

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

**REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA EM MONÓLITO
CERÂMICO REVESTIDO COM CATALISADOR DE CuNi/CeO₂ E
CuNi/Na₂O/Nb₂O₅**

ALINE DOMINGUES GOMES

Maringá – PR – Brasil

Março de 2019

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

**REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA EM MONÓLITO
CERÂMICO REVESTIDO COM CATALISADOR DE CuNi/CeO₂ E
CuNi/Na₂O/Nb₂O₅**

Aline Domingues Gomes

Engenheira Química, UEM, 2016

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Henrique B. de
Faria

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como
parte integrante do requisito para obtenção
de Grau de Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Março de 2019

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

G633r Gomes, Aline Domingues
Reforma do etanol com vapor d'água em monólito cerâmico revestido com catalisador de CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ / Aline Domingues Gomes. -- Maringá, 2019.
xvii, 71 f. : il. (algumas color.)

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza.
Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Henrique B. de Faria.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Reação catalítica (Engenharia química). 2. Etanol - Reação de reforma. 3. Hidrogênio - Produção. 4. Energia - Fontes renováveis. 5. Catálise. I. Souza, Marcos de, orient. II. Faria, Sérgio Henrique B. de. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

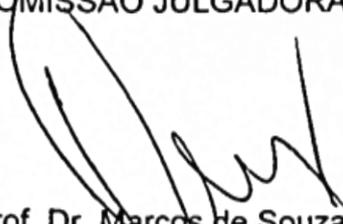
CDD 23.ed. 660.2995

Síntique Raquel de C. Eleuterio - CRB 9/1641

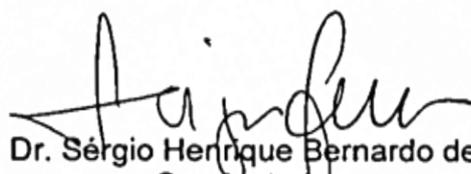
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Aline Domingues Gomes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de março de 2019.

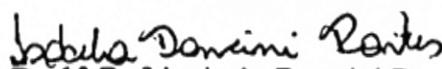
COMISSÃO JULGADORA



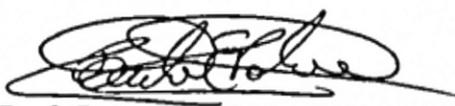
Prof. Dr. Marcos de Souza
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Coorientador



Prof.ª Dr.ª Isabela Dancini Pontes
Membro



Prof. Dr. Paulo Eduardo Polon
Membro

Essa dissertação é dedicada

Aos meus pais, Iara e Klauter, por me apoiarem, incentivarem e me fazerem chegar onde hoje estou.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir chegar onde hoje estou e por poder conhecer e trabalhar com pessoas tão maravilhosas.

A minha irmã Amanda e aos meus pais, Iara e Klauter, pelo amor e incentivo.

Ao professor Marcos de Souza, pela oportunidade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Donizete, Fernando, Guerra e Valmir, por sua fundamental e indispensável participação no processo de conserto do módulo experimental e sempre dispostos a ajudar.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa pelas análises realizadas (COMCAP/UEM).

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ).

Aos amigos do laboratório de catálise, pela amizade, respeito e auxílio nos mais variados problemas.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

Reforma do Etanol com Vapor d'Água em Monólito Cerâmico Revestido com Catalisador de CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅

Autora: Aline Domingues Gomes

Orientador: Marcos de Souza

Coorientador: Sérgio Henrique B. de Faria

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de março de 2019.

RESUMO

A mudança climática e o esgotamento dos combustíveis fósseis são os principais motivos que levam à tecnologia do hidrogênio. A produção de hidrogênio a partir do etanol é considerada um caminho promissor para o desenvolvimento sustentável de energia, que está passando por um crescimento explosivo na última década. O etanol é um candidato sustentável devido à sua natureza renovável, disponibilidade crescente, natureza biodegradável, baixa toxicidade e facilidade de transporte. Pode ser facilmente convertido em uma mistura rica em hidrogênio por meio do processo de reforma catalítica do etanol com vapor d'água. Além das condições de operação, o rendimento de hidrogênio depende muito da natureza do metal e do suporte selecionado. O presente trabalho trata da preparação, caracterização e avaliação da reação utilizando catalisadores estruturados para geração de hidrogênio via reforma a vapor do etanol. Para estes fins, monólitos de cordierita de 400 cpsi com comprimento de 5 cm e 10 cm foram revestidos com os catalisadores CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ pelo método de *dip-coating*. Os catalisadores foram caracterizados por absorção atômica, análise textural, RTP, MEV e DRX. As condições operacionais foram temperatura de 450 °C e razão molar de água:etanol de 10:1. A conversão e seletividade do hidrogênio foram verificadas para o sistema utilizando catalisadores monolíticos e em pellets. O MEV mostrou uma camada de catalisador uniforme e bem coberta. Os monólitos foram testados com sucesso para produção de gás hidrogênio a partir da reforma a vapor do

etanol. A principal rota de obtenção de H_2 em todos os casos foi a decomposição do etanol. Nenhum dos catalisadores teve conversão completa de etanol, mas todos tiveram uma geração pequena de subprodutos (acetaldeído, acetona, etano, etileno). Os catalisadores apresentaram comportamentos distintos, devido às suas características de suporte diferentes. Para os catalisadores suportados em Nb_2O_5 , foi favorecida a formação de etileno pela desidratação do etanol. Para os catalisadores suportados em CeO_2 , houve formação de acetona devido a influência do suporte. Os catalisadores de $CuNi/CeO_2$ em pellets (PCNC6) e revestidos na cordierita (MCNC10) com carga de 6,5 g apresentaram maior conversão e seletividade ao H_2 , além de menor distribuição de produtos, o que os tornam melhores candidatos a produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol.

Ethanol Steam Reforming with Ceramic Monolith Coated with CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ Catalyst

Autora: Aline Domingues Gomes

Orientador: Marcos de Souza

Coorientador: Sérgio Henrique B. de Faria

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de março de 2019.

ABSTRACT

Climate change and fossil fuel depletion are the main reasons leading to hydrogen technology. Hydrogen production from ethanol is regarded as a promising way for energy sustainable development, which is undergoing an explosive growth over the last decade. Ethanol is a sustainable candidate because of its renewable nature, increasing availability, biodegradable nature, low toxicity, and ease of transport. It can be easily converted to a hydrogen rich mixture through catalytic steam reforming process. Besides operating conditions, hydrogen yield greatly dependent on the nature of metal and the support selected. The present work reports on the preparation, characterization and reaction evaluation of structured catalysts toward hydrogen generation via ethanol steam reforming. To these ends, 400 cpsi cordierite monoliths of 5 cm and 10 cm were coated with CuNi/CeO₂ and CuNi-Na₂O/Nb₂O₅ catalyst by dip-coating method. The catalysts were characterized by textural analysis, TPR, SEM/EDS and XRD. Operating conditions were temperature of 450 °C and water:ethanol molar ratio of 10:1. The conversion and hydrogen selectivity were verified for the system using monoliths and pellets catalysts. SEM showed a uniform and well-covering catalyst layer. The monoliths were successfully tested for hydrogen production from ethanol steam reforming. The main route for H₂ obtainment in all cases was ethanol decomposition. None of the catalysts had complete ethanol conversion but all had a low generation of by-products (acetaldehyde, acetone, ethane, ethylene). The catalysts presented distinct behaviors, due to their different support

characteristics. For the catalysts supported in Nb_2O_5 , ethylene formation was favored by ethanol dehydration. For the catalyst supported in CeO_2 , there was formation of acetone due to the influence of the support. The CuNi/ CeO_2 in pellets (PCNC6) and coated on cordierite (MCNC10) catalysts with load of 6,5 g showed higher conversion and selectivity to H_2 and lower product distribution, which makes them the best candidate for hydrogen production by ethanol steam reforming.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Produção do Hidrogênio.....	4
2.2	Produção de Etanol.....	5
2.3	Reforma do Etanol com Vapor d'Água	6
2.3.1	Catalisadores para reforma do etanol com vapor d'água.....	8
2.4	Características dos catalisadores.....	17
2.4.1	Análise textural por adsorção-dessorção de N ₂	17
2.4.2	Difração de Raios X	17
2.4.3	Redução à Temperatura Programada.....	19
2.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Materiais.....	24
3.2	Métodos.....	24
3.2.1	Preparação dos Catalisadores.....	24
3.2.2	Dip-coating.....	26
3.3	Caracterizações.....	28
3.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica	28
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)	29
3.3.3	Redução à Temperatura Programada (RTP)	29
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	29
3.3.5	Análise Textural	29
3.3.6	Reologia.....	30
3.3.7	Teste de Aderência.....	30
3.4	Testes catalíticos.....	30

3.4.1	Descrição da Unidade Experimental	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Espectrometria de Absorção Atômica	37
4.2	Difração de Raios X (DRX).....	37
4.3	Redução à Temperatura Programada (RTP)	39
4.4	Análise Textural.....	40
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	43
4.6	Reologia	48
4.7	Dip-coating	50
4.8	Teste de Aderência	52
4.9	Testes Catalíticos	53
4.9.1	Catalisadores CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ em pellets e estruturados.....	53
4.9.2	Catalisadores CuNi/CeO ₂ em pellets e estruturados.....	57
4.9.3	Comparação entre os catalisadores.....	61
5	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Quotas de combustível do mundo de (a) fornecimento total de energia primária (TPES), (b) geração de eletricidade, e (c) emissões de CO ₂ em 2016 (Outros: incluem energia geotérmica, solar, eólica, térmica, etc.). Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018a)	3
Figura 2-2. Previsão de mudança na produção de etanol entre 2017 e 2023 e participação da produção global de etanol por país. Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018b)	5
Figura 2-3. Catalisadores estruturados: monólitos de cerâmica e de metal e espuma.	12
Figura 2-4. Efeito da forma e tamanho no acúmulo nos cantos produzido por washcoating. FONTE: (SANZ et al., 2013).....	16
Figura 2-5. Carga de recobrimento versus viscosidade aparente da suspensão.....	16
Figura 2-6. Difratogramas do suporte comercial e do catalisador CuNi/CeO ₂ . Fonte: (DANCINI-PONTES et al., 2015)	18
Figura 2-7. Difratogramas do (c) Nb ₂ O ₅ calcinado a 500 °C e (d) CuNi/Nb ₂ O ₅ -Na. Fonte: (DANCINI-PONTES et al., 2015).....	19
Figura 2-8. (a) Difratogramas de raios X de cordierita calcinados a 350°C e amostras de CuO-NiO suportado em cordierita calcinadas a 350-700°C. (b) Difratograma do monólito recoberto (Rh/CeO ₂) e sem recobrimento. Fonte: (BARUAH et al., 2017; EL-SHOBAKY; FAHMY, 2006).....	20
Figura 2-9. RTP do catalisador Cu-Ni/NbxOy. Fonte: (DA SILVA et al., 2017)....	21
Figura 2-10. Redução a temperatura programada do catalisador CuNi/CeO ₂ . Fonte: (DANCINI-PONTES et al., 2015)	21
Figura 2-11. Microscopia eletrônica de varredura da cordierita (a) sem e (c) com recobrimento de γ-Al ₂ O ₃ . Fonte: (YUAN et al., 2016)	22
Figura 2-12. Evolução da carga no washcoating.....	23
Figura 3-1. Programação da mufla para calcinação.	25
Figura 3-2. Substrato cerâmico – a) face lateral e b) face superior.	26
Figura 3-3. Esquema representativo do módulo utilizado para dip-coating.	27
Figura 3-4. Monólitos recobertos com o catalisador CuNi/CeO ₂ (a) com o catalisador CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ (b).....	28

Figura 3-5. Esquema da unidade de testes catalíticos.	33
Figura 3-6. Programa de ativação in situ dos catalisadores.	34
Figura 4-1. DRX das amostras de CeO_2 e CuNi/CeO_2 calcinado.	38
Figura 4-2. DRX das amostras de Nb_2O_5 e $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado.	39
Figura 4-3. RTP do catalisador CuNi/CeO_2	40
Figura 4-4. RTP do catalisador $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$	41
Figura 4-5. Isotermas de adsorção dos suportes a) CeO_2 e b) Nb_2O_5 e dos catalisadores em pó c) CuNi/CeO_2 e d) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$	43
Figura 4-6. Micrografias dos catalisadores (a) CuNi/CeO_2 e (b) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ com ampliação de 3000x.	43
Figura 4-7. Micrografias da cordierita. Imagens do topo com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x e dos (c) canais com ampliação de 2000x.	45
Figura 4-8. Monólito revestido com $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ com bolhas.	45
Figura 4-9. Micrografias do monólito recoberto com o catalisador CuNi/CeO_2 . Imagens do (a) topo do monólito e do canal com ampliações de (b) 1000x e (c) 10000x.	46
Figura 4-10. Micrografias do monólito recoberto com o catalisador $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$. Imagens do (a) topo do monólito e do canal com ampliações de (b) 1000x e (c) 3000x.	47
Figura 4-11. EDX dos monólitos recobertos com catalisador (a) CuNi/CeO_2 e (b) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$	48
Figura 4-12. Resultado da reologia das slurries. a) Gráfico de SCNC; b) gráfico de SCNN.	49
Figura 4-13. Dip-coating dos monólitos em suspensões com CuNi/CeO_2 ou $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$. Incremento de massa (%) em cada mergulho na suspensão SCNN dos monólitos a) MCNN5 e b) MCNN10; Incremento de massa (%) em cada mergulho na suspensão SCNC dos monólitos c) MCNC5 e d) MCNC10.	51
Figura 4-14. Consolidação do dip-coating para os monólitos recobertos com (a) CuNi/CeO_2 e (b) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$	52
Figura 4-15. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNN3 e (b) MCNN5.	53
Figura 4-16. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNN3 e (b) MCNN5.	54

Figura 4-17. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNN6 e (b) MCNN10.....	55
Figura 4-18. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNN6 e (b) MCNN10.....	56
Figura 4-19. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNC3 e (b) MCNC5.....	58
Figura 4-20. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNC3 e (b) MCNC5.....	59
Figura 4-21. Distribuição de produtos para os testes catalíticos para os catalisadores (a) PCNC6 e (b) MCNC10.....	60
Figura 4-22. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNC6 e (b) MCNC10.....	61
Figura 4-23. Distribuição de produtos para os catalisadores empregados.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3-1. Tabela com reações realizadas	35
Tabela 4-1. Dados da análise de absorção atômica.	37
Tabela 4-2. Análise textural das amostras dos diferentes catalisadores por adsorção/dessorção de N ₂	41
Tabela 4-3. Análise quantitativa elementar por EDX do monólito recoberto com catalisador CuNi/CeO ₂	46
Tabela 4-4. Análise quantitativa elementar por EDX do monólito recoberto com catalisador CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅	47
Tabela 4-5. Características das dispersões catalíticas.	49
Tabela 4-6. Teste de aderência dos catalisadores estruturados - quantidade percentual remanescente de catalisador no monólito.	52

NOMENCLATURA

2θ	Ângulo de Bragg
BET	Brauner, Emmet e Teller
C_2H_4	Eteno; etileno
C_2H_4O	Acetaldeído
C_2H_6	Etano
C_3H_6O	Acetona
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CeO_2	Óxido de cério
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
cpsi	Células por polegada quadrada
Cu	Cobre
d_{part}	Diâmetro da partícula do catalisador
DRX	Difratometria de raios X
EDX	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
F	Vazão molar;
F_{A0}	Vazão molar inicial de etanol
GHSV	Velocidade especial horária mássica
H_2	Hidrogênio
i	Componente da mistura
L	Comprimento do reator
MCNC10	Monólito de 10 cm recoberto com CuNi/CeO ₂
MCNC5	Monólito de 5 cm recoberto com CuNi/CeO ₂
MCNN10	Monólito de 10 cm recoberto com CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅
MCNN5	Monólito de 5 cm recoberto com CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Na ₂ O	Óxido de níquel
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
\dot{n}_i	Vazão molar média do produto

\dot{n}_{total}	Vazão molar média dos produtos com exceção da água
Ni	Níquel
PCNC3	CuNi/CeO ₂ em pellets
PCNC6	CuNi/CeO ₂ em pellets
PCNN3	CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ em pellets
PCNN6	CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ em pellets
RTP	Redução à temperatura programada
W/F _{A0}	Tempo de residência
X	Conversão

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia e o aquecimento global devido ao uso de combustíveis fósseis indicam a necessidade de encontrar alternativas para substituir o uso do petróleo por fontes de energia limpa e renovável. Dentre as alternativas para a produção de energia segura, a energia oriunda do hidrogênio é uma das que mais recebe destaque.

Existem várias vias de produção de hidrogênio, como eletrólise, reações biológicas, gaseificação de biomassa, reforma a vapor e oxidação parcial de hidrocarbonetos e de álcoois. Apesar de haver a possibilidade de aquisição de hidrocarbonetos a partir da biomassa, na prática eles são adquiridos a partir de fontes fósseis e não renováveis. Dentre as matérias-primas não fósseis, o etanol tem várias vantagens na geração de H₂ para células a combustível, graças as suas condições de armazenamento, manuseio, transporte de forma segura devido à sua baixa toxicidade e volatilidade, além de ser considerada uma matéria-prima renovável obtida por meio da fermentação da biomassa. Assim, a reforma do etanol com vapor d'água surge como uma solução atrativa para gerar hidrogênio.

Existem inúmeros artigos na literatura a respeito da reforma a vapor do etanol em que tem sido investigado o comportamento de fases ativas em diferentes suportes. Entre os suportes estudados pode-se citar Al₂O₃ (GONZÁLEZ-GIL *et al.*, 2016), SiO₂ (CHEN e LIN, 2014), CeO₂ e Nb₂O₅ (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015). Como fase ativa, as escolhas comuns são Pt, Pd, Rh, Cu, Ni e Co (CONTRERAS *et al.*, 2014). Alguns catalisadores suportados bimetálicos também foram desenvolvidos, como Cu-Ni (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015 e DA SILVA *et al.*, 2017) e Rh-Pd (LÓPEZ *et al.*, 2013).

