermediário da conversão do etanol em hidrogênio como primeira etapa da reação. Neste catalisador a combinação entre o cobre e o níquel favorece a formação deste intermediário em função do aumento da vazão molar de alimentação do etanol mesmo nas temperaturas de 420 e 450 °C.

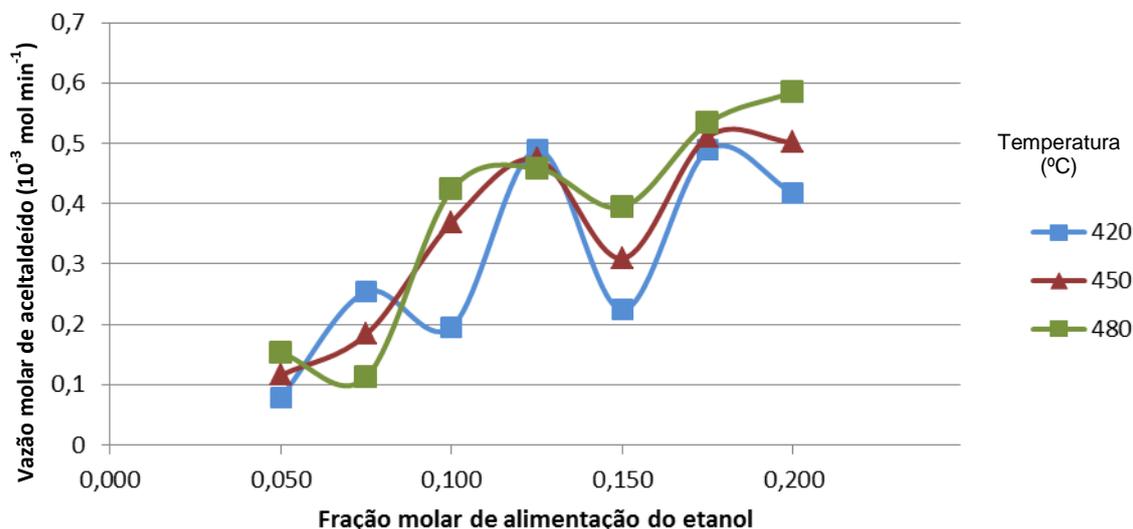
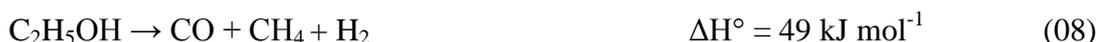


Figura 49- Variação da vazão molar de acetaldeído em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C

Por meio da figura 50 é possível verificar que a produção de acetaldeído resultado da desidrogenação do etanol (09) aumenta principalmente com o aumento da concentração do etanol na mistura alimentada. A produção do acetaldeído é semelhante à obtida com o catalisador dopado (figura 38) e pode indicar que o dopante Na_2O promova a decomposição do etanol (08) por meio de reações consecutivas de desidratação do etanol e descarbonilação do acetaldeído. A vazão molar de metano nas reações promovidas pelo catalisador 1Cu-5Ni são apresentadas na figura 51.



Como as reações foram promovidas em temperatura inferior a 500 °C a seletividade dos produtos seria pouco influenciada pela reforma do metano corroborando resultados obtidos por Palma *et al.* (2013) que aplicou catalisadores compostos por níquel e platina suportados em óxido de cério.

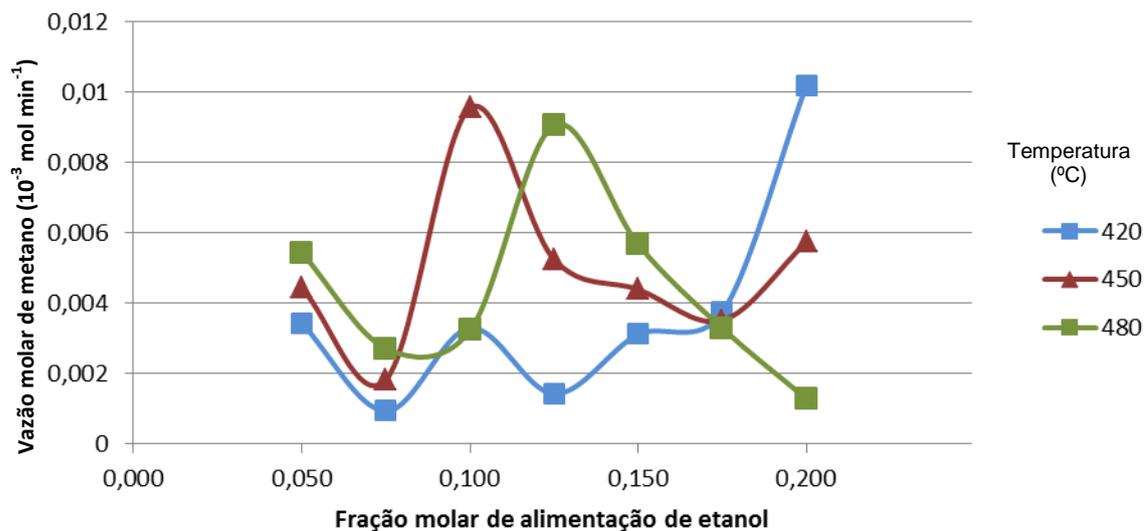


Figura 50 - Variação da vazão molar de metano em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C

A vazão molar do CO₂ em função da fração molar de alimentação de etanol é apresentada na figura 52. O aumento da fração molar de alimentação de etanol de 0,05 até 0,125 proporciona uma redução na produção de CO₂ devido ao aumento da produção de acetaldeído e demais intermediários. A partir desta concentração de alimentação há o aumento da produção de CO₂ principalmente na reação promovida a 480 °C via reforma completa do etanol com o favorecimento da reação de deslocamento gás-água e diminuição da formação de metano conforme averiguado por Vicente *et al.* 2014 em catalisadores de níquel suportados em SiO₂.

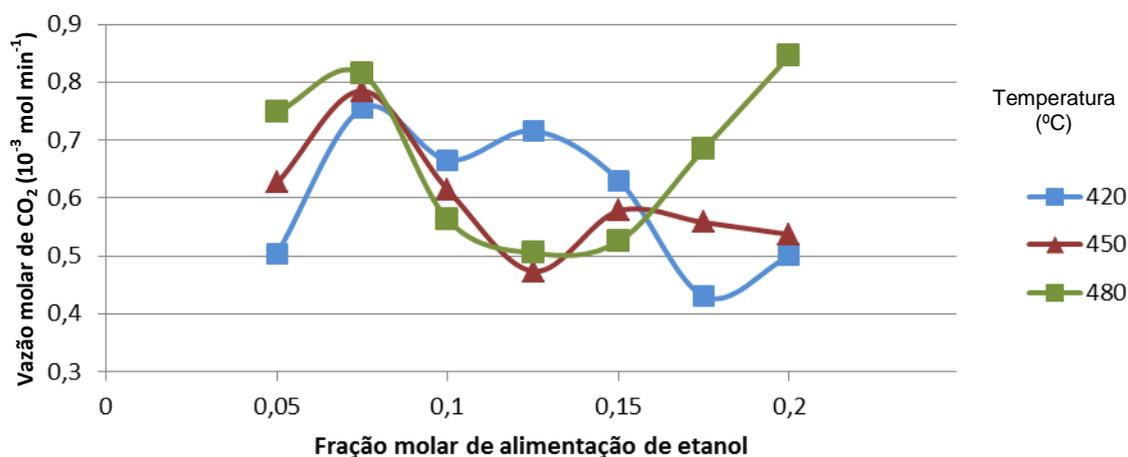


Figura 51 - Variação da vazão molar de CO₂ em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

A vazão molar de CO indica a reforma incompleta do etanol em todas as condições de temperatura e alimentação testadas. É resultado da desidrogenação do etanol seguida da descarbonilação do acetaldeído. Além disso, as variações da vazão em função do aumento da fração molar de alimentação do etanol podem ser atribuídas à ocorrência das reações de Boudouard (12) e de deslocamento gás-água (02).

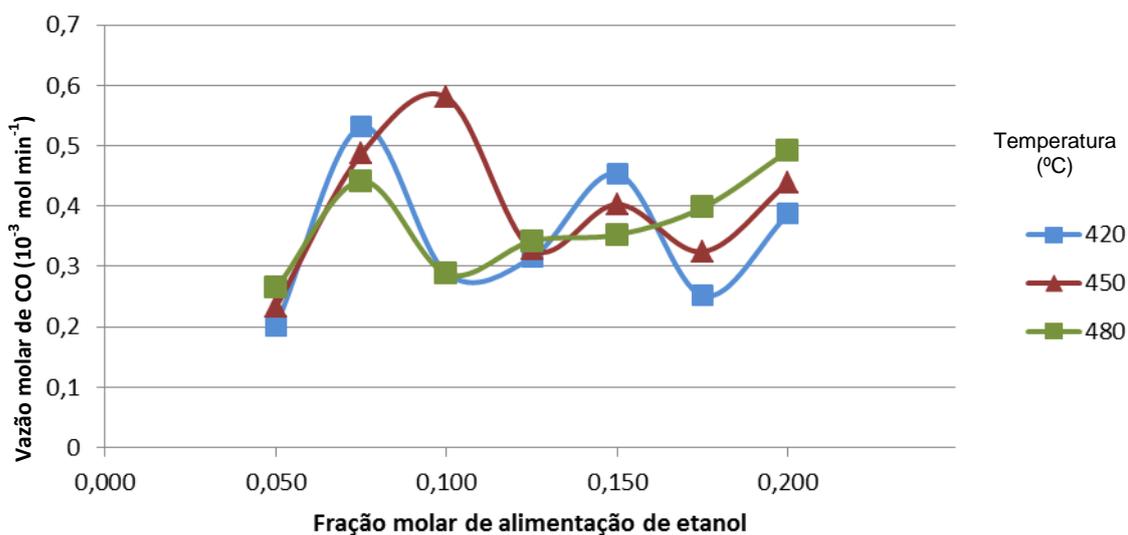


Figura 52 - Variação da vazão molar do CO em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

O aumento da temperatura reacional e da fração molar de alimentação de etanol contribuiu para o aumento da desidratação do etanol (22) resultando em um aumento da vazão molar de eteno (Figura 54). Como a produção de eteno não alterou significativamente a formação de eteno o dopante não altera o número de sítios ácidos presentes na superfície do suporte após a impregnação da fase ativa. Assim a decomposição de eteno e reação de Boudouard propiciam a formação de coque formam e reduzem a atividade do catalisador.

Nota-se que a seletividade para cada um dos produtos não segue um padrão de variação em função da fração molar de alimentação de etanol.

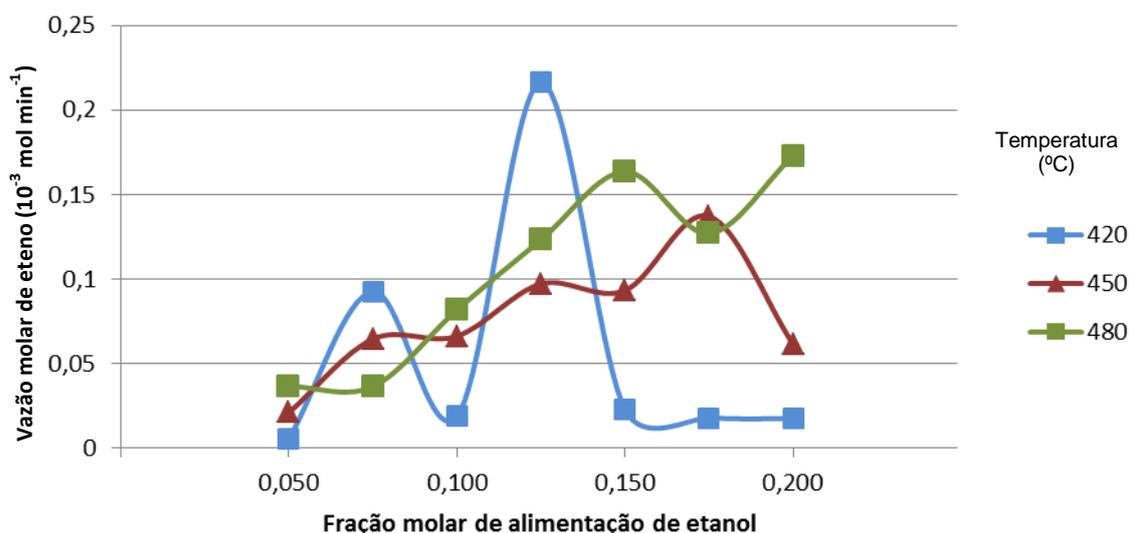


Figura 53 - Variação da vazão molar do eteno em diferentes frações molares de alimentação de etanol nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C.

4.5 Determinação dos parâmetros cinéticos da reação

Para determinar os parâmetros cinéticos da reação de reforma do etanol foi aplicado o modelo de potências. À equação global de reforma do etanol para os catalisadores 0,1Na₂O-1Cu-5Ni e 1Cu-5Ni. Por meio da regressão não linear da equação resultante com os valores determinados experimentalmente para a velocidade de reforma do etanol foi possível determinar os parâmetros cinéticos da reação: fator pré-exponencial, energia de ativação e as ordens de reação para o etanol e a água. Por meio do programa Minitab 2014

também foi possível apresentar uma regressão linear entre os valores preditos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente para estabelecer uma correlação entre os resultados.

4.5.1 Modelo lei de potências (LP)

Para determinar a ordem da reação foi considerado que a reação de reforma do etanol (07) promovida com o catalisador obedece a lei de potências, sendo função da concentração de etanol e da água, como apresentados nos trabalhos de Akande *et al.* (2006), Ciambelli *et al.* (2010), Akapan *et al.* (2007) Sun *et al.* (2005) e Wang *et al.* (2014).



Desta maneira a velocidade do consumo de etanol ($-r_E$) poderá ser expressa em função da constante de velocidade da reação (k) e da concentração de etanol (C_E) e água (C_a). As ordens da reação serão definidas por α e β , para o etanol e água respectivamente. Portanto a velocidade da reação poderá ser escrita por meio da equação (55) (FOGLER, 2002).

$$-r_E = k \cdot C_E^\alpha \cdot C_a^\beta \quad (55)$$

A velocidade específica da reação pode ser descrita pela equação de Arrhenius em função da temperatura e da energia de ativação pela equação (56)

$$k = A \cdot e^{-E_a/R.T} \quad (56)$$

Onde: A = fator pré-exponencial ou fator de frequência;

E_a = energia de ativação, [J mol⁻¹ K⁻¹];

R = constante dos gases = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹;

T = temperatura absoluta, [K].