O uso de catalisadores estruturados possui vantagens em relação ao uso de pó ou pellets. As estruturas monolíticas podem ser utilizadas como substrato para obter sistemas catalíticos com boa estabilidade estrutural e térmica, minimizar a queda de pressão e evitar o entupimento do reator (CYBULSKI e MOULIJN, 2006).

Nesse contexto, os catalisadores utilizados serão CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅, que são objetos de estudo do grupo de catálise do Departamento de Engenharia Química / UEM, suportados em cordierita. Os catalisadores em pó serão preparados com base no trabalho realizado por Dancini-Pontes *et al.* (2015).

O presente trabalho tem como objetivo geral comparar a eficácia das reações de reforma do etanol com vapor d'água sobre catalisadores CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ pelletizados e suportados em cordierita. Para que o objetivo geral fosse alcançado, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- Testar a capacidade dos catalisadores em viabilizar a reforma a vapor do etanol;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados;
- Verificar a influência da carga/fase ativa na produtividade de hidrogênio;
- Verificar a influência do uso de monólitos e catalisadores pelletizados na reação de reforma;
- Associar as caracterizações com os resultados dos testes catalíticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Crise energética, aquecimento global, mudanças climáticas e necessidade de desenvolvimento sustentável tem despertado interesse global no desenvolvimento de fontes de energia renováveis.

Um dos principais desafios do século XXI é acompanhar o crescimento da demanda global de energia devido ao aumento da população e ao aumento dos padrões de vida. Por exemplo, em 2016, 23 TWh de energia foram consumidos por aproximadamente 7,4 bilhões de pessoas em todo o mundo. Até 2050, espera-se que esses números aumentem para 30 TWh e nove bilhões de pessoas. A Figura 2-1 apresenta as quotas mundiais de combustíveis no fornecimento total de energia primária (TPES), na geração de eletricidade e nas emissões de CO₂ resultantes. A partir da Figura 2-1, pode-se ver que 86% da oferta global de energia foi suprida pelos combustíveis fósseis em 2016. No entanto, devido à sua natureza limitada, os combustíveis fósseis não devem acompanhar o aumento da demanda por energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018a).

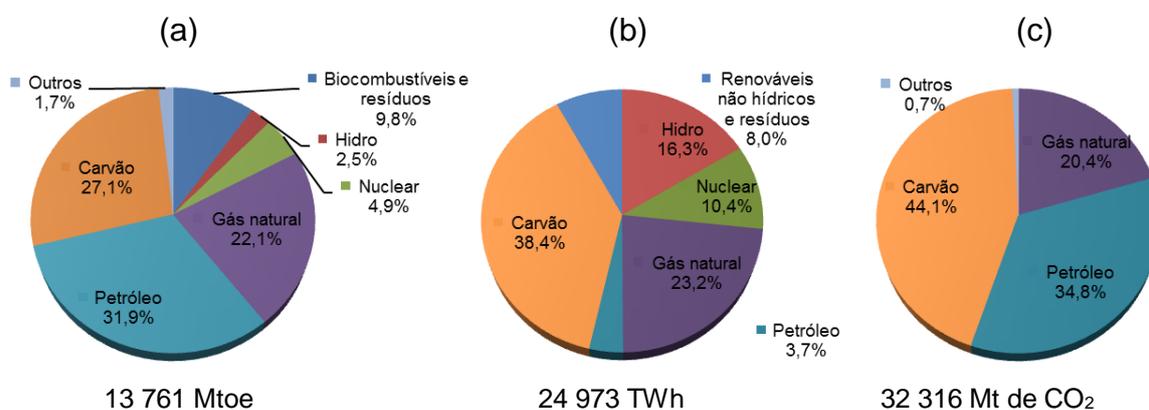


Figura 2-1. Quotas de combustível do mundo de (a) fornecimento total de energia primária (TPES), (b) geração de eletricidade, e (c) emissões de CO₂ em 2016 (Outros: incluem energia geotérmica, solar, eólica, térmica, etc.). Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018a)

Juntamente com as questões econômicas, as emissões de gases de efeito estufa (principalmente CO₂) como resultado da utilização de combustíveis fósseis

e sua contribuição para o aquecimento global têm levantado sérias preocupações ambientais. Portanto, a mudança para uma fonte de energia que seja renovável poderia reduzir muito as emissões relacionadas ao CO₂ e seu efeito sobre o aquecimento global (TRYGVE RIIS *et al.*, 2006).

Reduzir a dependência de combustíveis fósseis e minimizar as emissões prejudiciais ao meio ambiente pode ser alcançado por fontes de energia sustentáveis. Com emissões de uso final próximas de zero e recursos continuamente reabastecidos, o hidrogênio pode ser uma fonte de energia sustentável. Sob tal cenário, os pesquisadores aguardam o hidrogênio como a energia futura para células a combustível, dispositivo utilizado para converter diretamente energia química em energia elétrica (DINCER, 2012; DINCER; ACAR, 2014).

2.1 Produção do Hidrogênio

Como o hidrogênio é quimicamente muito ativo e raramente permanece como um único elemento, o encontramos normalmente combinado com outros elementos, como o oxigênio na água, o carbono no metano, e nos compostos orgânicos. A quebra destas ligações na água permite produzir hidrogênio e então utilizá-lo como combustível. Existem muitos processos que podem ser utilizados para quebrar estas ligações (DINCER, 2012).

Existem várias vias de produção de hidrogênio, como eletrólise, reações biológicas, gaseificação e pirólise de biomassa, reforma a vapor e oxidação parcial de hidrocarbonetos. Em todo o mundo, 50% das matérias-primas de gases naturais são utilizadas para a produção de hidrogênio via reforma a vapor, que não é uma fonte renovável. Outras alimentações como metanol e etanol também foram usados para a reforma a vapor para produzir hidrogênio. Entre estas, a reforma a vapor com etanol, utilizando um catalisador apropriado, demonstra ser a maneira mais eficiente de produção de hidrogênio de forma renovável (TRYGVE RIIS *et al.*, 2006; DINCER; ACAR, 2014; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

Entre as várias alternativas de matérias-primas renováveis, o etanol tem sido considerado uma matéria-prima atraente devido ao seu conteúdo relativamente alto de hidrogênio, disponibilidade, não toxicidade, facilidade de

armazenamento ou manuseio e segurança. Como a biomassa absorve dióxido de carbono da atmosfera para seu crescimento, a reforma do etanol derivado da biomassa não contribui para o aquecimento global, pois todo o CO₂ formado na reação de reforma pode ser reciclado à biomassa por meio da fotossíntese (CONTRERAS *et al.*, 2014; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

2.2 Produção de Etanol

O etanol geralmente é obtido a partir da fermentação de açúcares de plantas como cana-de-açúcar, milho e beterraba. Os Estados Unidos ocupam o primeiro lugar e o Brasil ocupa o segundo lugar como os maiores produtores de etanol combustível. Eles representaram cerca de 80% da produção mundial de etanol em 2017 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018b).

Para produção de etanol, o milho é a principal matéria-prima nos Estados Unidos e o Brasil usa principalmente a cana-de-açúcar. A produção de etanol pode crescer mais de 20% até 2023 com o Brasil, a China e os Estados Unidos fazendo as maiores contribuições, como pode ser observado na Figura 2-2 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018b).

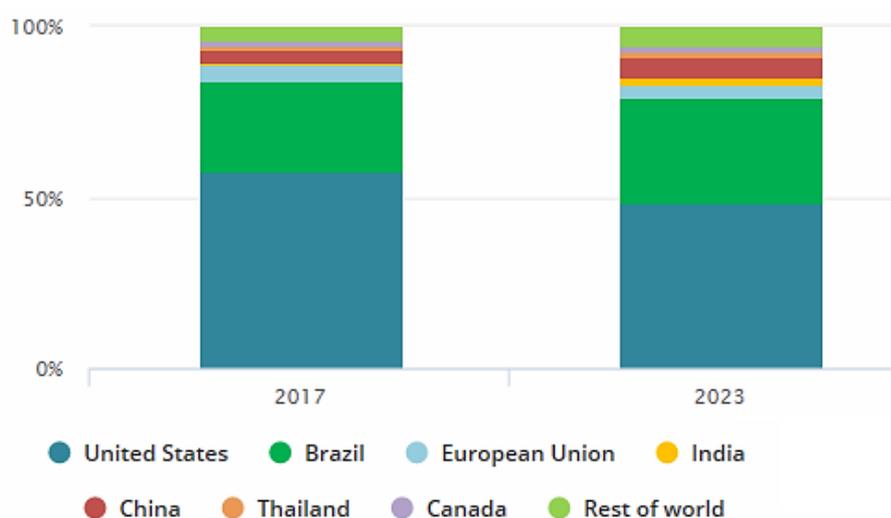


Figura 2-2. Previsão de mudança na produção de etanol entre 2017 e 2023 e participação da produção global de etanol por país. Fonte: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2018b)

2.3 Reforma do Etanol com Vapor d'Água

As vias de reação e a termodinâmica da reforma a vapor do etanol foram estudadas extensivamente. A reforma do etanol com vapor d'água, utilizando um catalisador apropriado, parece ser a maneira mais eficiente de produção de hidrogênio, representada pela seguinte equação estequiométrica:



As possíveis vias de reação da reforma a vapor de etanol são resumidas a seguir (CONTRERAS *et al.*, 2014; MATTOS *et al.*, 2012; NI; LEUNG; LEUNG, 2007):

- Desidrogenação



- Decomposição do acetaldeído



- Reforma a vapor do acetaldeído



- Desidratação



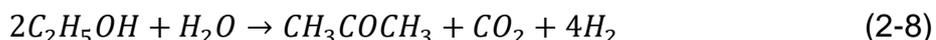
- Formação de coque



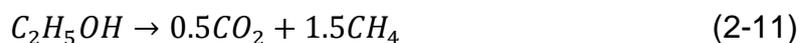
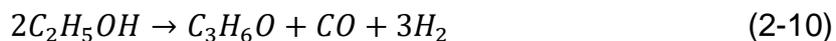
- Hidrogenólise do etanol para metano e água:



- Formação de acetona via condensação aldólica, seguida de desidrogenação:



- Decomposição



- Metanação



- Decomposição do metano



- Reforma com vapor d'água do metano:



- Reforma do metano a seco:



- Deslocamento gás-água



- Reação Boudouard



Nas reações mencionadas anteriormente, os catalisadores possuem papel crucial na reatividade para a conversão completa do etanol. No entanto, cada catalisador induz a diferentes vias e, portanto, a seleção de um catalisador adequado desempenha um papel vital na reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio. Os catalisadores devem maximizar a seletividade do hidrogênio e inibir a formação de coque, bem como a produção de CO (MATTOS *et al.*, 2012).

A desativação de catalisadores depende de diversos fatores, no entanto a desativação por coque é comum em reações que envolvem hidrocarbonetos. A deposição de coque ocorre pela degradação dos hidrocarbonetos envolvidos na reação, formando carbono que se deposita na superfície ou nos poros do catalisador, bloqueando fisicamente os sítios ativos e evitando que os mesmos catalisem a reação. Existe a desativação por envenenamento, onde uma substância presente no meio reacional é quimissorvida causando alteração no catalisador, além da desativação por envelhecimento, na qual o catalisador perde sua eficiência por sinterização (HILL; ROOT, 2014).

2.3.1 Catalisadores para reforma do etanol com vapor d'água

Na reforma a vapor do etanol, os catalisadores de metais nobres (Pt, Pd, Rh, Au e Ru) possuem alta atividade e seletividade para a produção de hidrogênio com pouca ou nenhuma formação de coque. No entanto, os catalisadores de metais nobres são caros e elevam o custo do processo. Entre os catalisadores de metais não nobres, Cu, Ni e Co são os metais mais ativos para reação de reforma. Portanto, esses metais têm sido amplamente estudados em diversos suportes como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 e CeO_2 . A modificação de catalisadores não nobres para minimizar a desativação do catalisador por deposição de carbono está sendo bastante estudada. A fonte de carbono e a composição do catalisador desempenham um papel importante na taxa de deposição de carbono e seu desenvolvimento (SHARMA *et al.*, 2017).

Para os catalisadores com níquel como fase ativa, vários suportes foram estudados, como Al_2O_3 (HAN *et al.*, 2016), CeO_2 (BALZAROTTI *et al.*, 2016; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015), TiO_2 (YE *et al.*, 2008). O níquel é utilizado na reação de reforma do etanol por ser de baixo custo e por possuir capacidade de favorecer a ruptura C-C, além de ser mais ativo em termos de maior produção de H_2 (MUROYAMA *et al.*, 2010; NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

A presença de cobre tende a favorecer a desidrogenação do etanol à acetaldeído (CHEN; LIN, 2014; NI; LEUNG; LEUNG, 2007; WAN; ZHOU; CHENG, 2016), seguido da descarbonilação, produzindo CH_4 e CO , ou da reforma a vapor, produzindo H_2 e CO . Além disso, o Cu ajuda a diminuir a formação de coque.

O tipo de suporte influencia a seletividade ao H₂ e a estabilidade do sistema catalítico. Por exemplo, de acordo com o trabalho de Snytnikov *et al.* (2012) o CuO/Al₂O₃ desativou em menos de 3 horas, enquanto o catalisador CuO-CeO₂/Al₂O₃ mostrou uma produção constante de H₂ por mais de 10 h. Este catalisador proporcionou conversão total e seletividade de H₂ de 80% a 350°C.

O uso de dois metais como fase ativa pode apresentar efeitos positivos se comparado aos catalisadores de único metal. No trabalho de Andonova *et al.* (2011), a utilização de Co com Ni melhorou a atividade e seletividade para H₂, e o Co participou na estrutura e propriedades redox de Ni/Al₂O₃. Chen e Lin (2011) também analisaram catalisadores com várias composições de Cu e Ni e concluíram que quanto menor a razão Cu/Ni, menor a formação de coque.

Segundo Fierro *et al.* (2002), quando os metais Cu e Ni foram suportados em SiO₂, a conversão total e a seletividade H₂ de 90% foram obtidas a 700°C. Primeiro, o etanol foi convertido em acetaldeído e, em seguida, convertido em gás rico em H₂. Na presença de Ni, o segundo passo prosseguiu em alta temperatura e os produtos de reação, além de H₂ e CO, contiveram quantidades significativas de CH₄ e CO₂.

Alonso *et al.* (2009) realizaram um estudo de reforma de etanol com vapor utilizando suporte de Nb₂O₅ e cobre como fase ativa. O suporte de Nb₂O₅ possui acidez elevada, a adição de Cu reduz essa acidez, porém o catalisador ainda continuou seletivo para o eteno, que se degradou e formou coque, desativando o catalisador.

Nishiguchi *et al.*, (2005) estudaram catalisadores com CeO₂ como suporte na reforma do etanol com vapor d'água a diferentes temperaturas e verificaram a formação de acetona devido a um mecanismo em que o suporte participa ativamente doando átomos de oxigênio de sua estrutura e sugeriram que a acetona é formada pela combinação dos sítios ácidos e básicos do catalisador.

A produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol foi avaliada por Dancini-Pontes *et al.* (2015) para os catalisadores CuNi/CeO₂ e CuNi/Nb₂O₅-Na com e sem nitrogênio como gás inerte. Para o catalisador suportado em CeO₂, houve formação de acetona através da interação de moléculas com o suporte e a presença de inerte favoreceu a reação de reforma a vapor com um pequeno aumento na conversão de etanol. Para o catalisador

suportado por Nb_2O_5 , a presença de inertes apresentou menor conversão. A formação de coque foi observada para ambos os catalisadores, mas apenas $\text{CuNi/Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$ apresentou sinterização.

O trabalho de López *et al.* (2013) relataram a preparação, caracterização e avaliação da reação com catalisadores estruturados para geração de hidrogênio via reforma de etanol com vapor d'água. Para estes fins, os substratos de cordierita foram revestidos com o catalisador Rh-Pd/CeO_2 . Foi obtida conversão completa de etanol a temperaturas maiores que 700 K e uma pequena, ou até mesmo insignificante, geração de subprodutos, como acetaldeído, acetona, etano, etileno. De acordo com os autores os monólitos possuem melhor estabilidade mecânica e a operação ocorre com quedas de pressão menores do que as correspondentes em pellets.

O trabalho de Rodrigues e Schmal (2011) apresenta a preparação do catalisador de níquel-alumina revestido em cordierita para a oxidação parcial do etanol. O catalisador apresentou boa dispersão de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NiO sobre a cordierita, foi eficiente na reação de desidrogenação do etanol em baixas temperaturas e houve aumento da produção de hidrogênio conforme a temperatura foi aumentada. Com o aumento da temperatura, todo o etanol foi convertido e este catalisador mostrou boa capacidade de promover a reação de deslocamento água-gás. O etanol hidratado aumentou a conversão de etanol e a produção de H_2 . Foi realizada reação com o catalisador durante 4 dias apresentando uma grande quantidade de deposição de carbono, desativando o catalisador.

O trabalho de Goyal *et al.*, (2013) apresenta o estudo da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de bio-óleo sobre catalisadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ preparados em monólito e pellets, usando os métodos de impregnação úmida e dip-coating. Os efeitos da geometria do catalisador e temperaturas de reforma foram estudados através da realização de experimentos nas condições temperatura de 823 K, 923 K e 1023 K e relação vapor d'água / carbono = 13. Os resultados experimentais mostraram um elevado rendimento de H_2 no estado estacionário, correspondendo a 2,58 e 1,73 mol (de 5,13 moles) usando catalisadores monolíticos e peletizados, respectivamente. A comparação das duas geometrias do catalisador mostrou que os catalisadores monolíticos eram

muito mais seletivos para a produção de hidrogênio com um rendimento estável de hidrogênio de 50,29 % a 1023 K e foi mais próxima dos resultados termodinâmicos. A maior atividade de os catalisadores monolíticos foram atribuídos à ausência de limitações internas de transferência de massa e a interações mais resistentes entre metal e suporte. O declínio na atividade catalítica foi atribuído à deposição de coque sobre os catalisadores monolíticos e à sinterização com catalisadores peletizados.