Desta maneira, substituindo a equação (56) na equação (55) é possível obter a equação (57).

$$-r_E = A \cdot e^{-E_a/R.T} \cdot C_E^\alpha \cdot C_a^\beta \quad (57)$$

Para o reator com recheio a velocidade da reação de reforma de etanol ($-r_E$) pode ser determinada experimentalmente como a diferença entre a vazão molar de alimentação de entrada de etanol e a vazão molar de saída do etanol por massa de catalisador utilizado no teste conforme equação (58) (RIZZO DOMINGUES, 2007).

$$-r_E = \frac{F_E - F_{E0}}{W} \quad (58)$$

A velocidade média da reforma do etanol obtida para as diferentes frações molares de alimentação de etanol (entre 0,125 e 0,200) nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C para o catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni são apresentadas na tabela 12.

Este intervalo de fração molar de alimentação de etanol foi aplicado ao modelo de regressão linear por resultarem em uma melhor predição para os parâmetros cinéticos. A adição de mais valores, ou de outros conjuntos de dados da fração molar de alimentação não propiciou o ajuste dos resultados e resultaram em valores negativos para a energia de ativação (inconsistentes).

Assim os resultados obtidos com frações molares de alimentação de etanol entre 0,125 e 0,2 foram utilizados para gerar novos parâmetros cinéticos. Deste modo há possibilidade de ajustar a equação cinética da reação de reforma do etanol para diferentes frações molares de alimentação do etanol.

Tabela 12 - Resultados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos da reação de reforma do etanol.

Temperatura (°C)	Fração Molar de alimentação	Vazão molar de alimentação de etanol (F _{E0}) (mol h ⁻¹)	Vazão molar de etanol na saída (F _E) (mol h ⁻¹)	Conversão Média do Etanol (%)	Velocidade média da reação (r _E) (mol / kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
420	0,125	0,22	0,16	25,32	21,91
420	0,150	0,26	0,20	22,42	23,20
420	0,175	0,31	0,24	21,87	26,78
420	0,200	0,35	0,27	21,19	29,68
450	0,125	0,22	0,14	34,55	29,80
450	0,150	0,27	0,18	29,84	31,80
450	0,175	0,30	0,21	27,40	32,51
450	0,200	0,33	0,23	28,35	37,00
480	0,125	0,20	0,11	44,50	35,34
480	0,150	0,24	0,13	42,41	40,74
480	0,175	0,29	0,18	37,44	43,44
480	0,200	0,31	0,20	35,41	44,15

Combinando os valores de velocidade de reação apresentados na tabela 12 foi possível determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na equação (57) por meio de uma regressão não linear utilizando o método de Gauss-Newton executada pelo programa Minitab 2014. Desta maneira os valores para os parâmetros cinéticos são apresentados na tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros Cinéticos para a reação de reforma do etanol.

Parâmetros Cinéticos	Valores estimados
Fator pré-exponencial (A)	1,52.10 ⁸
Energia de Ativação (E _a) (kJ mol ⁻¹)	44,22
Ordem de reação para o etanol (α)	0,69
Ordem de Reação para a água (β)	0,91

Aplicando os valores estimados na tabela 13 a lei de velocidade para a reforma do etanol (57) pode ser reescrita como a equação (59) para a reforma de etanol promovida pelo catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni no intervalo de temperatura entre 420 e 480 °C e com fração molar de alimentação de etanol entre 0,125 e 0,2.

$$-r_E = 1,52 \cdot 10^8 \cdot e^{-44221/R.T} \cdot C_E^{0,69} \cdot C_a^{0,91} \quad (59)$$

O programa Minitab 2014 também fornece informações sobre os resíduos estatísticos da regressão não linear para a equação de reforma do etanol. Os resíduos mensuram a diferença entre os valores observados e o valor ajustado na resposta do modelo e indicaram um bom ajuste do modelo aos pontos fornecidos.

Este intervalo de resultados foi apresentado devido a regressão linear entre os valores experimentais (r_E experimental) e os valores preditos pelo modelo (r_E modelo) produzidos pelo programa Minitab 2014. Deste modo aplicando este intervalo de fração molar de alimentação de etanol, esse modelo resultou em elevada correlação, $R^2 = 98,1\%$.

De maneira análoga foi determinada a velocidade média da reforma do etanol promovida pelo catalisador 1Cu-5Ni nas temperaturas de 420, 450 e 480 °C aplicando as equações (57) e (58) são apresentados na tabela 14. O melhor ajuste de parâmetros da regressão não linear obtida com o programa Minitab 2014 foi obtido aplicando as frações molares de alimentação de etanol de 0,05 a 0,1.

Tabela 14 - Resultados experimentais para determinação dos parâmetros cinéticos para as frações molares de alimentação de etanol entre 0,05 e 0,2.

Temperatura (°C)	Fração Molar de alimentação	Vazão molar de alimentação de etanol (F_{E0}) (mol h ⁻¹)	Vazão molar de etanol na saída (F_E) (mol h ⁻¹)	Conversão Média do Etanol (%)	Velocidade média da reação (r_E) (mol kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
420	0,05	0,09	0,04	52,67	18,45
420	0,075	0,13	0,04	68,40	34,98
420	0,1	0,19	0,11	44,80	34,37
450	0,05	0,09	0,04	54,20	18,84
450	0,075	0,13	0,05	60,37	30,19
450	0,1	0,17	0,08	54,08	37,22
480	0,05	0,08	0,02	70,39	23,40
480	0,075	0,12	0,01	88,41	41,75
480	0,1	0,18	0,10	44,82	32,59

Combinando os valores de velocidade de reação apresentados na tabela 14 foi possível determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na equação (57) por meio de uma regressão não linear utilizando o método de Gauss-Newton executada pelo programa Minitab 2014. Desta maneira os valores para os parâmetros cinéticos são apresentados na tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros Cinéticos para a reação de reforma do etanol.

Parâmetros Cinéticos	Valores estimados
Fator pré-exponencial (A)	$7,36 \cdot 10^8$
Energia de Ativação (Ea) (kJ mol ⁻¹)	24,08
Ordem de reação para o etanol (α)	0,81
Ordem de Reação para a água (β)	1,8

Aplicando os valores da tabela 15 na equação (57) a velocidade da reação de reforma do etanol promovida com o catalisador 1Cu-5Ni no intervalo de temperatura entre 420 e 480 °C com fração molar de alimentação de etanol entre 0,05 e 0,10 é representada pela equação (60).

$$-r_E = 7,36 \cdot 10^8 \cdot e^{-24080/R.T} \cdot C_E^{0,81} \cdot C_a^{1,8} \quad (60)$$

A regressão linear entre os valores experimentais (r_E experimental) e os valores preditos pelo modelo (r_E modelo) gerados pelo programa Minitab 2014 apresentaram correlação $R^2 = 61,4\%$, um ajuste ruim. O baixo ajuste se justifica pelas grandes flutuações e a não coerência das respostas de variação de temperatura e fração molar de alimentação de etanol.