A reforma a vapor de etanol também foi investigada por Gaudillere *et al.* (2017) entre 400 °C e 600 °C utilizando catalisador com 3 % de Co sobre Y₂O₃ revestido em monólito de ZrO₂. A atividade catalítica do monólito contendo Co foi comparada com a atividade catalítica do catalisador em pó com a mesma composição química que o monólito. Os resultados mostraram uma melhoria em toda a faixa de temperatura da conversão de etanol e seletividade de H₂ e uma diminuição do conteúdo de subprodutos quando se utiliza o monólito. O efeito da adição de La e Pt também foi estudado. A incorporação de La permitiu uma forte diminuição na deposição de coque sobre o monólito ativado. A Pt (0,25% em peso) tornou possível inibir a deposição de carbono, mas teve um efeito prejudicial na conversão do etanol a temperaturas acima de 500 °C e na seletividade do H₂ a baixa temperatura. Uma maior carga de Pt de 0,8% em peso não trouxe qualquer efeito benéfico e foi prejudicial a baixa temperatura. O efeito positivo da utilização do monólito em comparação com a configuração de leito fixo não estruturado é explicado pelo favorecimento da reação de deslocamento água-gás ainda no comprimento do monólito que aparentemente não ocorre da mesma maneira no leito catalítico em pó.

2.3.1.1 Catalisadores estruturados

Catalisadores estruturados são unidades contendo vasta quantidade de poros ou canais permitindo alto fluxo com baixa queda de pressão. Quanto à forma, os catalisadores estruturados se apresentam no formato de tela, de espuma ou de monólitos com canais longitudinais paralelos (SANZ *et al.*, 2013). A Figura 2-3 ilustra algumas unidades de catalisadores estruturados.

Um monólito consiste em um catalisador aderido a um substrato cerâmico ou metálico, que é um suporte para o catalisador, com vários canais paralelos estreitos e possibilidade de diversas geometrias: quadrado, triangular, senoidal, etc.. A queda de pressão nos canais dos monólitos é menor do que nos leitos fixos convencionais. Como o fluxo é igualmente distribuído entre os canais, há menor probabilidade de ocorrer pontos quentes (CYBULSKI; MOULIJN, 2005; DIVINS *et al.*, 2013).



Figura 2-3. Catalisadores estruturados: monólitos de cerâmica e de metal e espuma.

FONTE: Ivanova *et al.* (2013).

Os substratos metálicos são quase exclusivamente produzidos por técnicas de corrugação. Os substratos de canais paralelos longitudinais são fabricados por rolamento de placas alternativas lisas e corrugadas. As microestruturas metálicas se apresentam na forma de ligas metálicas, sendo que as mais utilizadas são as ligas férricas com alto teor de alumínio (CYBULSKI; MOULIJN, 2005).

As ligas férricas ao serem submetidas a tratamento a altas temperaturas sofrem um processo de migração de parte do alumínio até a superfície, onde há a formação de uma casca de alumina. Tal característica permite a utilização destas ligas em processos que empregam temperaturas muito altas, entre 1.100°C e 1.200°C, e, sendo a oxidação destas ligas controlada cuidadosamente, estas apresentam uma morfologia singular de agulhas e placas com alta rugosidade que permite uma excelente ancoragem da camada catalítica.

Os substratos cerâmicos podem ser fabricados por extrusão ou corrugação, sendo o primeiro mais utilizado. Os substratos de cordierita são os

mais empregados, especialmente na fabricação de catalisador para o tratamento de gases do sistema de exaustão automotivo (CYBULSKI; MOULIJN, 2005).

A cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) possui baixo coeficiente de expansão térmica, baixa constante dielétrica, estabilidade química, alta resistência e baixo custo de processamento (NAGA *et al.*, 2017).

A fabricação de um substrato cerâmico pode ser feito a partir da preparação de uma pasta que é extrudida em um molde. A pasta geralmente consiste em uma mistura de pós cerâmicos de tamanhos adequados, aditivos inorgânicos e/ou orgânicos, solvente (água), peptizador (ácido) para ajustar o pH e um aglutinante permanente (solução coloidal ou sol). Os aditivos podem ser um plastificante ou um surfactante para ajustar a viscosidade da pasta. Às vezes, fibras de vidro ou de carbono são adicionadas para aumentar a resistência mecânica do monólito. O aglutinante permanente deve melhorar a integridade do monólito. (CYBULSKI; MOULIJN, 2005; SANZ *et al.*, 2013)

Na extrusão, além da qualidade do molde, da natureza e das propriedades dos materiais utilizados para fazer a mistura moldável, os aditivos adicionados, o pH, o teor de água e a força utilizada na extrusão também são importantes em relação às propriedades dos produtos monolíticos (SANZ *et al.*, 2013).

Na preparação de um monólito existem duas grandes estratégias. A primeira consiste na preparação do catalisador em pó e a preparação posterior de uma suspensão estável com a qual se recobre o substrato por *washcoating* ou *dip-coating* e se estabiliza com uma calcinação final. A segunda se baseia em preparar a suspensão apenas com o suporte catalítico, com o que se recobre as estruturas para, posteriormente, impregnar as fases ativas e submetê-lo à calcinação final. Esta segunda via só requer uma calcinação da fase ativa, porém, quando as estruturas são grandes, complexas ou com canais muito pequenos, produz heterogeneidades importantes na repartição da fase ativa que, além disso, é difícil de detectar, o que leva a um pobre rendimento do catalisador (CYBULSKI; MOULIJN, 2005; MEILLE, 2006). Essa primeira metodologia será melhor explicada na seção a seguir.

2.3.1.2 Dip-coating

Uma das maneiras de se obter catalisadores estruturados é revestir uma estrutura previamente feita com a forma mais adequada para o processo selecionado com uma fina camada de catalisador. O *dip-coating* consiste em introduzir a estrutura a ser revestida a uma taxa controlada dentro de um líquido contendo o catalisador, mantendo-o submerso por um curto período de tempo e, em seguida, retirando-o a uma taxa controlada. Os passos subsequentes são remover o excesso de líquido, secar e calcinar para gerar a camada sólida aderida ao material estrutural. Este método é frequentemente chamado de “*washcoating*”, o qual difere do *dip-coating* por não utilizar uma taxa controlada de imersão e retirada (CYBULSKI; MOULIJN, 2005; SANZ et al., 2013).

O resultado dependerá das propriedades do sólido (natureza, forma, propriedades da superfície, etc.), do líquido (concentração, viscosidade, tensão superficial, etc.) e do processo (velocidade de imersão e emersão, tempo dentro do líquido, etc.). Há várias propriedades que devem ser observadas para um bom resultado final do recobrimento e muitas estão correlacionadas. Como exemplo de variáveis da suspensão que influenciam no recobrimento catalítico, pode-se citar: teor de sólidos, tamanho de partícula, ponto isoelétrico, tipo de aditivo, número de recobrimentos e eliminação do excesso (SANZ et al., 2013).

Suspensão

Quando uma partícula que cai a partir do repouso num fluido infinito é acelerada até que atinja uma velocidade constante, denominada velocidade terminal, o somatório das forças agindo na partícula é nulo. A suspensão estável pode ser descrita pela velocidade terminal no regime de Stokes (Equação 2-19), isto é, movimento partícula-fluido relativamente lento. No caso de esferas, a velocidade terminal (V_{∞}) é diretamente proporcional ao quadrado do tamanho da partícula (D_p) e à diferença entre a densidade do sólido (ρ_s) e do fluido (ρ_f) e inversamente proporcional à viscosidade (μ). Suspensões estáveis são obtidas quando há velocidades terminais baixas.

$$V_{\infty} = \frac{1}{18\mu} g D_p^2 (\rho_s - \rho_f) \quad (2-19)$$

Tamanho de Partícula

Apesar da redução do tamanho de partícula favorecer a estabilidade da suspensão, como pode-se observar na Equação 2-19, o mesmo está limitado aos tamanhos que favorecem a floculação (SANZ *et al.*, 2013).

Viscosidade

A teoria da viscosidade de suspensões criada por Einstein utiliza o conceito de esferas rígidas, considerando uma suspensão tão diluída que o movimento de uma esfera não influencia no escoamento do fluido nas vizinhanças das outras partículas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004). No entanto, deve-se considerar o efeito do ponto isoelétrico nas interações superficiais.

Considerando os modificadores de pH, valores de pH longe o suficiente do ponto isoelétrico do sólido asseguram que as partículas se repulsem e não se agreguem, já que elas carregarão cargas elétricas de mesmo sinal. Todavia, o pH controla não apenas a estabilidade da suspensão pela floculação, mas também a viscosidade, que controla o tamanho do agregado (SANZ *et al.*, 2013).

Alguns aditivos podem ser utilizados, surfactantes de cadeia longa, colóides inorgânicos (alumina, sílica, etc.) e orgânicos (álcool polivinílico, polivinilpirrolidona, metacrilato de amônio, etc.) (SANZ *et al.*, 2013)

Procedimento

Muitas variáveis influenciam o recobrimento no procedimento de *dip-coating* (SANZ *et al.*, 2013):

- Velocidade de imersão e retirada
- Superfície do substrato
- Tamanho e forma dos canais
- Viscosidade
- Eliminação do excesso da suspensão
- Secagem

Nem sempre o substrato está pronto para receber o recobrimento. Cerâmicas podem ter a necessidade de receber um primer enquanto que metais podem precisar de um pré tratamento.

O crescimento da suspensão dentro dos canais é governado por crescimento capilar. Na técnica *dip-coating* nota-se acúmulo do material de recobrimento nos cantos dos canais. Além disso, há maior acúmulo em canais menores (SANZ *et al.*, 2013). O fato do depósito ser mais acentuado nos cantos dos canais pode ser ilustrado na Figura 2-4.

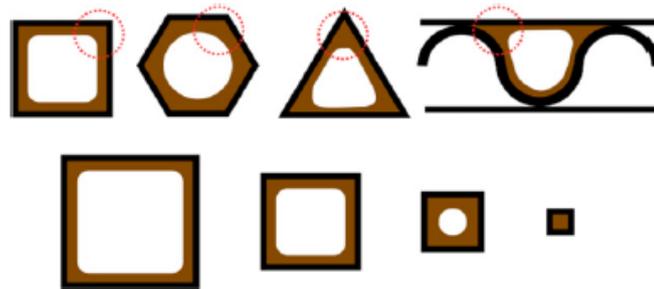


Figura 2-4. Efeito da forma e tamanho no acúmulo nos cantos produzido por washcoating. FONTE: (SANZ *et al.*, 2013).

No estudo do recobrimento de monólito de cordierita por impregnação de γ -alumina, Jiang *et al.* (2005) mostram que viscosidades aparentes maiores da suspensão favorecem a carga de recobrimento. Este resultado pode ser visto na Figura 2-5. Além disso, pode-se aumentar a carga de recobrimento realizando-se impregnações sucessivas.

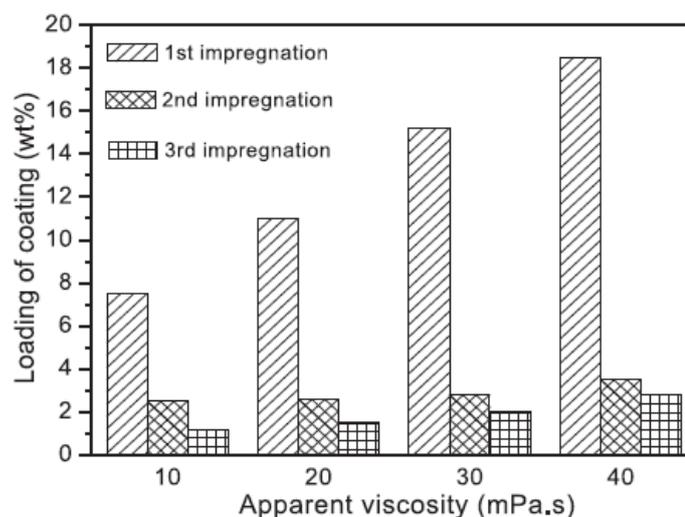


Figura 2-5. Carga de recobrimento *versus* viscosidade aparente da suspensão. FONTE:JIANG *et al.* (2005).

2.4 Características dos catalisadores

2.4.1 Análise textural por adsorção-dessorção de N₂

Os catalisadores são submetidos à adsorção-dessorção de N₂ a 77K para caracterização textural, em que as isotermas de adsorção obtidas são utilizadas para determinação de área específica, volume específico de poros, tamanho e distribuição de tamanho de poros, além da forma e dimensão do poro (micro, meso ou macroporos) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

A análise textural feita por Alonso *et al.* (2009) com Nb₂O₅ indica área específica próxima de 30 m²/g para o suporte e quando impregnado com metais, essa área cai para cerca de 10 m²/g. A análise feita por Dancini-Pontes *et al.* (2015) também indicou área específica de 30 m²/g para o suporte e quando impregnado com Ni e Cu, essa área caiu para 21 m²/g. Já Alves da Silva *et al.* (2016) obtiveram área específica de 58 m²/g para o suporte e quando impregnado a área caiu para de 22 m²/g.

Segundo Alves da Silva *et al.* (2016), tanto para o suporte puro quanto para a amostra, as isotermas se apresentaram como do tipo IV com histerese similar a H4, característica de sólidos mesoporosos e poros estreitos tipo fenda.

Dancini-Pontes *et al.* (2015) encontraram área específica BET de 103,9 m²/g para CeO₂ na forma comercial, 47,7 m²/g para CeO₂ obtido por calcinação a 550 °C e de 48,4 m²/g para o catalisador impregnado com Cu e Ni.

A análise textural feita por Casanovas *et al.* (2008) mostra que o substrato cerâmico utilizado (cordierita) possui 0,1 m²/g e o monólito revestido com Co/ZnO possui 1,7 m²/g. El-Shobaky e Fahmy (2006) obtiveram área específica de 4,5 m²/g para a cordierita e com 10% em massa de CuO e NiO revestido na cordierita a área passou para 6,3 m²/g. Já Yuan *et al.* (2016) obtiveram áreas específicas da cordierita revestida com γ-Al₂O₃ e sem revestimento de 18 m²/g e 0,7 m²/g, respectivamente.

2.4.2 Difração de Raios X

A difração de raios X permite analisar tanto a composição dos cristais que estão na amostra analisada, como o tamanho desses cristais e a fase em que

estão. Com o objetivo de identificar o estado dos íons metálicos na estrutura do catalisador, serão realizadas análises de difração de raios X para verificar se a introdução dos íons metálicos causa alguma modificação na microestrutura do suporte.

NiO apresenta picos principais em 2θ próximos de 37° , 43° e 63° (CALLES *et al.*, 2015; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; HU *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2010; UNGUREANU *et al.*, 2013). CuO apresenta picos principais em 2θ próximos de 36° , 39° e 49° (ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; CANGIANO *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2010; UNGUREANU *et al.*, 2013).

Para o suporte CeO_2 os ângulos conhecidos até 70° são: $28,5^\circ$, 33° , 47° , 56° , 59° e 69° (HOU *et al.*, 2014; MORAES *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2008; ZHOU e SHEN, 2014; ZOU *et al.*, 2015).

Rao *et al.* (2012), Chen *et al.* (2014) apresentaram caracterizações de catalisadores $1\%\text{Cu}/3\%\text{Ni}/\text{CeO}_2$ e $5\%\text{Cu}/5\%\text{Ni}/\text{SiO}_2$. Esses trabalhos indicam a formação de um óxido misto ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) para o catalisadores. Chen *et al.* (2014) atribuem essa formação de óxido misto à temperatura de redução (350°C) que, sob atmosfera redutível, há a formação de óxido misto.

Dancini-Pontes *et al.* (2015) também indica a formação do óxido misto para o catalisador CuNi/CeO_2 , como pode ser observado no difratograma na Figura 2-6.

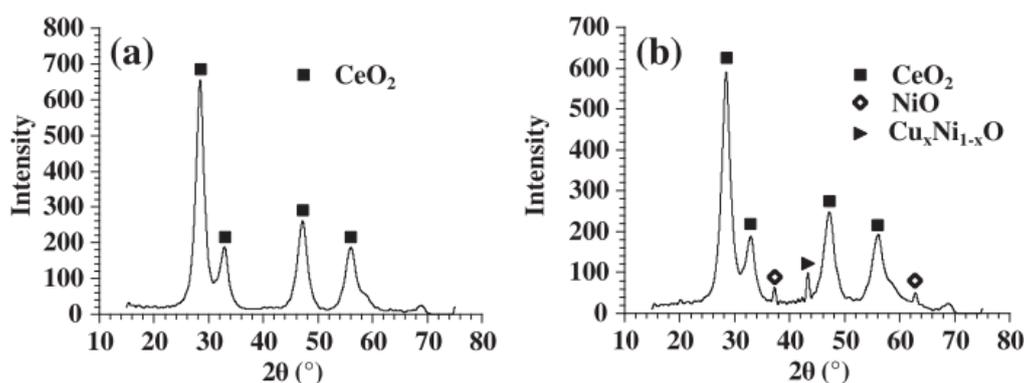


Figura 2-6. Difratogramas do suporte comercial e do catalisador CuNi/CeO_2 .
Fonte: (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015)

Nos trabalhos de Alves da Silva *et al.* (2016) e Dancini-Pontes *et al.* (2015) é possível observar a presença de uma interação entre CuO e Nb_2O_5 em

$2\theta = 43^\circ$, formando CuNb_2O_6 . De acordo com esses trabalhos, isto é justificado pela presença de um pico na mesma posição característico de Nb_2O_5 . Este pico aparece na Figura 2-7(d), mas com uma intensidade maior.

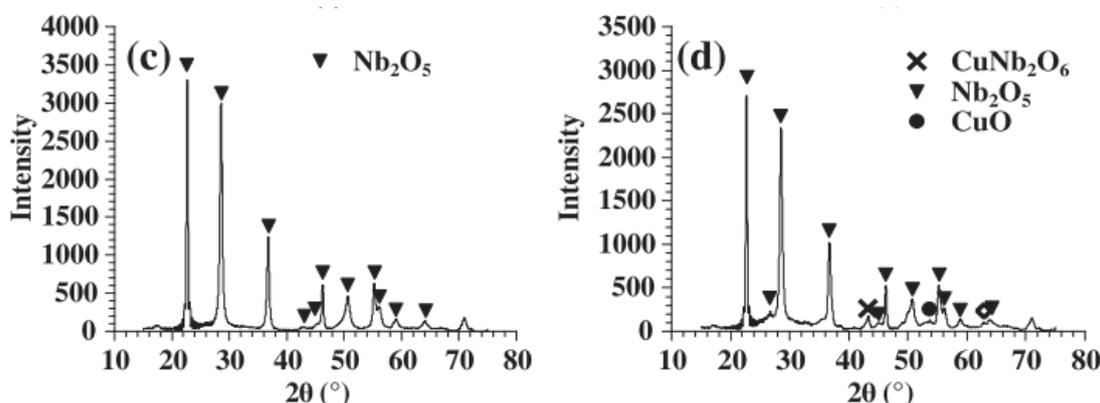


Figura 2-7. Difratogramas do (c) Nb_2O_5 calcinado a 500°C e (d) $\text{CuNi}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}$.
 Fonte: (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015)

A Figura 2-8 (a) apresenta os difratogramas de raios X do trabalho de El-Shobaky e Fahmy (2006) de amostra de cordierita não tratada e calcinada a 350°C e tratados com 20% em peso $(\text{CuO-NiO})/\text{cordierita}$ calcinados de 350 a 700°C . O aquecimento da amostra sólida de 20% em peso $(\text{CuO-NiO})/\text{cordierita}$ resultou na aparência de picos de difração característicos das fases CuO , NiO e NiCuO_2 . Já no trabalho de Baruah *et al.* (2017), Figura 2-8 (b), os monólitos revestidos não mostram picos extras correspondentes à estrutura de rede Rh/CeO_2 , no entanto, os picos são mais intensos em comparação com o monólito não revestido, o que confirma o revestimento do catalisador.

2.4.3 Redução à Temperatura Programada

O método de redução à temperatura programada (RTP) consiste na passagem de um gás redutor pela amostra com um aumento programado da temperatura. Esse método pode fornecer certas informações sobre o catalisador, como estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos. Esta técnica é útil para

avaliar o grau de redução (fase metálica) dos óxidos dos metais sobre os suportes, bem como o grau de interação entre metal e suporte (SCHMAL, 2016).

Na Figura 2-9 são observados diferentes picos de redução, após deconvolução do perfil de redução do trabalho de Da Silva *et al.* (2017). De acordo com o autor, no primeiro pico a redução foi atribuída ao consumo de H₂ por espécies de CuO de reduzido tamanho dispersas sobre a superfície do catalisador, com pouca interação com o suporte. Um segundo pico, a 402°C, caracteriza a redução de espécies de cobre mais interagidas com o suporte, ou ainda pode estar relacionado à redução secundária do cobre para obtenção da fase metálica. Outros dois máximos de consumo de H₂ foram observados, a 454 e 511°C, que se estende até próximo a 600°C, caracterizando a redução de cristalitos de NiO com diferentes níveis de interação com o suporte, ou de diferentes tamanhos. O Nb₂O₅ possui pico de redução para NbO₂ próximo a 920°C, de acordo com Alonso *et al.* (2009).

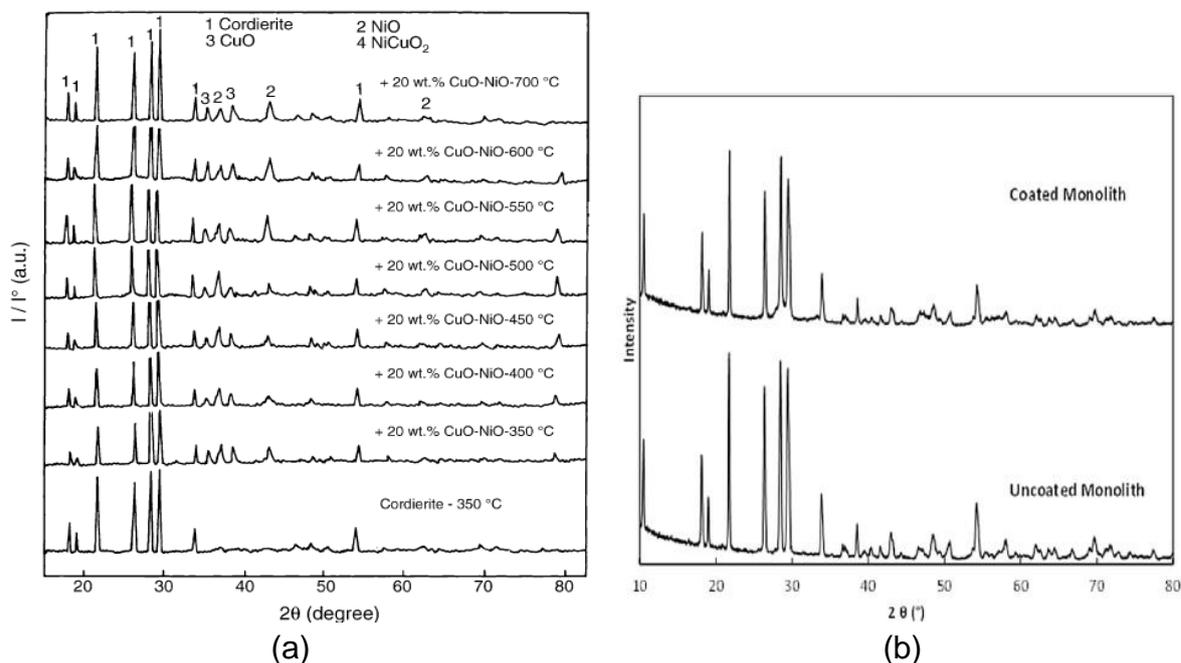


Figura 2-8. (a) Difratomogramas de raios X de cordierita calcinados a 350°C e amostras de CuO-NiO suportado em cordierita calcinadas a 350-700°C. (b) Difratomograma do monólito recoberto (Rh/CeO₂) e sem recobrimento. Fonte: (BARUAH *et al.*, 2017; EL-SHOBAKY; FAHMY, 2006)

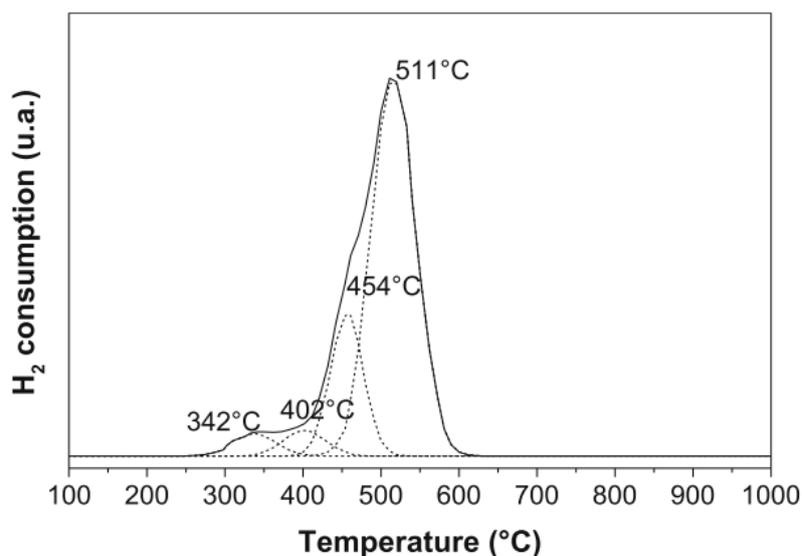


Figura 2-9. RTP do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y. Fonte: (DA SILVA *et al.*, 2017)

No trabalho de Dancini-Pontes *et al.* (2015), gráfico redução a temperatura programada de CuNi/Nb₂O₅-Na é mostrado na Fig. 2b. A redução de CuO ocorre no pico de 292 °C, do NiO ocorre em 471 °C e 697 °C. Já para o catalisador CuNi/CeO₂, Figura 2-10, o CuO apresenta um pico de redução a 287 °C, a 430 °C há um pico de redução do óxido misto Cu_xNi_{1-x}O. A redução de NiO mostrou um pico a 515 °C. CeO₂ foi parcialmente reduzido a 375 °C, 555 °C e 700 °C.

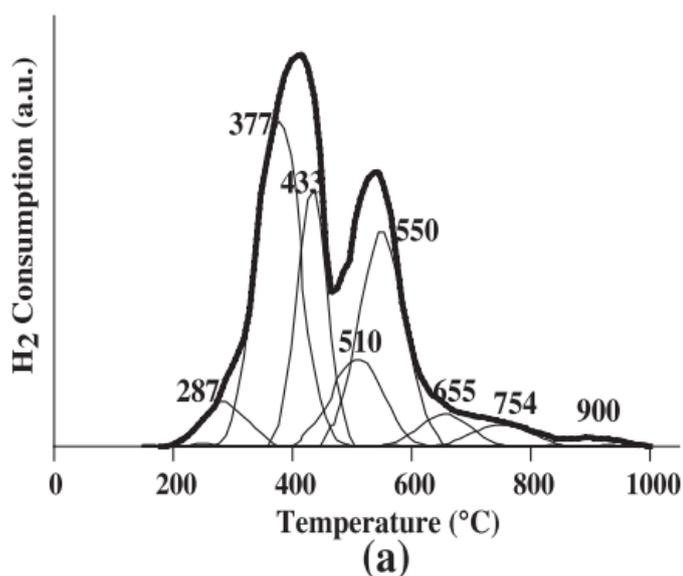


Figura 2-10. Redução a temperatura programada do catalisador CuNi/CeO₂.

Fonte: (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015)

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise gera imagens de alta resolução da superfície de uma amostra e é útil para avaliar a estrutura superficial.

No trabalho de Yuan *et al.* (2016) foi possível observar na Figura 2-11 que a forma dos canais, antes quadradas, passaram a ficar arredondadas após o revestimento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devido ao acúmulo nos cantos dos canais, que ocorre geralmente na técnica *washcoating*.

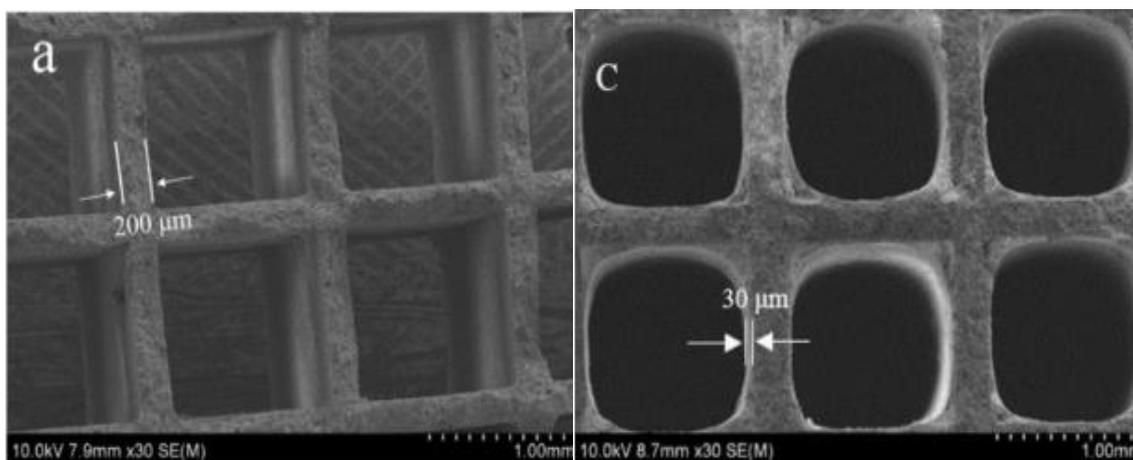


Figura 2-11. Microscopia eletrônica de varredura da cordierita (a) sem e (c) com recobrimento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fonte: (YUAN *et al.*, 2016)

2.4.5 Dip-coating

No *dip-coating* é feito teste de acúmulo de carga para verificar a carga adicionada em cada imersão. Como exemplo, Balzarotti *et al.* (2016) que estudaram Ni/CeO_2 recoberto em cordierita com suspensões de diferentes viscosidades e preparos (NiCe-HS e NiCe-UREA), realizaram o teste de acúmulo de carga, pesaram as amostras após cada etapa de recobrimento e obtiveram a Figura 2-12 verificando uma tendência aditiva e linear de deposição

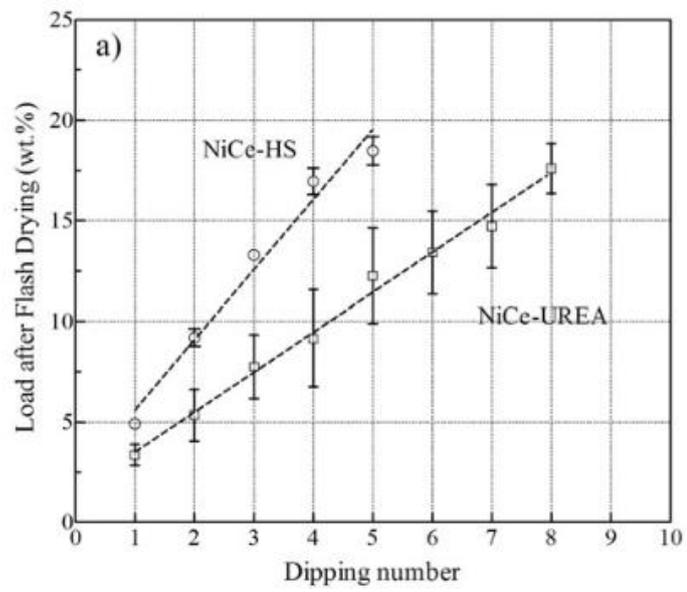


Figura 2-12. Evolução da carga no *washcoating*

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Nesse trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores estruturados na produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol com vapor d'água. Os suportes empregados na produção desses catalisadores foram CeO_2 da marca Vetec utilizado em sua forma comercial e Nb_2O_5 , obtido por meio da calcinação do ácido nióbio cedido pela empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Os sais impregnados foram nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinâmica, com pureza de 97%; nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinâmica, com 98% de pureza e nitrato de sódio (NaNO_3) da marca Dinâmica, com pureza de 99%.

Na preparação da *slurry* foi utilizada água deionizada, álcool polivinílico da marca Dinâmica com pureza de 98% e glicerina da marca Dinâmica com pureza de 99%.

O substrato cerâmico (cordierita) utilizado, da marca DXY, possuía 400 células por polegada quadrada (cpsi - *cells per square inch*). Foram utilizados substratos com 5 cm e 10 cm de comprimento.

Como reagentes para os testes catalíticos foram utilizados água deionizada e álcool etílico absoluto da marca Laborclin, com pureza de 99,8%. Para a ativação dos catalisadores foram usados os gases N_2 , com pureza de 99,996 % fornecido pela White Martins, e H_2 de pureza 99,995% fornecido pela Linde. Como gás padrão para as cromatografias foi utilizada uma mistura fornecida pela Linde com as proporções molares: 2,01% CO_2 , 2,04% CO , 9,60% C_2H_6 , 9,70% C_2H_4 , 4,90% CH_4 , 21,30% N_2 e 50,45% H_2 .

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados foram CuNi/CeO_2 com 1%Cu e 5%Ni e $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ com 1%Cu e 5%Ni e 0,1% Na_2O (% m/m) em pellets e revestidos em cordierita.

O suporte CeO_2 foi empregado sem qualquer alteração e o suporte Nb_2O_5 foi preparado a partir da calcinação do ácido nióbio em uma mufla programada de acordo com a Figura 3-1.

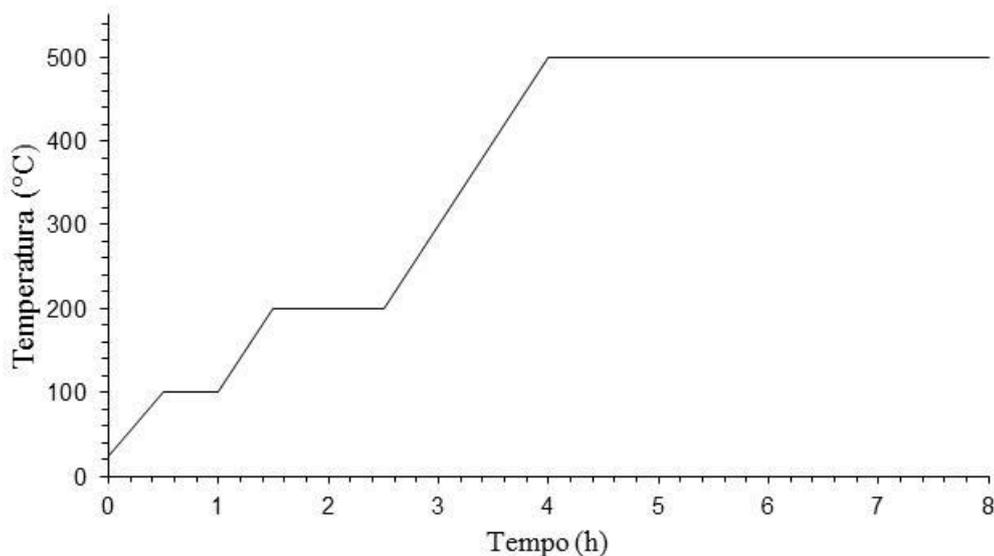


Figura 3-1. Programação da mufla para calcinação.

A síntese dos catalisadores em pó foi realizada por impregnação úmida. O suporte foi adicionado a um balão e umedecido com água deionizada. Os nitratos foram dissolvidos com água deionizada em béqueres separados e depois misturados. Esta solução foi despejada no balão que continha o suporte umedecido.

O balão foi acoplado a um sistema evaporador rotatório à vácuo com banho de 70 °C até a remoção excessiva de água. Então, o conteúdo do balão foi transferido para um cadinho e seco em estufa a 100 °C por 24 h. Após isso, o material foi levado à mufla e calcinado a pressão e atmosfera ambiente com a mesma programação de temperatura apresentada na Figura 3-1.