Embora os modelos resultem em parâmetros cinéticos para intervalos de fração molar de alimentação de etanol distintos é possível verificar que a velocidade da reação apresenta uma grande relação com a concentração da água no catalisador 1Cu-5Ni.

A tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos determinados para diferentes catalisadores bem como as condições de alimentação e temperatura aplicadas para verificar a correlação destes com as equações de velocidades obtidas para os catalisadores 0,1Na₂O-1Cu-5Ni (Catalisador 1) e 1Cu-5Ni (Catalisador 2).

A ordem da reação para o etanol obtidas para o Modelo 1 (0,7) e para o Modelo 2 (0,81) são próximas aos apresentados na tabela 16 para diferentes catalisadores, com modelos cinéticos: Eley-Rideal, Lei de Potências, Langmuir-Hinshelwoodd. Os catalisadores sintetizados demonstram uma maior relevância da concentração molar da água alimentada nas condições reacionais de temperatura e alimentação resultando em ordens de reação de 0,9 e 1,8 para a água no Catalisador 1 e Catalisador 2, respectivamente.

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos apresentados para diferentes catalisadores aplicados à reforma do etanol.

Referência	Modelo Cinético	Catalisador	Temperatura (K)	Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹)	Ordem de reação	
					Etanol	Água
Akande <i>et al.</i> (2006)	ER	Ni - Al ₂ O ₃	593 – 793	4,41	1	-
	PL			4,43	0,43	0
Akpan <i>et al.</i> (2007)	ER	Ni / Al ₂ O ₃	673 - 863	51	1	
	LP			59,7	3,64	0
Morgenstern e Fornango, (2005)	LP	Ni	493 - 553	149	1	0
Ciambelli <i>et al.</i> (2010)	LP	Pt - CeO ₂	523 - 573	18,4	0,5	0
Sun <i>et al.</i> 2005	LP	Ni / Al ₂ O ₃	523 - 623	17	1	-
Orucu <i>et al.</i> (2008)	LP	Pt -Ni/δ-Al ₂ O ₃	673 – 723	39,3	1,25	-0,215
Simson <i>et al.</i> (2009)	LP	Pt Rh / monolito	773 - 973	85	1,2	-
Vaidya e Rodrigues(2006)	LP	Ru / γ-Al ₂ O ₃	873 -973	96	1	-
Sahoo <i>et al.</i> (2007)	LH	Co / γ-Al ₂ O ₃	673 - 973	82,7		
Wang <i>et al.</i> (2014)	LH	Ir/CeO ₂	773 - 923	58	0,6	0,5
Mas <i>et al.</i> (2008)	LH	Ni / Al ₂ O ₃	898 - 923	207	0,75	-
				144	0,8	-
Catalisador 1	LP	0,1Na ₂ O-Cu-Ni	693 -753	44	0,7	0,9
Catalisador 2	LP	Cu-Ni	693 -753	24	0,8	1,8

(ER) Eley-Rideal, (LP) Lei de Potências, (LH) Langmuir-Hinshelwood.

A energia de ativação determinada para o Catalisador 1, $E_a = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para o Catalisador 2, $E_a = 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ estão próximas ao determinado por Akpan *et al.* (2007), Orucu *et al.* (2008), Ciambelli *et al.* (2010), Sun *et al.* (2005), determinadas por meio do modelo do tipo Lei de Potências e da energia de ativação determinada pelo modelo proposto por Wang *et al.* (2014) que considerou a participação na reação dos sítios da fase ativa (cério) na adsorção do etanol e a formação/dessorção do CO e H₂ nos sítios ativos do suporte (irídio) aplicando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

A velocidade de reação experimental (r_E Experimental) obtida com a equação (58) para cada parâmetro experimental aplicado ao catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni foi comparada aos valores de velocidade de reação para reforma do etanol (r_E Predito) aplicando a equação (59), (Catalisador 1), e aos modelos com maior correlação linear propostos por Akande *et al.* (2006), Ciambeli *et al.* (2010), Akapan *et al.* (2007), Sun *et al.* (2005) e Wang *et al.* (2014). Os resultados apresentados na figura 56 indicam que r_E Predito pelos modelos apresentam alguns pontos com maior correlação ao valor de r_E Experimental devido à influência da fase ativa, suporte e condições experimentais nas etapas e reações envolvidas na reforma do etanol.

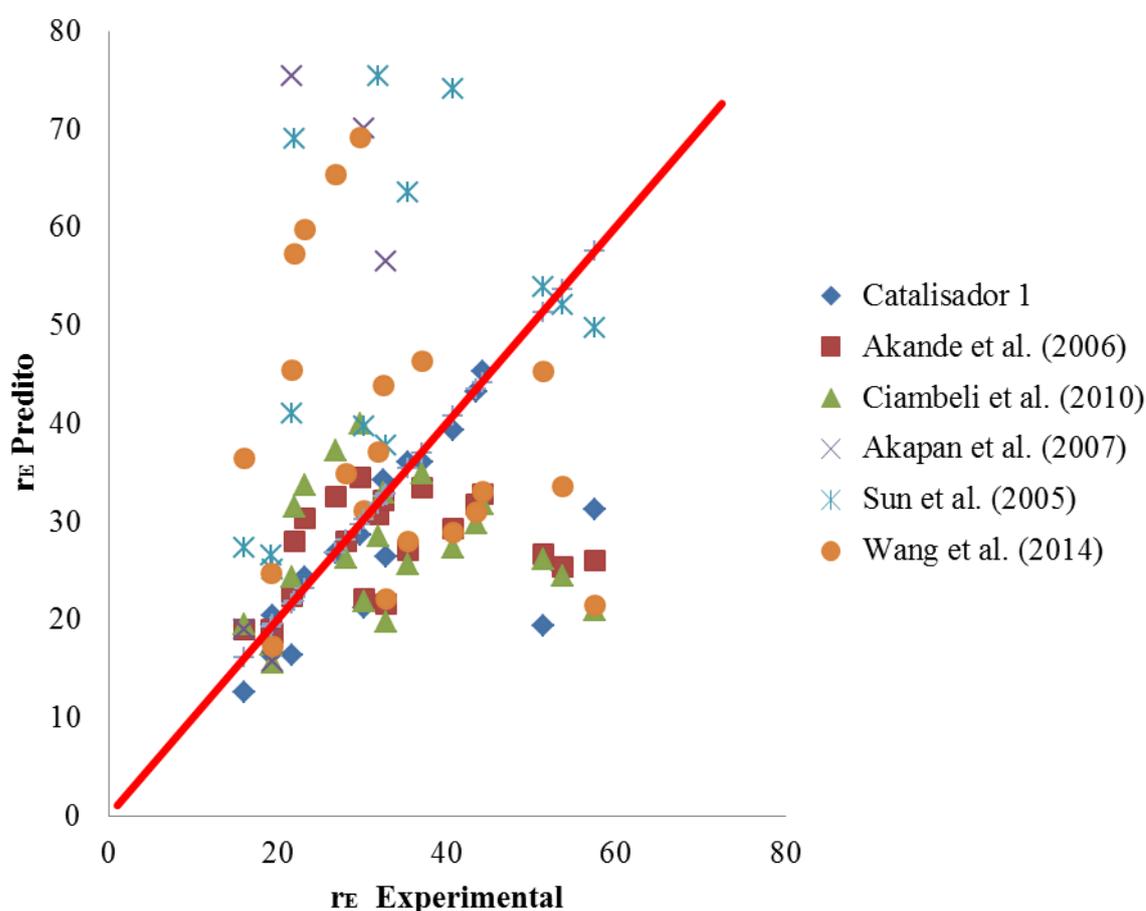


Figura 54 – Comparativo entre r_E Experimental e r_E Predito obtidos para o catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni.