Depois de calcinado, parte do produto foi macerado, peneirado com a granulometria na faixa $\leq 0,045$ mm e utilizado no *dip-coating*. Com a outra parte foram feitas pastilhas em prensa hidráulica a 3 TON/cm², que foram maceradas e peneiradas com granulometria entre 1,00-0,85 mm.

Para a produção do catalisador CuNi/CeO₂ foram utilizados apenas os nitratos de cobre e de níquel. Para o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅, foram empregados os nitratos de cobre, de níquel e de sódio.

3.2.2 Dip-coating

O substrato cerâmico (cordierita), adquirido da empresa Beihai Xiaoming International Import and Export Trading Co., Ltd com a marca DXY, possuía 400 células por polegada quadrada (cpsí - cells per square inch). Foram utilizados substratos com 5 cm e 10 cm de comprimento, apresentados na Figura 3-2.

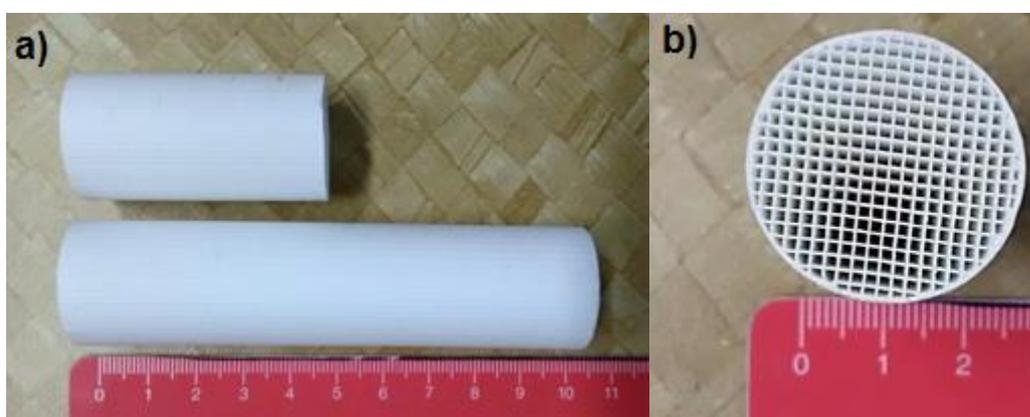


Figura 3-2. Substrato cerâmico – a) face lateral e b) face superior.

O recobrimento do substrato cerâmico foi realizado por *dip-coating* baseado no método de Balzarotti *et al.* (2016). Antes do processo de deposição, os substratos foram lavados em acetona em banho ultrassônico por 30 minutos e secos para remoção de impurezas.

Foram preparadas duas *slurries* com os catalisadores CuNi/CeO₂ e NiCu/Na₂O/Nb₂O₅. Cada *slurry* foi preparada com uma proporção de glicerol / catalisador em pó de 1,9 e razão água / catalisador em pó de 1,5. Utilizou-se 2% em peso de álcool polivinílico em relação a mistura de água-glicerol como modificador de reologia. O álcool polivinílico foi dissolvido em água deionizada e depois adicionando glicerol sob agitação magnética a 85 °C. Por fim, o catalisador em pó foi adicionado a esta solução.

O módulo de *dip-coating* (Figura 3-3), construído no departamento de Engenharia Química da UEM, foi utilizado para a realização controlada dos

mergulhos. O monólito ficou fixado por um fio de cobre em um gancho que se conecta ao carro do módulo, de modo que o mergulho fosse perpendicular à superfície da suspensão.

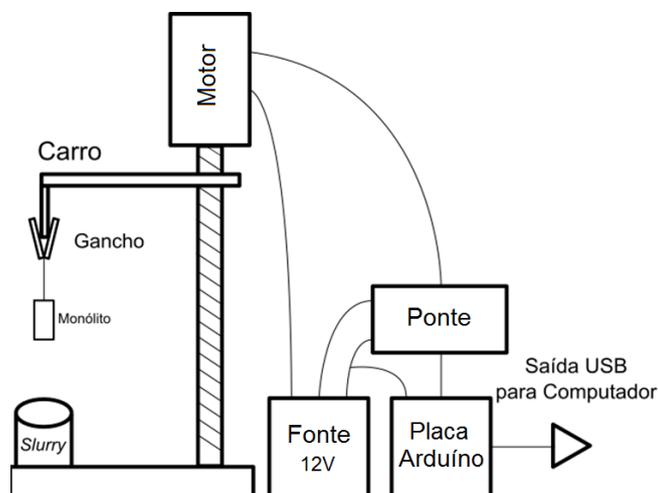


Figura 3-3. Esquema representativo do módulo utilizado para *dip-coating*.

O mergulho do substrato na *slurry* foi realizado a uma taxa de $7 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ para os passos de imersão e retirada, permanecendo submerso durante 1 minuto. Após cada mergulho foi removido o excesso de *slurry* com sopro de ar e as amostras foram secas em mufla durante 12 min a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Múltiplos mergulhos foram realizados para obter uma carga de revestimento de 15 a 20 % em massa.

Para obter os catalisadores finais, foi removido o fio de cobre e o monólito foi calcinado com a mesma programação de mufla no preparo dos catalisadores em pó que se encontra na Figura 3-1.

A análise gravimétrica foi realizada após cada etapa de secagem e após o processo de calcinação, a fim de controlar a carga de catalisador aderido. A carga aderida foi determinada pela diferença entre a massa do substrato sem e com revestimento.

Os catalisadores estruturados finais foram denominados por: MCNC para o monólito impregnado com o catalisador CuNi/CeO_2 e MCNN para o monólito impregnado com $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ e são apresentados na Figura 3-4.

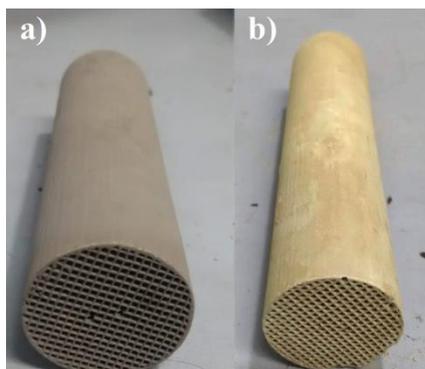


Figura 3-4. Monólitos recobertos com o catalisador CuNi/CeO₂ (a) com o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ (b).

3.3 Caracterizações

As caracterizações realizadas foram: Espectrometria de Absorção Atômica, Difração de Raios-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Análise Textural com Adsorção e Dessorção de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Reologia e Teste de Aderência.

3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Para a realização dessa análise pesou-se 200 mg de amostra em pó em um recipiente de teflon, adicionou-se 0,5 mL de água régia (HNO₃:HCl a 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico à amostra e, em seguida, o recipiente foi aquecido em chapa de aquecimento até o volume do líquido diminuir significativamente.

Após resfriado adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H₃BO₃ a 4% e 1 mL de HCl concentrado e essa solução foi aquecida na chapa de aquecimento até tornar-se límpida. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada.

Após esse procedimento as amostras foram submetidas à análise de espectrometria de absorção atômica para os metais Cu e Ni no espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo 50B.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X dos suportes e dos catalisadores em pó foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica – DEQ/UEM. Utilizou-se uma fonte de radiação de emissão de cobre ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV e 30 mA) e varredura de 2θ variando entre 15 e 70° a 2°/min. Todos os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software JCPD embutidos no software X'Pert HighScore da Philips.

3.3.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises foram feitas com cerca de 0,2 g de catalisador em um reator de quartzo com leito sinterizado, alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de H_2 e 98,25% de Ar a uma vazão de 30 cm^3/min . A redução ocorreu desde a temperatura ambiente até 1000 °C com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Ao longo da análise foram registrados o consumo de hidrogênio, a vazão do gás depois de passar pela amostra e a temperatura. O equipamento foi construído no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de microscopia foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 250 equipado com detector de raios X que permite análise elementar por EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X). As amostras foram metalizadas com ouro. O equipamento está situado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da UEM, COMCAP/UEM.

3.3.5 Análise Textural

Os catalisadores e suportes foram analisados no equipamento NOVA 1200 Quantachrome do departamento de Engenharia Química da UEM, por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. Todas as amostras foram submetidas à vácuo numa

temperatura de 300 °C durante 3 h, para a remoção de possíveis adsorbatos. Os valores da área superficial e do raio de poro foram obtidos pelo método BET.

3.3.6 Reologia

A aferição da viscosidade das *slurries* foram realizadas num reômetro Brookfield modelo DV-III, do departamento de Engenharia Química da UEM, variando as rotações de 5 a 205 rpm em temperatura constante de 25 °C.

3.3.7 Teste de Aderência

Para avaliar a estabilidade mecânica do catalisador, amostras dos monólitos foram imersos em água deionizada e submetidas a ultrassom com frequência de 40 kHz e potência de 132 W durante 30 minutos. O equipamento utilizado foi uma lavadora ultrassônica da marca Unique modelo USC - 1800 do departamento de Engenharia Química da UEM. Após o ultrassom, as amostras foram secas em estufa a 100 °C durante 24h e pesadas em seguida.

3.3.8 Cromatografia

O produto gasoso foi analisado em cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado em linha ao sistema condensador e equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N.

O produto líquido foi analisado por cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com detector de condutividade térmica, com as colunas HP-Plot/U e HP-Molesieve.

3.4 Testes catalíticos

As reações catalíticas foram desenvolvidas em um módulo construído no próprio Departamento de Engenharia Química, alocado no Laboratório de Catálise. Foi necessário efetuar a construção do reator com dimensões adequadas para abrigar os monólitos de cordierita. O conserto do módulo

experimental que possuía vazamentos, embora não tenha sido objetivo deste trabalho, consumiu um tempo considerável e resultou no estabelecimento de limitações na quantidade de reações devido ao pouco tempo restante para a realização dos experimentos.

O módulo não era utilizado há muitos anos e apresentou vários vazamentos em conexões, que precisaram ser trocadas, no evaporador e no separador, nos quais realizou-se limpeza, troca de parafusos e anéis de vedação, mudança da configuração da alimentação de gases ao sistema, além da construção de resistência na tubulação entre a saída do evaporador e a entrada do reator e isolamento na tubulação da saída do reator e a entrada do condensador.

O reator foi construído de aço inoxidável com 200 mm de comprimento e 26,4 mm de diâmetro.

3.4.1 Descrição da Unidade Experimental

A Figura 3-5 representa esquematicamente a unidade experimental para realização dos testes catalíticos construída e alocada no Departamento de Engenharia Química na UEM.

Um reservatório de vidro (3) armazena a mistura reagente que é transportada até a entrada do sistema utilizando-se uma bomba peristáltica Gilson (4). Em seguida, o reagente em fase líquida percorre um trecho de tubulação alcançando a entrada do pré-aquecedor (5).

A vaporização da mistura reagente é realizada em dois estágios visando assegurar o acesso da mistura reagente ao reator na fase vapor e à temperatura desejada. O primeiro estágio é realizado no pré-aquecedor, um tubo de aço inoxidável envolto por fio de resistência isolado eletricamente por miçangas de porcelana e termicamente por lã de rocha, e o segundo estágio ocorre no evaporador (6), um tubo de aço inoxidável acondicionado em um forno equipado com duas resistências cerâmicas. Ambos os tubos são flangeados e equipados com termopar tipo J posicionado internamente ao centro do tubo em sua extremidade de saída para indicação/controle da temperatura (T1 e T2), o qual é

realizado por meio de controladores da marca Therma (Th 2031 P-202) instalados com relé do estado sólido.

O tubo entre a saída do evaporador e entrada do reator é envolto por fio de resistência isolado eletricamente por miçangas de porcelana e termicamente por lã de vidro. Devido a limitações de corrente, o controle da tensão de alimentação é realizado utilizando-se variador de tensão Varivolt.

A mistura reagente vaporizada chega ao reator, um tubo com dois poços de contato externo à parede para termopar (T4 e T5). O aquecimento do reator é realizado em um forno bipartido equipado com quatro resistências cerâmicas. As resistências são acionadas por controladores da marca Therma (Th 2031 P-202) conectados aos termopares tipo J (T4) e tipo K (T5) em contato com a parede do reator.

Após percorrer o reator, a mistura resultante segue por um tubo com isolamento e com indicador de temperatura realizado no ponto IT1. Quando chega ao condensador, uma serpentina de 6 m de comprimento construída com tubo de 6,35 mm de diâmetro, a mistura contendo produtos e reagentes não reagidos é resfriada por contato de parede com água refrigerada à temperatura de 7 °C em fluxo contracorrente.

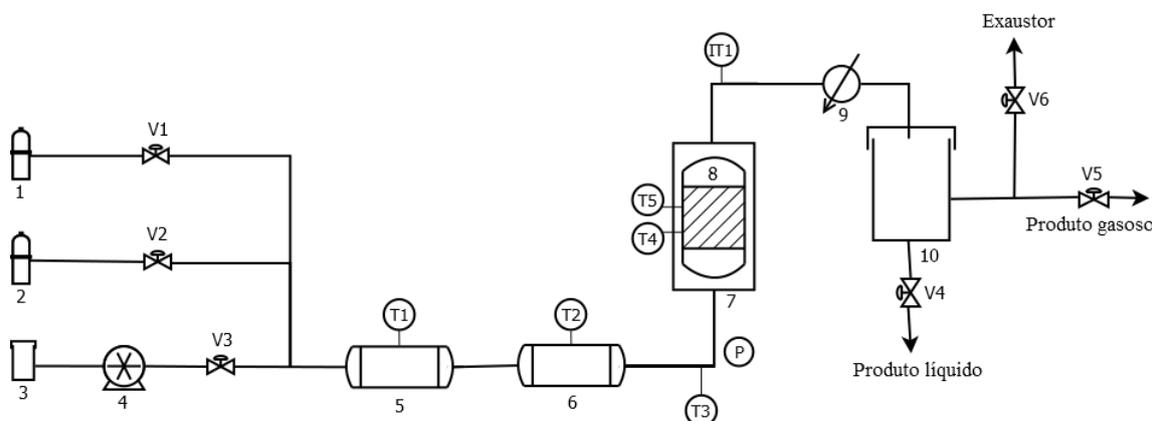
No coletor/separador de fases ocorre a separação entre as fases líquida e vapor, permitindo pela abertura ou fechamento das válvulas V4, V5 e V6 a quantificação da vazão de cada fase, a coleta em ampola dos produtos gasosos para análise cromatográfica e a coleta do produto líquido para posterior análise cromatográfica.

O sistema conta também com cilindros de nitrogênio (1) e hidrogênio (2) que são conectados ao sistema por meio das válvulas V1 e V2, respectivamente, utilizados na etapa de ativação, e com exaustor conectado ao sistema via válvula V6.

Previamente aos testes catalíticos, os catalisadores foram ativados *in situ* sob fluxo de mistura redutora N₂-H₂ (40% vol. H₂) a uma vazão de 85 cm³/min obedecendo a um programa de aquecimento gradativo com patamares de temperatura conforme representado na Figura 3-6.

Após a etapa de ativação, o fluxo de hidrogênio é interrompido mantendo-se, no entanto, o fluxo de nitrogênio. O intervalo de tempo entre o término da ativação e início da reação foi sempre superior a 4 h, assegurando tempo

suficiente para garantir a estabilidade da temperatura e a ausência de H_2 em todo o sistema.



Legenda:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1 - Cilindro de Nitrogênio | T1 - Indicador/Controlador de Temperatura |
| 2 - Cilindro de Hidrogênio | T2 - Indicador/Controlador de Temperatura |
| 3 - Reservatório da Mistura Reagente | T3 - Indicador/Controlador de Temperatura |
| 4 - Bomba Peristáltica | T4 - Indicador/Controlador de Temperatura |
| 5 - Pré-aquecedor | T5 - Indicador/Controlador de Temperatura |
| 6 - Evaporador | IT1 - Indicador de Temperatura |
| 7 - Forno | |
| 8 - Reator de Leito Empacotado | |
| 9 - Condensador | |
| 10 - Coletor/Separador de Fase | |

Figura 3-5. Esquema da unidade de testes catalíticos.

Durante o período de estabilização é realizado o ajuste de vazão da mistura reagente de modo a assegurar a razão entre a massa de catalisador e a vazão molar de etanol (W/F_{A0}) fixada.

Imediatamente após o início da alimentação da mistura reagente ao sistema, interrompe-se o fluxo de nitrogênio e aciona-se a contagem de tempo, medindo-se as vazões de produto gasoso (fluxômetro de bolha) e produto líquido (vazão mássica) em intervalos regulares.

O produto gasoso foi analisado em cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado em linha ao sistema condensador e equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N.

O líquido da saída do separador foi analisado por cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com detector de condutividade térmica, com as colunas HP-Plot/U e HP-Molesieve.

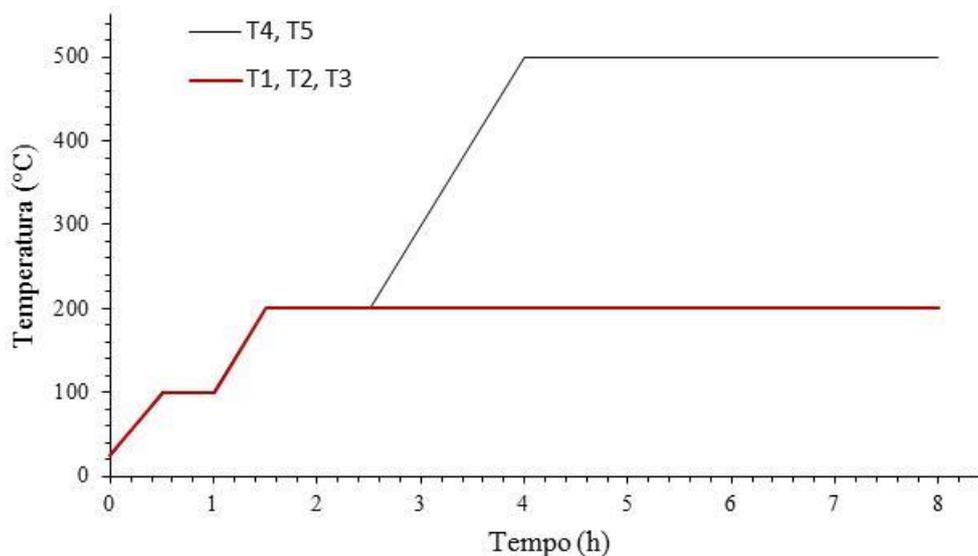


Figura 3-6. Programa de ativação *in situ* dos catalisadores.

3.4.1.1 Reforma do Etanol

Na realização dos testes catalíticos foram utilizados os monólitos preparados por *dip-coating* e os catalisadores pelletizados com massa aproximada a carga aderida no monólito correspondente.

Para o preenchimento do reator com os pellets, os catalisadores foram quebrados em gral de porcelana e classificados granulometricamente segundo regras estabelecidas por TRIMM (1980) para minimização dos efeitos difusionais de massa e calor em reatores de leito empacotado ($L/d_{part.} \geq 100$ e $D/d_{part.} \geq 30$), resultando em uma distribuição de partículas com tamanho médio de 0,85 mm.

O reator foi preenchido com os catalisadores, em pellets ou monólito, posicionados ao centro com as extremidades preenchidas por vidro moído de mesma granulometria do catalisador. A função do vidro nas extremidades do reator é promover uma melhor distribuição dos reagentes até o início do leito catalítico.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 450 °C, pressão atmosférica e razão molar H_2O/C_2H_5OH na mistura reagente igual a 10/1. Alonso *et al.* (2009) utilizaram velocidade espacial horária mássica (WHSV) dos reagentes na fase vapor igual a $30.000 \text{ cm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ e 7 g de catalisador, resultando em uma razão entre massa de catalisador e vazão molar de etanol (W/F_{A0}) igual a 17,16 $\text{g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$. Baseado nisso, será fixada a razão W/F_{A0} igual a 17,16 para os testes catalíticos. Foram utilizados monólitos de 5 cm e 10 cm, que tiveram uma carga aderida de catalisador de 3,3 g e 6,5 g, respectivamente. Para comparação com esses catalisadores foram utilizados catalisadores em pellets com as mesmas massas de catalisador. Assim, a vazão de reagentes líquidos foi estabelecida em 0,72 e 1,43 g/min para as cargas de 3,3 g e 6,5 g, respectivamente. A nomenclatura para os catalisadores com 3,3 g foram PCNC3, CuNi/CeO₂ em pellets, e MCNC5, monólito de 5 cm recoberto com CuNi/CeO₂. Para os catalisadores com 6,5 g foram PCNC6, CuNi/CeO₂ em pellets, e MCNC10, monólito de 10 cm recoberto com CuNi/CeO₂. A

Tabela 3-1 apresenta as reações realizadas.

Tabela 3-1. Tabela com reações realizadas

Vazão de reagentes líquidos: 0,72g/min		Vazão de reagentes líquidos: 1,43g/min	
Carga aproximada: 3,3 g		Carga aproximada: 6,5 g	
Catalisador		Catalisador	
PCNN3 (CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ em pellets)	PCNN6 (CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅ em pellets)		
PCNC3 (CuNi/CeO ₂ em pellets)	PCNC6 (CuNi/CeO ₂ em pellets)		
MCNN5 (monólito de 5 cm recoberto com CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅)	MCNN10 (monólito de 10 cm recoberto com CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅)		
MCNC5 (monólito de 5 cm recoberto com CuNi/CeO ₂)	MCNC10 (monólito de 10 cm recoberto com CuNi/CeO ₂)		

A avaliação dos catalisadores quanto a seu desempenho na produção de hidrogênio foi realizada considerando a conversão de etanol, Equação (3-1) e a seletividade dos produtos em base seca, excluindo-se apenas a água, Equação (3-2),

$$Convers\tilde{a}o_{etanol} = \left(\frac{F_{etanol}^{entra} - F_{etanol}^{sai}}{F_{etanol}^{entra}} \right) * 100\% \quad (3 - 1)$$

$$Seletividade_i\% = \sum_i \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{total}} * 100\% \quad (3 - 2)$$

em que :

F : vaz\~ao molar;

\dot{n}_i : vaz\~ao molar m\~edia do produto;

i : componente da mistura;

\dot{n}_{total} : vaz\~ao molar m\~edia dos produtos com exce\~cao da \~agua.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica quantificou os metais impregnados na superfície do catalisador. Os dados da análise de absorção atômica encontram-se na Tabela 4-1.

Observa-se que houve erro considerável na síntese dos catalisadores em relação aos valores teóricos de 1% de Cu e 5% de Ni. Provavelmente esses erros decorrem da hidratação dos sais precursores utilizados, não removidos completamente antes da metodologia empregada.

Tabela 4-1. Dados da análise de espectrometria de absorção atômica.

Catalisador	Elemento	Leitura (%)	Erro (%)
CuNi/CeO ₂	Cu	0,92	8,00
	Ni	4,55	9,00
CuNi/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅	Cu	0,95	5,00
	Ni	4,86	2,80

4.2 Difração de Raios X (DRX)

As imagens da difração de raios X apresentam-se nas Figuras 4-1 e 4-2. A Figura 4-1 apresenta o difratograma de óxido de cério da forma comercial e do catalisador CuNi/CeO₂ em pó.

No difratograma do suporte CeO₂ verifica-se somente a presença do óxido de cério com estrutura cristalina cubica. No difratograma do catalisador existem três novos picos quando comparado com o suporte CeO₂. Em $2\theta = 37,5^\circ$ e $63,0^\circ$ observa-se cristais de NiO, de acordo com Dancini-Pontes *et al.* (2015), Ungureanu *et al.* (2013) e Ranga Rao *et al.* (2012). Em $2\theta = 43,5^\circ$ há um pico referente ao óxido misto Cu_xNi_{1-x}O encontrado em outros trabalhos em que também se empregou os metais Cu e Ni suportados em CeO₂ (CHEN; LIN, 2014; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; RANGA RAO *et al.*, 2012).

Não foi observado picos de CuO, o que, segundo Dancini-Pontes *et al.* (2015) pode ser explicado pela presença do Cu no óxido misto e/ou por uma boa dispersão do metal no suporte.

A Figura 4-2 apresenta um difratograma do suporte Nb₂O₅ e do catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅.

No difratograma do Nb₂O₅ verifica-se que a estrutura cristalina encontrada é hexagonal. O difratograma do catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ apresenta alguns picos não observados no suporte, que caracterizam a presença de NiO em $2\theta = 63,0^\circ$ e a presença de uma interação ente o CuO e o Nb₂O₅ na posição de $2\theta = 43,4^\circ$ formando CuNb₂O₆, pois verifica-se no difratograma do suporte um pico na mesma posição, característico do Nb₂O₅, porém com intensidade maior no difratograma do catalisador, esses resultados também foram observados no trabalho de Dancini-Pontes *et al.* (2015).

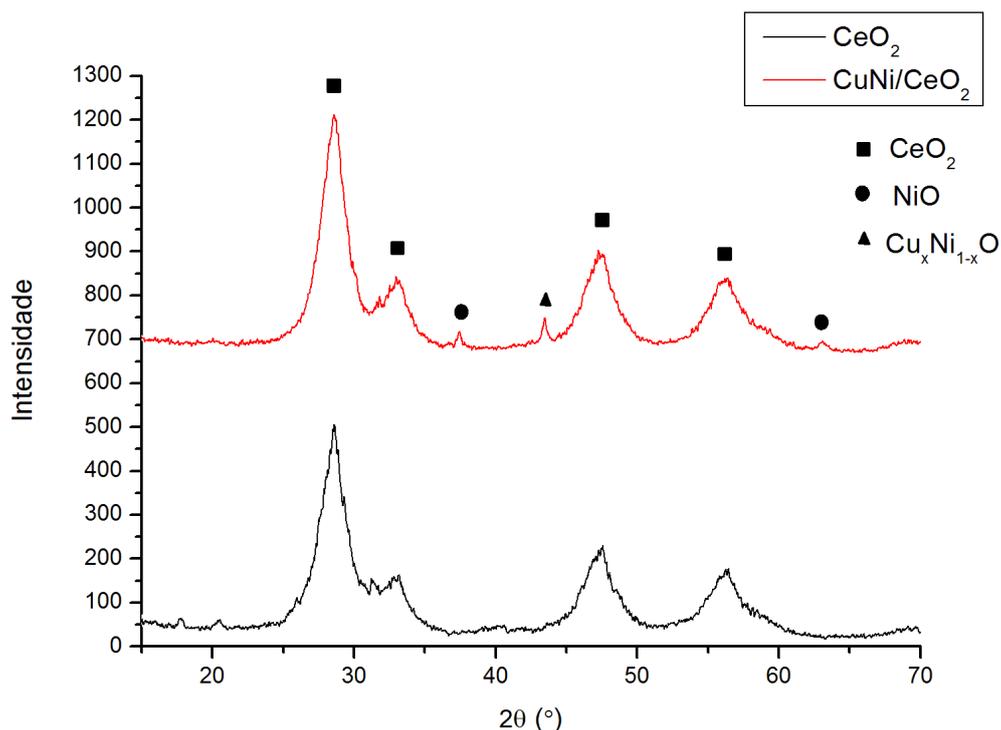


Figura 4-1. DRX das amostras de CeO₂ e CuNi/CeO₂ calcinado.

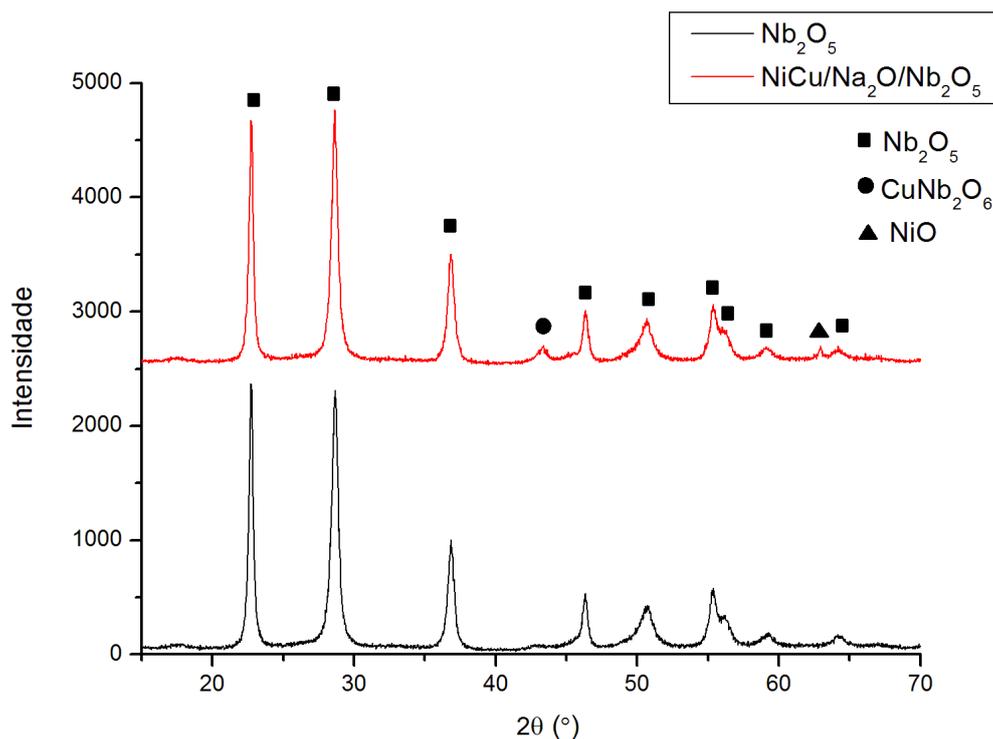


Figura 4-2. DRX das amostras de Nb₂O₅ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ calcinado.

4.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4-3 apresenta o perfil de redução do catalisador CuNi/CeO₂. O CeO₂ foi parcialmente reduzido a 343°C e 498°C. A curva apresentou um pico de redução para o CuO a 284 °C, próximo ao encontrado por Dancini-Pontes *et al.* (2015), Ungureanu *et al.*, (2013) e Alonso *et al.* (2009). Há também um pico de redução de óxido misto Cu_xNi_{1-x}O em 381 °C, próxima a encontrada por Ranga Rao *et al.* (2012). A redução do NiO exibiu um pico em 469 °C, temperatura maior que a esperada.

De acordo com e Ranga Rao *et al.* (2012), dependendo do tamanho das partículas, o CuO puro é reduzido a 150–300 °C, enquanto o NiO puro é reduzido em cerca de 300–400 °C. Segundo com Dancini-Pontes *et al.* (2015) é possível que os cristais de NiO estejam bem dispersos e em interação com o suporte.

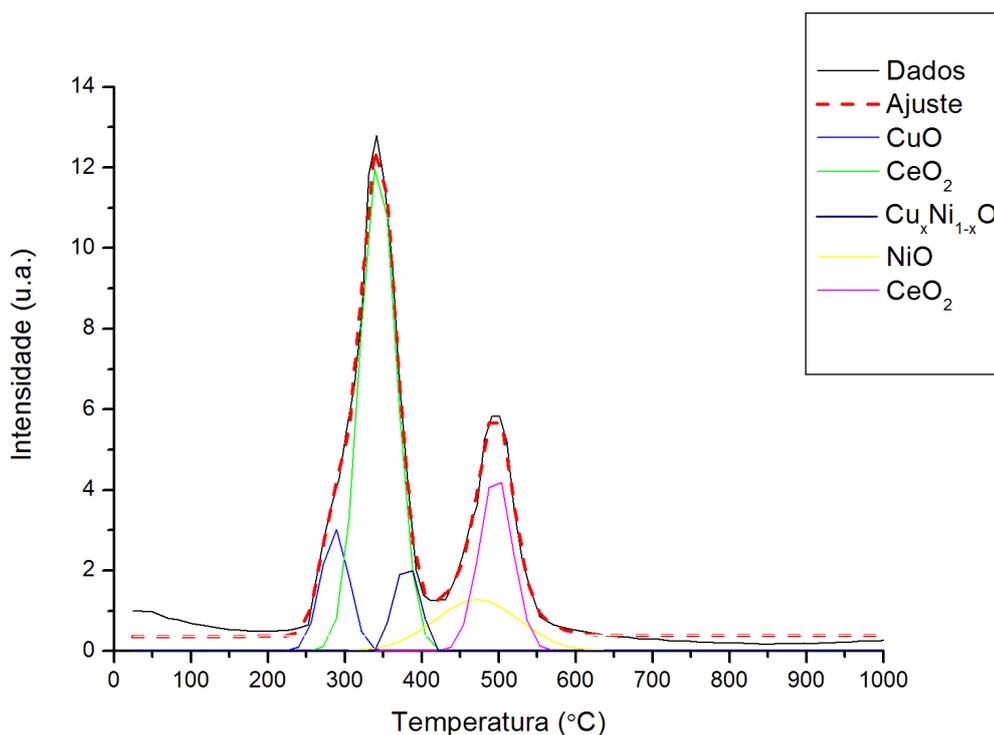


Figura 4-3. RTP do catalisador CuNi/CeO₂.

A Figura 4-4 apresenta a análise de RTP do catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅. O perfil apresenta redução de CuO a 295 °C valor próximo ao apresentado por por Dancini-Pontes *et al.* (2015) e Furtado *et al.* (2009).

A Figura apresenta um pico a 348°C, que segundo Fernandes-Machado *et al.* (1999) o suporte de Nb₂O₅ impede a redução total de cobre devido à interação entre CuO e Nb₂O₅. Essa interação confirma o que foi dito Figura 4-2 a respeito da posição $2\theta=43,5^\circ$ no difratograma de raios X deste catalisador.

A redução de NiO a 493 °C ocorre possivelmente pela presença de cristais de NiO mais dispersos (DA SILVA *et al.*, 2017; UNGUREANU *et al.*, 2013) e um pico de redução a 936°C de Nb₂O₅ a NbO₂ (ALONSO *et al.*, 2009).

4.4 Análise Textural

Os resultados da análise textural foram obtidos a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e estão apresentados na Tabela 4-2.

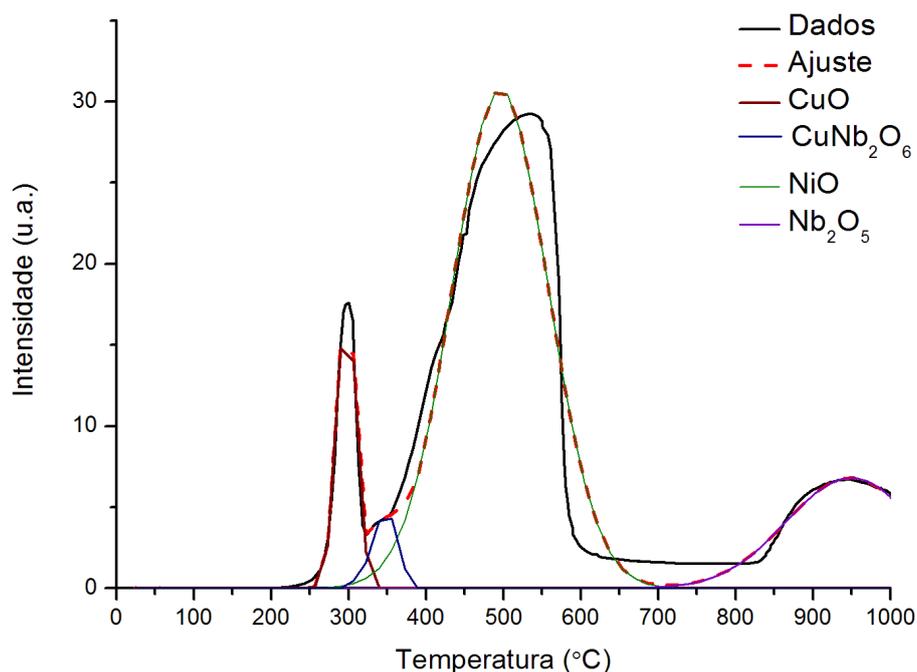


Figura 4-4. RTP do catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅.