A maior correlação para os valores de r_E Predito foram obtidas nas frações molares de alimentação de etanol entre 0,05 e 0,1 aplicando a equação de velocidade obtida com o modelo de lei de potências proposta nos trabalhos de Akande *et al.* (2006), Ciambeli *et al.* (2010), Akapan *et al.* (2007) e Sun *et al.* (2005) para as reações promovidas

a 420, 450 e 480 °C. Nestas condições de alimentação o modelo para reforma do etanol tipo Langmuir-Hinshelwood proposto por Wang *et al.* (2014) apresenta correlação apenas quando a temperatura reacional foi de 480 °C.

Os valores r_E Preditos aplicando a equação de reforma do etanol promovida pelo catalisador 1Cu-5Ni (equação 60) é apresentada na figura 57. Para este catalisador a maior correlação entre os pontos (r_E Preditos) são obtidas nas razões molares de alimentação de etanol de 0,05 e 0,075 quando a velocidade da reação é calculada aplicando: Catalisador 2, Akande *et al.* (2006), Ciambeli *et al.* (2010), Akapan *et al.* (2007) e Sun *et al.* (2005) e Wang *et al.* (2014). Devido ao excesso de água nestas condições de alimentação há menor contribuição da conversão do etanol por reações intermediárias que resultam na produção de acetaldeído, eteno, metano e CO.

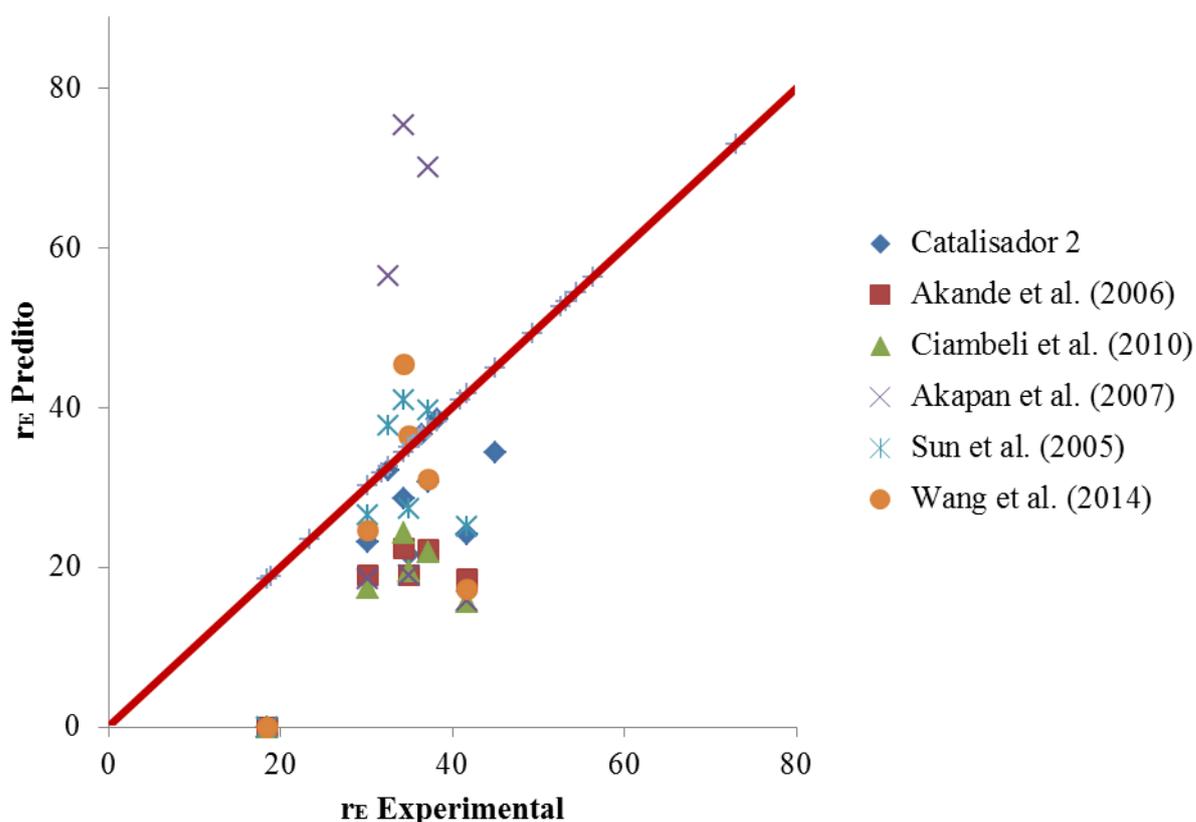


Figura 55 – Comparativo entre r_E Experimental e r_E Predito obtidos para o catalisador 1Cu-5Ni.

4.5.2 Modelo do tipo Eley-Rideal

Também foi aplicado o modelo cinético Eley-Rideal formulado por Rizzo-Domingues (2007) para representar a equação de velocidade da reforma do etanol promovida pelo catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni nas condições experimentais apresentadas anteriormente (aplicadas ao modelo de potências).

O modelo Eley-Rideal assume que somente um dos reagentes, sofre adsorção no sítio ativo enquanto o outro reagente e demais produtos não são adsorvidos (SCHMAL, 2010). Para a reforma do etanol representada pela equação 16 serão consideradas como etapas da reação: a adsorção do etanol na superfície do catalisador, a reação de reforma que ocorre na superfície do catalisador e por último a dessorção do CO₂ para a fase gasosa:



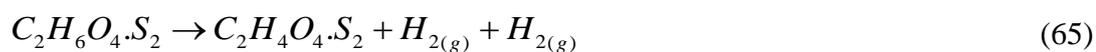
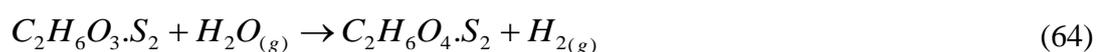
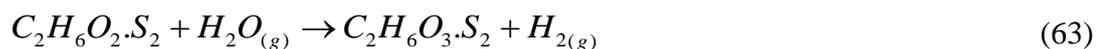
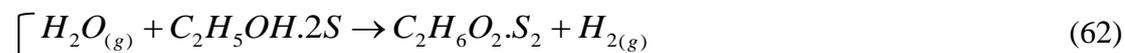
Desta maneira as etapas envolvidas na reação conforme Rizzo-Domingues, (2007) são:

- Adsorção do etanol no sítio ativo.



O etanol é adsorvido em dois sítios ativos através de ligações com os átomos de carbono da molécula conforme Akpan *et al.* (2007)

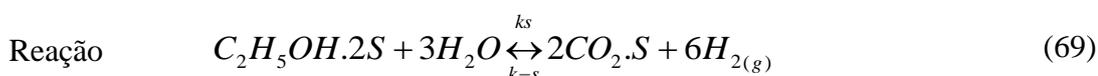
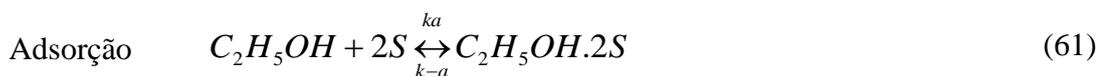
- Etapas de reação na superfície do catalisador.



- Etapa de dessorção do gás carbônico:



Deste modo as etapas envolvidas são representadas pelas equações (FOGLER, 2002).



Considerando que a etapa limitante seja a reação na superfície do catalisador equação de velocidade para a equação (69) pode ser escrita como (70).

$$r_s = k_s C_{E2S} C_{H_2O}^3 - k_{-s} C_{CO_2 \cdot S}^2 C_{H_2}^6 \quad (70)$$

Atribuindo a constante de equilíbrio da reação na superfície como, $K_s = k_s/k_{-s}$ a equação (70) pode ser representada como a equação (71)

$$r_s = k_s \left(C_{E \cdot 2S} C_{H_2O}^3 - \frac{C_{CO_2 \cdot S}^2 C_{H_2}^6}{K_s} \right) \quad (71)$$

De maneira análoga é possível desenvolver para as etapas de adsorção e dessorção as equações (72) e (73)

$$r_{ad} = k_a C_E C_v^2 - k_{-a} C_{E \cdot 2S} = k_a \left(C_E C_v^2 - \frac{C_{E \cdot 2S}}{K_a} \right) \quad (72)$$

Na qual, a constante de equilíbrio de adsorção é representada por $K_a = k_a/k_{-a}$ e C_v é a concentração de sítios vazios disponíveis para a adsorção do etanol.

$$r_d = k_d C_{CO_2,s} - k_{-d} C_{CO_2} C_v = k_d \left(C_{CO_2,s} - \frac{C_{CO_2} C_v}{K_d} \right) \quad (73)$$

A constante de equilíbrio de dessorção é representada por $K_d = k_d/k_{-d}$.

Visto a atribuição de que a reação na superfície do catalisador é a etapa limitante da velocidade reacional k_a e k_d são comparativamente grandes. Deste modo é possível verificar que nas equações (73) e (74) que:

$$\frac{r_{ad}}{k_a} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{r_d}{k_d} \approx 0$$

Portanto as equações (72) e (73) podem ser desenvolvidas resultando em (74) e (75) respectivamente.

$$C_{E,2S} = K_a C_{et} C_v^2 \quad (74)$$

$$C_{CO_2,2S} = \frac{C_{CO_2} C_v}{K_d} \quad (75)$$

Como a constante de equilíbrio de adsorção do CO_2 (K_{aCO_2}) é exatamente o inverso da constante de equilíbrio da dessorção do CO_2 (K_{dCO_2}) (FOGLER, 2002).

$$K_{aCO_2} = \frac{1}{K_{dCO_2}} \quad (76)$$

Aplicando (77) em (76).

$$C_{CO_2,2S} = K_{aCO_2} C_{CO_2} C_v \quad (77)$$

A concentração de sítios ativos vagos (C_v) pode ser determinada por meio do balanço total de sítios conforme (78).

Total de sítios = sítios vazios + sítios ocupados

$$C_T = C_v + C_{CO_2.S} + 2C_{E.2S} \quad (78)$$

Aplicando (76) e (77) em (78).

$$C_T = C_v(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2} + 2K_a C_E C_v) \quad (79)$$

Assumindo que $1 + K_{aCO_2} C_{CO_2} \gg 2K_a C_E C_v$

$$C_v = \frac{C_T}{1 + K_{aCO_2} C_{CO_2}} \quad (80)$$

Substituindo C_v (equação 80) nas etapas de adsorção (73) e dessorção (74) e aplicar na lei de velocidade (71).

$$r_s = k_s \left(K_a C_E \frac{C_T^2}{(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^2} C_{H_2O}^3 - \frac{K_{aCO_2}^2 C_{CO_2}^2 C_{H_2}^6 C_T^2}{K_s (1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^2} \right) \quad (81)$$

Colocando em evidência e substituindo $k = k_s K_a C_T^2$, onde k é a velocidade específica da reação e a constante de equilíbrio termodinâmico da reação é $K_e = \frac{K_{aCO_2}^2}{K_s K_{aCO_2}}$.

$$r_s = k \left\{ \frac{\left[(C_E C_{H_2O}^3) - \left(\frac{C_{CO_2}^2 C_{H_2}^6}{K_e} \right) \right]}{(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^2} \right\} \quad (82)$$

Admitindo que nas condições experimentais a reação seja irreversível a equação da lei da velocidade pode ser rescrita como a equação (83)

$$r_s = k \left(\frac{C_{et} C_{H_2O}^3}{(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^2} \right) \quad (83)$$

Aplicando aos coeficientes os parâmetros a serem determinados e com a substituição da equação de Arrhenius em (83) tem-se.

$$-r_E = A e^{-E_a/RT} \left(\frac{C_{et}^\alpha C_{H_2O}^\beta}{(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^\gamma} \right) \quad (84)$$

Combinando os valores de velocidade de reação determinados pela equação (58) e apresentados na tabela 15 foi possível determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na equação (84) por meio de uma regressão não linear utilizando o método de Gauss-Newton executada pelo programa Minitab 2014 e são apresentados na tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros Cinéticos para a reação de reforma do etanol.

Parâmetros Cinéticos	Valores estimados
Fator pré-exponencial (A)	37342,2
Energia de Ativação (Ea) (kJ mol ⁻¹)	37,99
Ordem de reação para o etanol (α)	0,52
Ordem de Reação para a água (β)	0,06
Coeficiente (γ)	0,6

Aplicando os valores estimados na tabela 16 a lei de velocidade para a reforma do etanol determinada pelo modelo Eley-Rideal (ER) a equação (84) pode ser reescrita como a equação (85) para o intervalo de temperatura entre 420 e 480 °C e com fração de alimentação de etanol entre 0,125 e 0,2. para o catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni

$$-r_E = 3,73 \cdot 10^4 e^{-37342,2/RT} \left(\frac{C_{et}^{0,52} C_{H_2O}^{0,06}}{(1 + K_{aCO_2} C_{CO_2})^{0,6}} \right) \quad (85)$$

O modelo ER apresentou ordem de reação para o etanol ($\alpha = 0,52$) e para água ($\beta=0,06$). Neste caso as ordens da reação discrepam das obtidas aplicando o modelo de

potências devido à diferença entre as metodologias aplicadas. A energia de ativação $E_a=37,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ está próxima a apresentada pelos modelos anterior e ao obtido por Akapan et al. (2007) por meio do modelo ER para o catalisador Ni - Al_2O_3 .

Conforme apresentado no modelo anterior os resíduos estatísticos apresentados pelo programa Minitab 2014, da regressão não linear obtida pelo método de Gauss-Newton apresentaram resíduos consistentes entre os valores fornecidos e o valor ajustado na resposta do modelo. A determinação da equação da velocidade de reação de reforma pelo modelo ER propiciou uma correlação $R^2 = 98,79\%$. Isto indica que o aumento de fatores envolvidos na modelagem do mecanismo pode melhorar a resposta dos valores preditos.