Tabela 4-2. Análise textural das amostras dos diferentes catalisadores por adsorção/dessorção de N₂.

Espécie	Área específica BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Raio médio dos poros (Å)
CeO ₂	107	0,079	14,6
NiCu/CeO ₂	49	0,071	28,9
Nb ₂ O ₅	32	0,110	69,1
NiCu/Na ₂ O/Nb ₂ O ₅	30	0,097	64,9

A Tabela 4-2 mostra que o suporte CeO₂ na forma comercial é microporoso, mas com a impregnação e calcinação, o catalisador torna-se mesoporoso. Além disso, a impregnação também diminui a área BET e o volume de poros. A análise textural para o suporte Nb₂O₅ e o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ demonstra que a impregnação também diminuiu a área BET e o volume de poros.

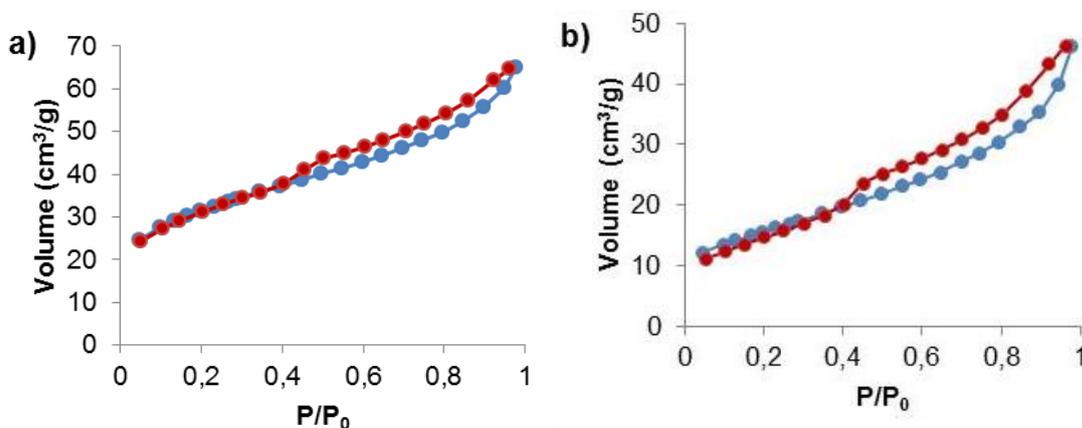
Resultados e Discussão

A impregnação resulta em uma diminuição da área específica comparado com a dos suportes, possivelmente devido à acomodação dos óxidos em regiões internas aos poros causando seu bloqueio/entupimento, o que justifica a diminuição para o volume de poros (FURTADO *et al.*, 2011).

Apesar de terem ocorrido pequenas diferenças entre a porosidade do suporte Nb_2O_5 e do catalisador $\text{CuNi}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, ambos permaneceram como material mesoporoso.

O resultado para os suportes e catalisadores em relação a área específica mantém-se de acordo com a literatura, e todos os catalisadores estudados situam-se na faixa dos mesoporosos, como esperado (ALONSO *et al.*, 2009; DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; e ALVES DA SILVA *et al.*, 2016).

A Figura 4-5 apresenta isotermas de adsorção dos suportes e dos catalisadores em pó. A isoterma do suporte de CeO_2 (a) apresenta características de sólidos mesoporosos, com histerese característica: apresenta isoterma do tipo IV e histerese do tipo H3. A histerese apresentada pelas isotermas do catalisador $\text{CuNi}-\text{CeO}_2$ (b) possui formato semelhante e são do mesmo tipo de histerese do suporte. A isoterma dos suporte de Nb_2O_5 (c) e do catalisador $\text{CuNi}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (d) também são do tipo IV e a histereses é do tipo H2, o que indica que os formato dos poros não são bem definidos (GREGG; SING, 1982). Observa-se que a impregnação dos óxidos de cobre e níquel não alterou as isotermas de adsorção, com predominância de mesoporos.



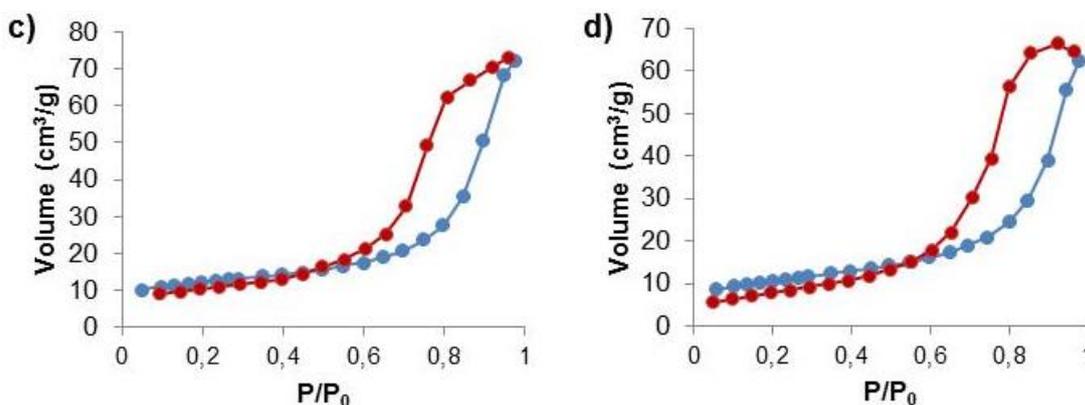


Figura 4-5. Isotermas de adsorção dos suportes a) CeO_2 e b) Nb_2O_5 e dos catalisadores em pó c) CuNi/CeO_2 e d) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A Figura 4-6 (a) e (b) apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores CuNi/CeO_2 e $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ em pó, respectivamente. Ao comparar as imagens pode-se verificar que o catalisador CuNi/CeO_2 possui partículas com tamanhos menores, como indicado na análise textural.

O catalisador CuNi/CeO_2 possui mais partículas com tamanhos distintos, enquanto o catalisador $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ possui partículas com tamanhos mais uniformes.

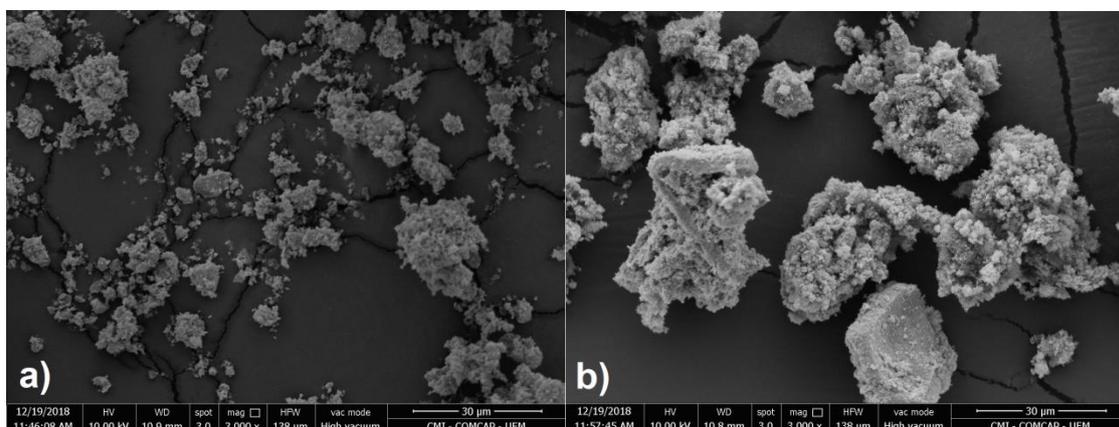


Figura 4-6. Micrografias dos catalisadores (a) CuNi/CeO_2 e (b) $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ com ampliação de 3000x.

Em ambos os catalisadores é possível observar partículas formadas irregulares, porém com estruturas semelhantes sugerindo que a composição química da superfície seja homogênea.

As micrografias dos monólitos foram feitas do topo (canais vistos de cima) e da parede interna dos canais (a partir de corte do monólito).

Na Figura 4-7 é apresentada a MEV de uma amostra do monólito cerâmico. É possível observar alta rugosidade do material, a qual auxilia na aderência de catalisador a ser impregnado por *dip-coating*, principalmente na primeira imersão em que as partículas do catalisador ficam alocados nesses pontos de ancoragem.

Em uma primeira preparação do monólito, a viscosidade da *slurry* baseada no método de Balzarotti *et al.* (2016) ainda estava alta, além de apresentar certa quantidade de espuma, deste modo, o monólito apresentou bolhas como pode ser observado na Figura 4-8. Além disso, a carga aderida na primeira imersão passou dos 20%, sendo o valor requerido entre 15 e 20%.

Deste modo, diminuindo a quantidade de glicerol e catalisador na *slurry*, foi obtido um recobrimento mais homogêneo de catalisador nas paredes do monólito, como pode ser comprovado nas Figura 4-9 e Figura 4-10.

Na Figura 4-9, observa-se que as partículas de catalisador CuNi/CeO₂ apresentaram boa dispersão e homogeneidade após o processo de *dip-coating*. As partículas aderidas nos canais variam bastante de tamanho, como foi observado na micrografia para o catalisador em pó, além de poder ter ocorrido aglomeração de partículas após a secagem da *slurry*.

As micrografias do monólito revestido com com o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅, são apresentadas na Figura 4-10, que apresentou boa dispersão e homogeneidade.

Entre os dois catalisadores estruturados, o monólito revestido com CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ apresentou a maior homogeneidade e cristalinidade, observada também nas linhas difratográficas com maior intensidade do DRX desse catalisador em pó.

As Tabelas 4-3 e 4-4 apresentam a análise quantitativa elementar por EDX dos monólitos com valores em porcentagem mássica e a Figura 4-11 apresenta os espectros correspondentes.

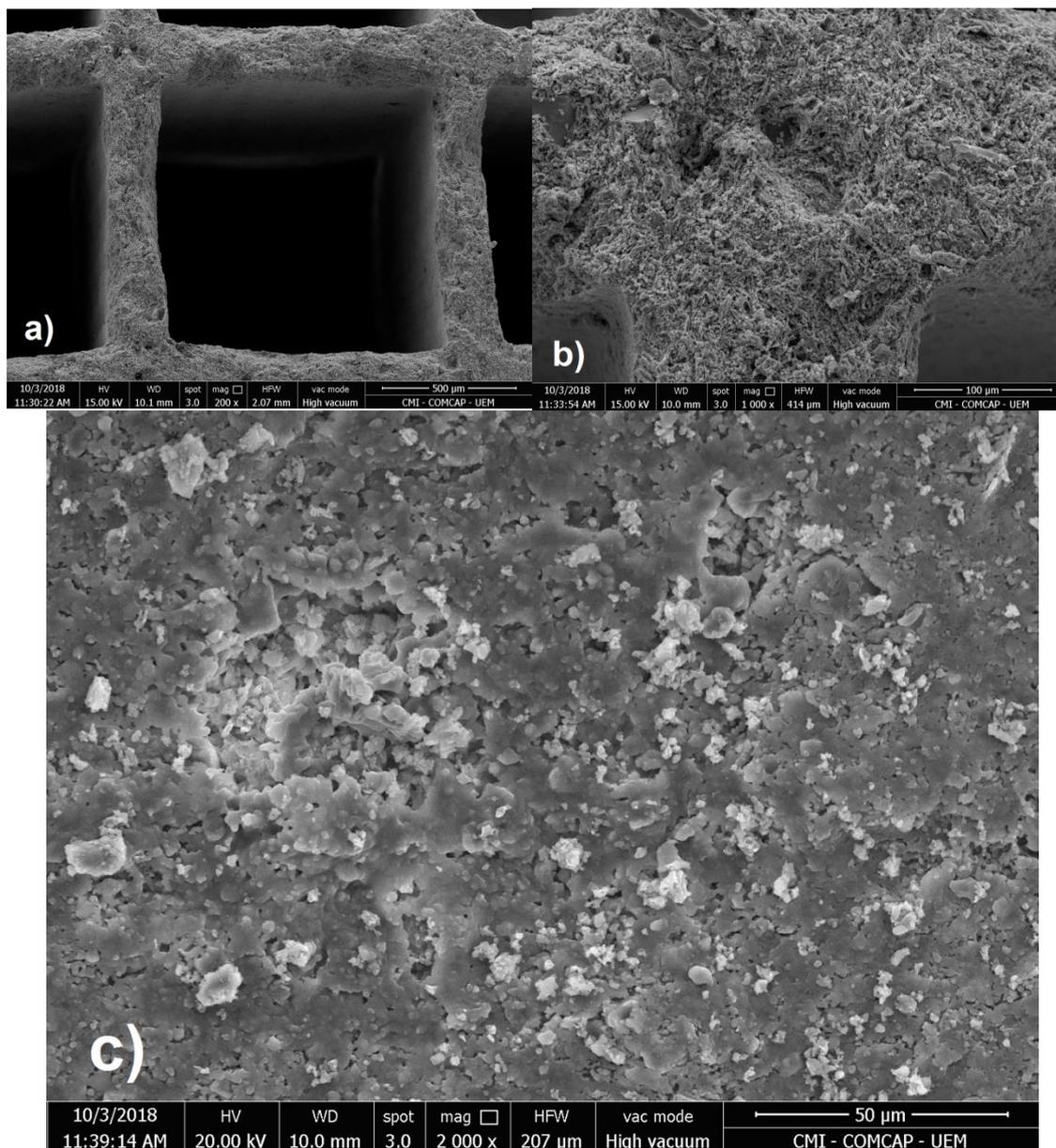


Figura 4-7. Micrografias da cordierita. Imagens do topo com ampliação de (a) 200x e (b) 1000x e dos (c) canais com ampliação de 2000x.

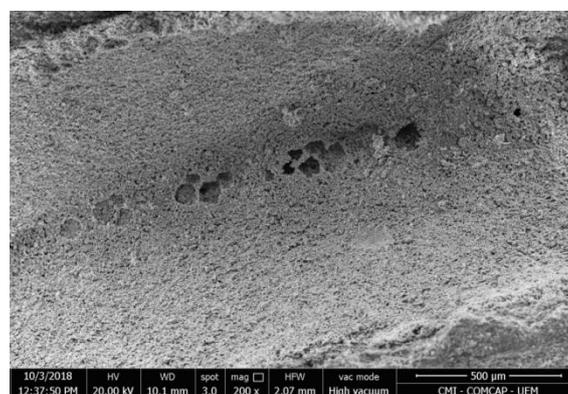


Figura 4-8. Monólito revestido com CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ com bolhas.

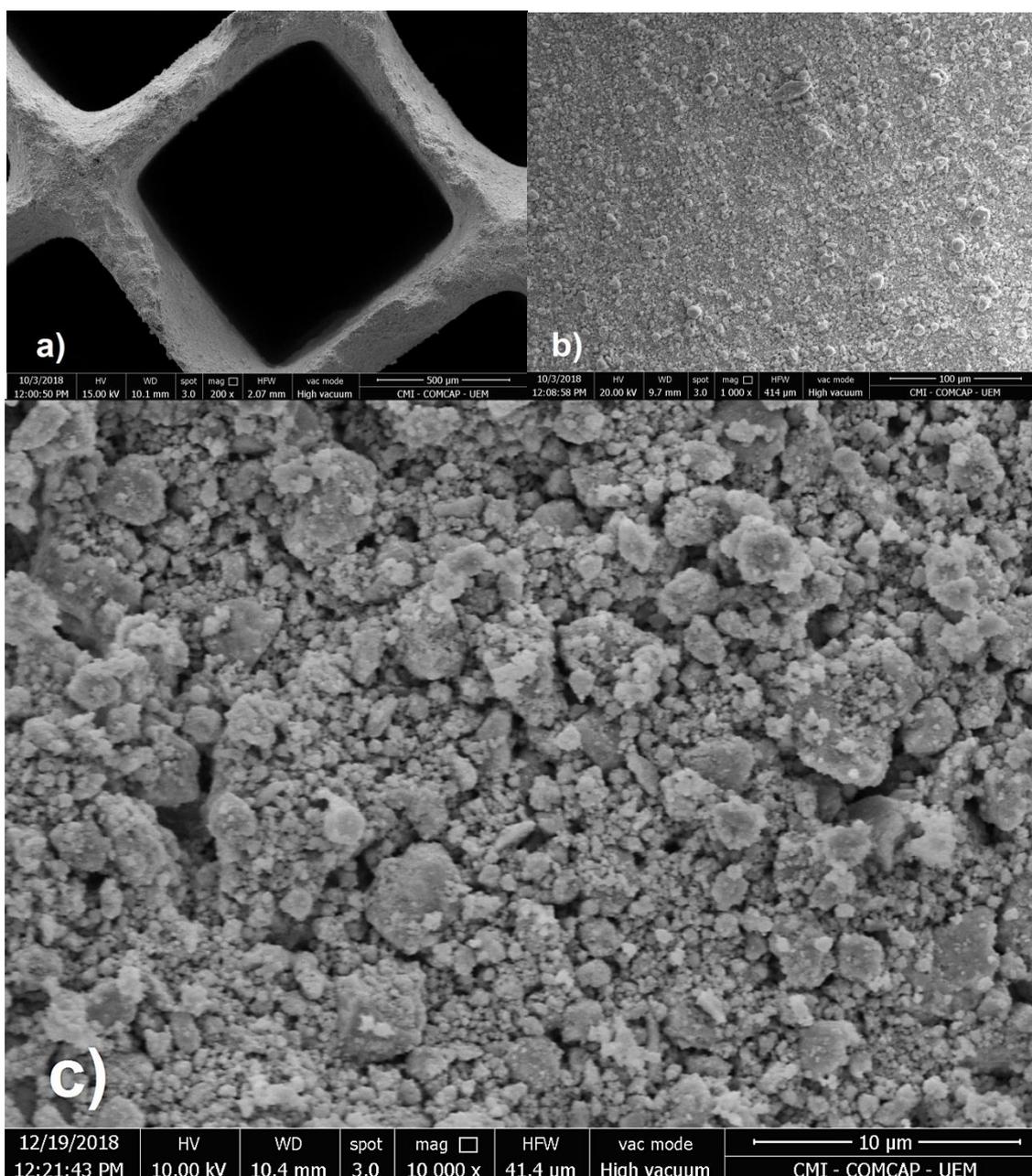


Figura 4-9. Micrografias do monólito recoberto com o catalisador CuNi/CeO₂. Imagens do (a) topo do monólito e do canal com ampliações de (b) 1000x e (c) 10000x.