Assim as simplificações propostas para a determinação da ordem reacional dos reagentes e produtos aplicando o modelo de potências bem como a complexidade das reações envolvidas na reforma do etanol admitidas aplicando o modelo de Eley-Rideal, interfere diretamente nos valores dos parâmetros cinéticos. Deste modo é necessário haver uma convergência das condições reacionais para uma melhor representação das reações envolvidas na reforma do etanol gerando modelos cinéticos mais completos a serem aplicados na produção de hidrogênio.

5 CONCLUSÕES

A síntese dos catalisadores por impregnação simultânea em diferentes teores metálicos de níquel e cobre não demonstraram grandes diferenças nas propriedades texturais e de acidez na superfície do suporte.

Com os testes de seleção inicial dos catalisadores foi possível evidenciar a complexidade da reação de reforma pela quantidade de produtos obtidos (hidrogênio, CO, CO₂, acetaldeído, metano e etano) além do carbono depositado que pode alterar o regime de escoamento no interior do reator. Ficou evidente a maior conversão do etanol obtida pelo catalisador 0,1Na₂O-1Cu-5Ni que apresentou elevada interação entre a fase ativa e o suporte.

Mesmo com a ausência do promotor o catalisador 1Cu-5Ni também apresentou elevada seletividade do hidrogênio combinada com uma boa conversão. A análise da seletividade dos produtos indica este catalisador favorece principalmente a reforma direta do etanol e a decomposição, resultado da formação e descarbonilação de praticamente todo o acetaldeído formado.

Na segunda etapa do trabalho foi evidente a influência da concentração da alimentação da mistura entre etano e água e da temperatura sobre a conversão e a vazão molar dos produtos. Enquanto o aumento da temperatura proporcionou um aumento na conversão ficou evidente que a diminuição da fração molar de alimentação de etanol propicia um aumento da produção de hidrogênio.

Por meio do modelo de potências foi proposta uma equação de velocidade para a reforma do etanol nas reações promovidas com o 0,1Na₂O-1Cu-5Ni e 1Cu-5Ni. A Energia de Ativação e a ordem de reação determinadas para os catalisadores estão de acordo com a literatura. A ordem da reação da água indicou sua maior participação no mecanismo de reação que a reportada em outros trabalhos que envolveram modelos cinéticos dos tipos Lei de Potências e Eley Rideal. Deste modo as considerações adotadas no modelo de Lei de Potências não resultam em dados discrepantes aos obtidos com modelos complexos devido às inúmeras reações e mecanismos envolvidos na reforma do etanol promovida por diferentes catalisadores e condições reacionais

7 REFERÊNCIAS

AKANDE, A., ABOUDHEIR, A., IDEM, R., DALAI, A., Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, pp. 1707-1715, 2006.

AKPAN, E., AKANDE, A., ABOUDHEIR, A., IBRAHIM, H., IDEM, R., Experimental, kinetic and 2-Dreactormodeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor, **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 3112-3126, 2007.

ALONSO, C. G., **Catalisadores para Produção de Hidrogênio a partir de Reações entre Etanol e Vapor d'água**, Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2008.

ALONSO, C. G., FURTADO, A. C., CANTÃO, M. P., SANTOS, O. A. A. dos; FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 3333-3341, 2009.

ALVARADO, F. D., GARCIA, F., Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation, **Chemical Engineering Journal**, v. 165, pp. 649-657, 2010.

AUGUSTO, B. L., COSTA, L. O. O., NORONHA, F. B., COLMAN, R. C., MATTOS, L. V., Ethanol reforming over Ni/CeGd catalysts with low Ni content, v. 37, pp. 12258-12270.

AUPRÊTRE, F., DESCORME, C., DUPREZ, D., CASANAVE, D., UZIO, D., Ethanol steam reforming over $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$ spinel oxide-supported Rh catalysts, **Journal of Catalysis**, v. 233, pp 467-477, 2005.

BENITO M., SANZ J. L., ISABEL R., PADILLA R., ARJONA R., DAZA L., Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production, **Journal of Power Sources**, v. 151, pp. 11-17, 2005.

BENITO M., PADILLA R., RODRÍGUEZ J. L., SANZ J. L., DAZA L., Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure, **Journal of Power Sources**, v. 169, pp. 167-176, 2007.

BERRY, G. D., Hydrogen Production, **Encyclopedia of Energy**, v. 3, pp. 253-265, 2004.

BOLZON, L. B., **Nb₂O₅ como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina**, Dissertação de Mestrado da Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, Brasil, 2007.

BREEN, J. P., BURCH, R., COLEMAN, H. M., Metal-catalyzed steam reforming of ethanol in production of hydrogen for fuel cell applications, **Applied catalysis B: Environmental**, v. 39, pp. 65-74, 2002.

CARRERO, A., CALLES, J. A., VIZCAÍNO, A. J., Hydrogen production by steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation, **Applied Catalysis A: General**, v. 327, pp. 82-94, 2007.

CARRERO, A., CALLES, J. A., VIZCAÍNO, A. J., Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming, **Chemical Engineering Journal**, v. 163, pp. 395-402, 2010.

CASANOVAS, A., ROING, M., LEITENBURG, C., TROVARELLI, A., LLORCA, J., Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycomb doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 7690-7698, 2010.

CHEN, L.-C., LIN, S. D., The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, pp 639-649, 2011.

CHICA, A., SAYAS, S., Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite, **Catalysis Today**, v. 146, pp. 37-43, 2009.

CIAMBELLI, P., PALMA, V., RUGGIERO, A., Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, pp 190-197, 2010.

CIOLA, R., **Fundamentos da catálise**, Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

COMAS, J., MARINÑO J., LABORDE, M., AMADEO, N., Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, **Chemical Engineering Journal**, v. 98, pp. 61-68, 2004.

DICKS, A. L., Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, **Journal of Power Sources**, v. 61, pp. 113-124, 1996.

ELIAS, K. F. M., LUCRÉDIO, A. F., ASSAF, E. M., Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 4407-4417, 2013.

FOGLER, H. S., **Elementos de engenharia das reações químicas**, Rio de Janeiro, LTC, 2002.

FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N., SPADARO, L., FRUSTERI, F., Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts, **Catalysis Communications**, v. 4, pp. 259-268. 2003.

FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADARO, L., BONURA, G., CAVALLARO, S., Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for production of hydrogen for MCFC, **Journal of Power Sources**, v. 132, pp. 139-144, 2004.

FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support material, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 7189-7196, 2009.

FURTADO, A. C., **Síntese e avaliação de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol**, Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2009.

GAIOTO, C., DIAS, C. I., ALVES, F. A., DANCINI, I., FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Influência da Acidez/teor de K_2O no desempenho de Catalisadores na Reforma do Etanol com Vapor d'água. In: *XXII Congresso Ibero-americano de Catálise*, Chile, 2010.

GUARIDO, C. E. M., CESAR, D. V., SOUZA, M. M. V. M., SCHMAL, M., Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb_2O_5 catalyst, **Catalysis Today**, v. 142, pp. 252-257, 2009.

HAN, X., YU, Y., HE, H., ZHAO, J., Low CO content hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over $CuO-CeO_2$ catalysts at low-temperature, **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, pp. 861–868, 2013.

HOTZA, D., DINIZ da COSTA, J. C., Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp. 4915-4935, 2008.

IZADI, H. RASHIDI, A. M., ZERAATKAR, A., VARMAZYAR, H., RASHTCHI, M., Preparation of highly stable bimetallic Ni e Cu catalyst for simultaneous production of hydrogen and fish-bone carbon nanofibers: Optimization, effect of catalyst preparation methods and deactivation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 7765-7779, 2014.

LIMA, S. M., ASSAF, J. M., Síntese e caracterização de perovskitas $LaNi_{(1-x)}CO_xO_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 , **Química Nova**, v. 30, n. 2, pp.298-303, 2007.

LINDSTRÖM, B., PETTERSSON, L., J., Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, pp. 923-933, 2001.

LLERA, I., MAS, V., BERGAMINI, M. L., LABORDE, M., AMADEO, N., Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study, **Chemical Engineering Science**, v. 71, pp. 356-366, 2012.

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**, v. 26, pp. 665-668, 2001.

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**, v. 29, pp. 67-71, 2004.

MAS, V., KIPREOS, R., AMADEO, N., LABORDE, M., Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, pp. 21-28, 2006.

MAS, V., BARONETTI, G., AMADEO, N., LABORDE, M., Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor kinetic study, **Chemical Engineering Journal**, v. 138, pp. 602-607, 2008.

MATTOS, A. R. J. M., PROBST, S. H., AFONSO, J. C., SCHMAL, M., Hydrogenation of 2-Ethyl-hexen-2-al on Ni/Al₂O₃ Catalysts, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 15, no. 5, pp. 760-766, 2004

MORGENSTERN, D. A., FORNANGO, J. P., Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated Raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation, **Energy & Fuels**, v. 19, pp. 1708-1716, 2005.

MOMIRLAN, M., VEZIROGLU, T. M., The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, **Hydrogen Energy**, v. 30, pp 795-802, 2005.

MOZER, T. S., PASSOS, F. B., Selective CO oxidation on Cu promoted Pt/Al₂O₃ and Pt/Nb₂O₅ catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, pp. 13369-13378, 2011.

NOWAK, I., ZIOLEK, M., Niobium compounds: preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis, **Chemical Reviews**, v. 99, pp 3603-3624, 1999.

ORUCU, E., GOKALILER, F., AKSOYLU, A. E., ONSAN, Z. I., Ethanol steam reforming for hydrogen production over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃, **Catalysis Letters**, v. 120, pp. 198-203, 2008.

PADILLA. R., BENITO, M., RODRÍGUEZ, L., SERRANO, A., MUÑOZ, G., DAZA. L., Nickel and Cobalt as active phase on supported zirconia catalysts for bio-ethanol reforming: Influence of the reaction mechanism on catalysts performance, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 192:pp. 158-164, 2009.

PALMA, V., CASTALDO, F., CIAMBELLI, P., IAQUANTIello, G., CAPITANI, G., On the activity of bimetallic catalysts for ethanol steam reforming, **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 38, PP. 6633-3345, 2013.

POGGIO-FRACARRI, E., MARIÑO, F., LABORDE, M., BARONETTI, G., Copper and nickel catalysts supported on praseodymium-doped ceria (PDC for water-gas shift reaction, **Applied Catalysis A: General**, v. 460-461. pp. 15-20, 2013.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., Estudo de catalisadores a base de cobre e níobio na reação de reforma a vapor de etanol, **Acta Scientiarum Technology**, v. 29, pp. 1-7, 2007.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P., **Avaliação de catalisadores e da cinética da reação de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e água**, Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, 2007.

ROSSI, C. C. R. S., ALONSO, C. G., ANTUNES, O. A. C., GUIRARDELLO, R., CARDOZO-FILHO, L., Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerin for hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, v34, pp. 323-332, 2009.

SAAVEDRA, A., “Catalisadores e Difração de Raios-X”, In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H. e MACHADO, F. J. (Ed), **2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos: UFSCar, 2001.

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 catalyst, **Chemical Engineering Journal**, v. 125, pp. 139-147, 2007.

SCHMAL, MARTIN. **Cinética e reatores, aplicação na engenharia química**, Exercícios e teoria, RIO DE JANEIRO: SYNERGIA, 2010.

SILVA, A. L. da, MALFATTI, C. F., MÜLLER, I. L., Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, pp. 4321-4330, 2009.

SIMSON, A., WATERMAN, E., FARRAUTO, R., CASTALDI, M., Kinetic and process study for ethanol reforming using a Rh/Pt washcoated monolith catalyst, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, pp. 58-64, 2009.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Bookman – Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química, Porto Alegre, 2002.

SONG, H., ZHANG, L., WATSON, R. B., BRADEN, D., OZKAN, U. S., Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts, **Catalysis Today**, v. 129, pp. 346-354, 2007.

SUN, J., QIU, X., WU, F., ZHU, W., H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, pp. 437-445, 2005.

TANABE, K., Catalytic application of niobium compounds, **Catalysis Today**, v. 78, pp. 65-77, 2003.

TUZA, P. V., MANFRO, R. L., RIBEIRO, N. F. P., SOUZA, M. M. V. M., Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni-Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors, **Renewable Energy**, v. 50, pp. 408-414, 2013.

TOSCANI, L. M., ZIMICZ, M. G., CASANOVA, J. R., LARRONDO, S. A., Ni-Cu/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O₂ bimetallic cermets for electrochemical and catalytic applications, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 8759-8766, 2014.

TRANE-RESTRUP, R., DAHL, S., JENSEN, A. D., Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, pp. 15105-15118, 2013.

TRIMM, D. L., Design of Industrial Catalysts, **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam, Netherlands, 1980.

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

VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P., DHINGRA, S. C., Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 21, n. 1, pp. 13-18, 1996.

VICENTE, J., ERENA, J., MONTERO, C., AZKOITI, M. J., BILBAO, J., GAYUBO, A. G., Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 18820-18834, 2014.

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

VIZCAÍNO, A., J., ARENA, P., BARONETTI, G., CARRERO, A., CALLES, J., A., LABORDE, M., A., AMADEO, N., Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, pp 3489-3492, 2008.

VIZCAÍNO, A. J., CARRERO, A., CALLES, J. A., Ethanol steam reforming on Mg- and Ca- modified Cu-Ni/SBA15 catalysts, **Catalysis Today**, v. 146, pp 63-70, 2009.

YAN, J., WU, G., GUAN, N., LI, L., Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity, **Applied Catalysis B: Environmental**, pp. 280-288, 2014.

WANG, F., CAI, W., DESCORME, C., PROVENDIER, H., SHEN, W., MIRODATOS C., SCHUURMAN, Y., From mechanistic to kinetic analyses of ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalyst, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, pp. 18005-18015. 2014.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M., Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, v. 23, pp. 538-546, 2000.

WILD, P. J., CERHAAK, M. J. F. M., Catalytic production of hydrogen from methanol, **Catalysis Today**, v. 60, pp. 3-10, 2000.