Tabela 4-3. Análise quantitativa elementar por EDX do monólito recoberto com catalisador CuNi/CeO₂

Espectro	O	Ce	Ni	Cu	Total
Spectrum 3 (%)	66,2	31,1	2,2	0,5	100
Spectrum 3.1 (%)	61,1	36,8	1,8	0,3	100
Média (%)	63,7	34,0	2,0	0,4	100

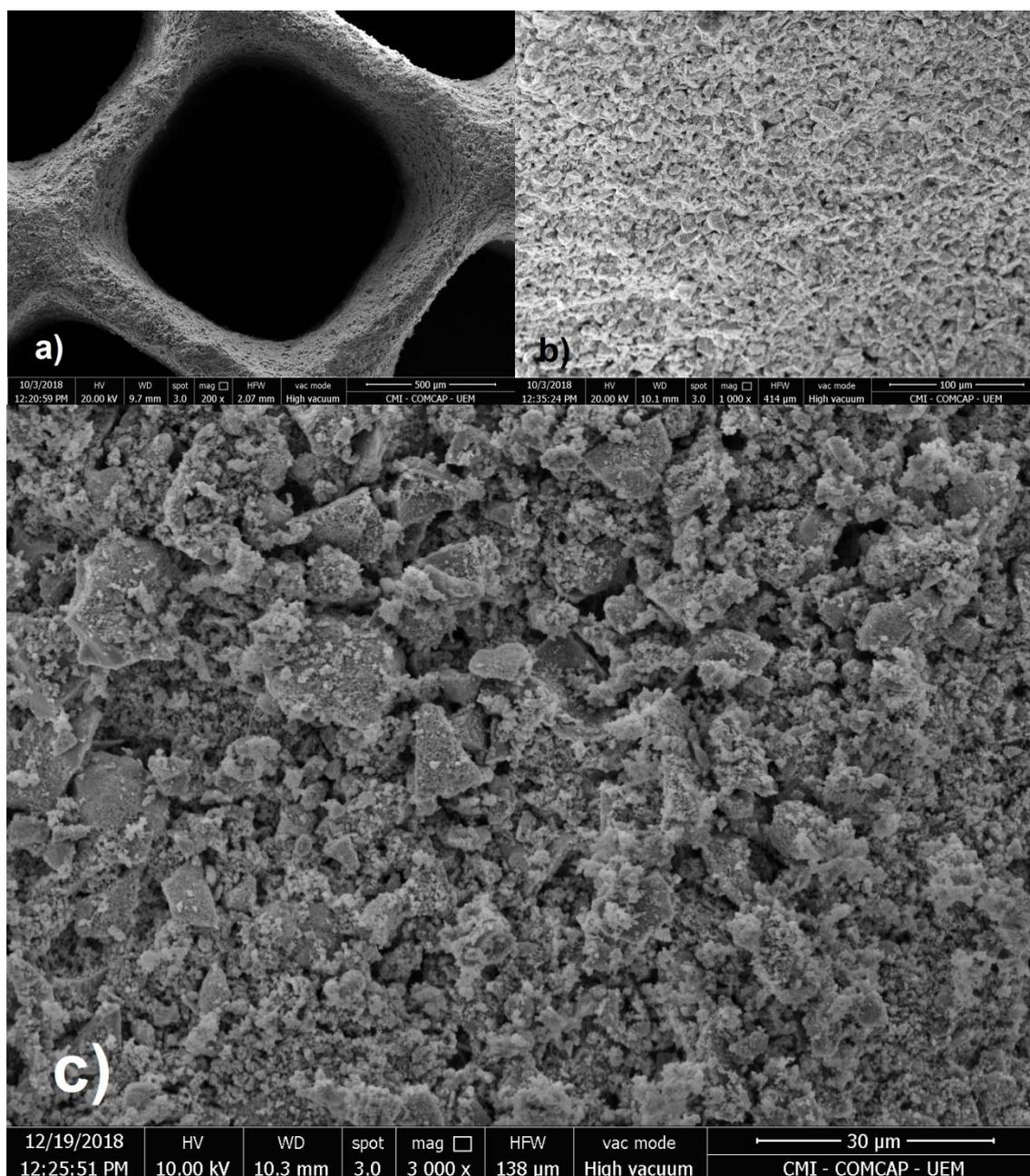


Figura 4-10. Micrografias do monólito recoberto com o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅. Imagens do (a) topo do monólito e do canal com ampliações de (b) 1000x e (c) 3000x.

Tabela 4-4. Análise quantitativa elementar por EDX do monólito recoberto com catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅

Espectro	O	Nb	Ni	Cu	Total
Spectrum 4 (%)	69,8	28,9	0,9	0,3	100
Spectrum 4.1 (%)	65,6	32,8	1,2	0,4	100
Média (%)	67,7	30,9	1,1	0,4	100

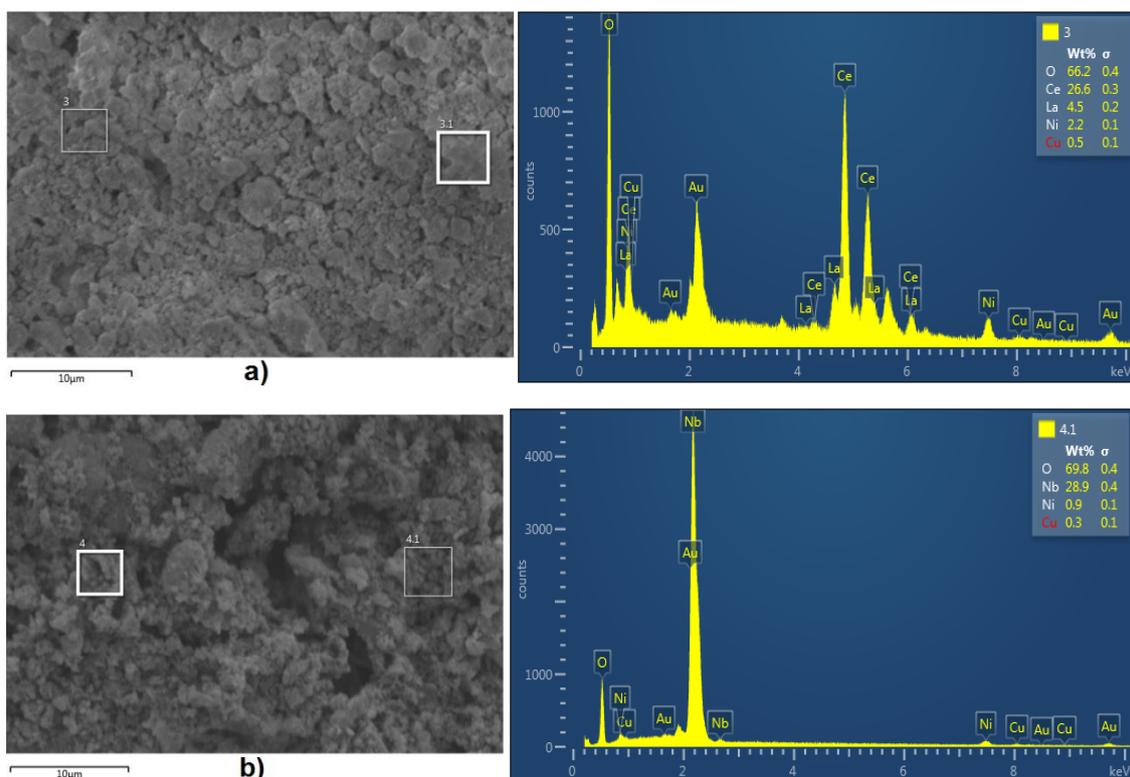


Figura 4-11. EDX dos monólitos recobertos com catalisador (a) CuNi/CeO₂ e (b) CuNi/Na₂O/Nb₂O₅.

Por meio das imagens de microscopia e mapeamento em EDX demonstrou-se que o catalisador possui morfologia quase homogênea por toda superfície. Pela análise qualitativa por elemento nos monólitos foram identificados Cu e Ni.

4.6 Reologia

As suspensões preparadas com os catalisadores NiCu/CeO₂ (SCNC) e NiCu/Na₂O/Nb₂O₅ (SCNN) foram caracterizadas do ponto de vista reológico e os resultados estão apresentados na Figura 4-12. Observa-se uma tendência para o comportamento newtoniano.

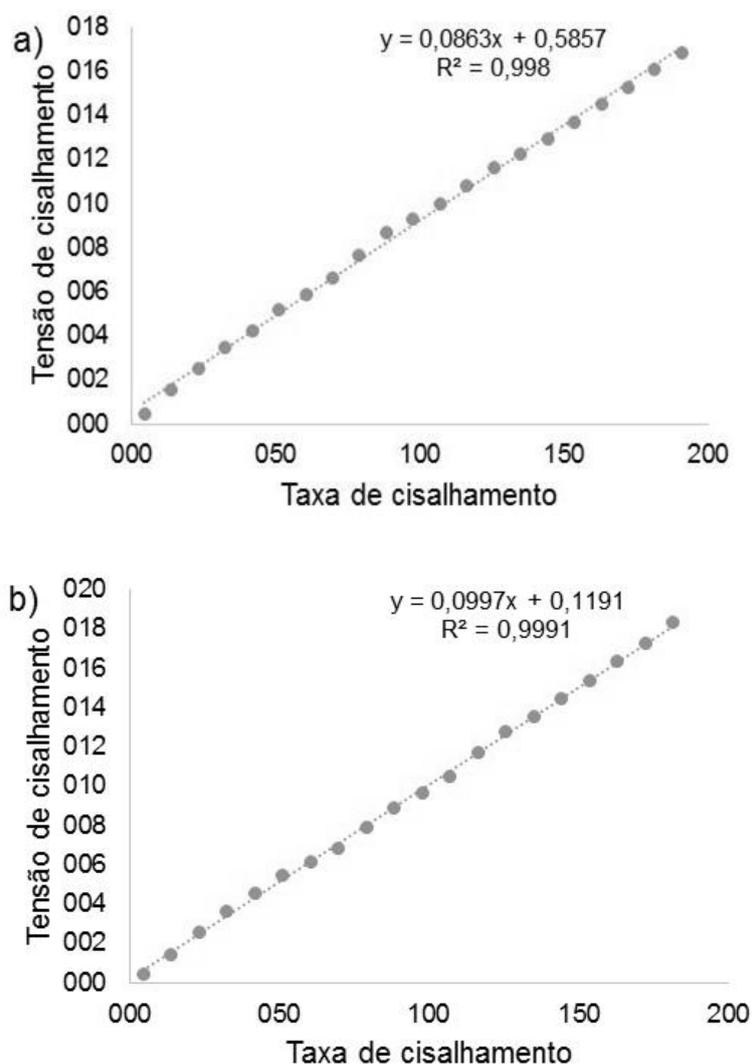


Figura 4-12. Resultado da reologia das *slurries*. a) Gráfico de SCNC; b) gráfico de SCNN.

A partir do coeficiente angular da reta ajustada, é possível obter a viscosidade dinâmica das dispersões em centipoise (cP). Na Tabela 4-5 são apresentados os valores das viscosidades em mPa.s das dispersões.

Tabela 4-5. Características das dispersões catalíticas.

<i>Slurry</i>	Viscosidade (cP)
SCNC	8,63
SCNN	9,97

Com a modificação da preparação da *slurry* explicada na seção 4.5 não houve o aparecimento de espumas que criam bolhas entre os canais do monólito.

Como nem todas as partículas dos catalisadores possuem tamanho pequeno o suficiente para se manterem suspensas no meio aquoso, e mesmo utilizando modificadores não foi atingido valor de pH longe o suficiente do ponto isoelétrico do sólido, que assegura que as partículas se repulsem entre elas já que elas carregarão cargas elétricas de mesmo sinal, foi necessária a agitação para manter as partículas circulando no meio aquoso.

A diferença de viscosidade entre as duas suspensões se deve apenas às características dos catalisadores. O catalisador na suspensão SCNC apresenta maior repulsão interpartículas do que na SCNN, verificado pela viscosidade menor.

4.7 Dip-coating

A Figura 4-13 apresenta o incremento de massa aderida por mergulho após a remoção por sopro de ar e secagem a 350 °C dos monólitos revestidos com CuNi/CeO₂ e CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ com 5 cm e 10 cm. É possível notar que o aumento na quantidade de massa aderida por mergulho.

No primeira imersão a quantidade aderida é maior, pois recobre totalmente a superfície, nas seguintes imersões o aumento da massa aderida é menor. Isto está relacionado à diferença na rugosidade durante o processo, em que na primeira imersão há muitos pontos de ancoragem, como se pode verificar na Figura 4-13, logo após, a superfície se apresenta com menos pontos para as partículas se ancorar, reduzindo o percentual de massa aderida no decorrer dos mergulhos. O incremento de massa tende a apresentar um comportamento linear no diagrama de incremento de massa em função da quantidade de mergulhos como observado no trabalho de Balzarotti *et al.* (2016). Observa-se também que para a *slurry* SCNN com viscosidade de 9,97 cP foram necessários 5 mergulhos para atingir a carga de catalisador necessária e para a *slurry* SCNC com viscosidade de 8,63 cP foram necessários 6 mergulhos, o que está de acordo com a literatura, pois quanto

Resultados e Discussão

menor a viscosidade, maior a quantidade de mergulhos necessários para atingir a carga de catalisador aderida ao monólito (JIANG *et al.*, 2005).

A partir dos resultados da Figura 4-14, observa-se a carga final obtida e que o processo de calcinação afeta muito pouco a carga do revestimento obtida após a secagem instantânea da camada úmida. Em todos os casos a carga baixou aproximadamente de 20 para 19%. A variação detectada é justificada pela decomposição final dos resíduos do dispersante orgânico que não foi completamente queimado durante o processo de secagem instantânea (BALZAROTTI *et al.*, 2016).

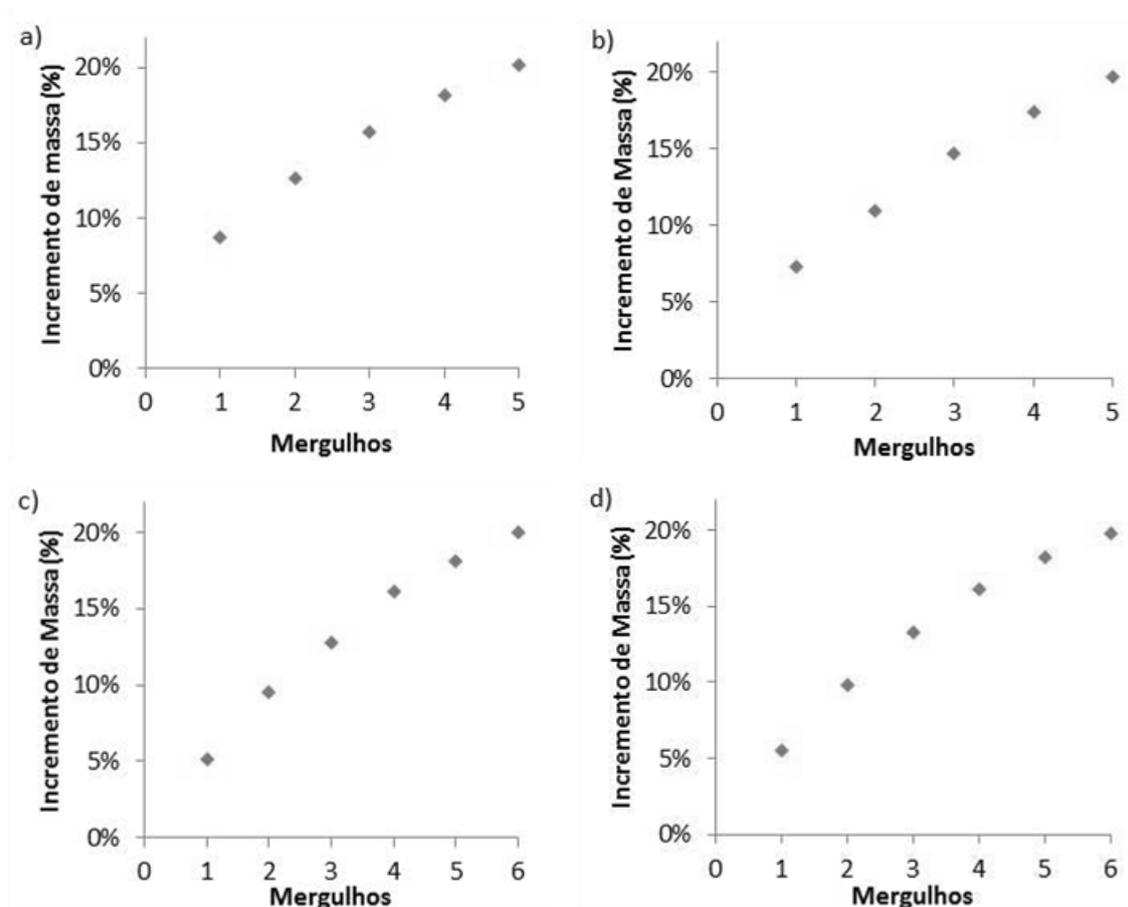


Figura 4-13. *Dip-coating* dos monólitos em suspensões com CuNi/CeO₂ ou CuNi/Na₂O/Nb₂O₅. Incremento de massa (%) em cada mergulho na suspensão SCNN dos monólitos a) MCNN5 e b) MCNN10; Incremento de massa (%) em cada mergulho na suspensão SCNC dos monólitos c) MCNC5 e d) MCNC10

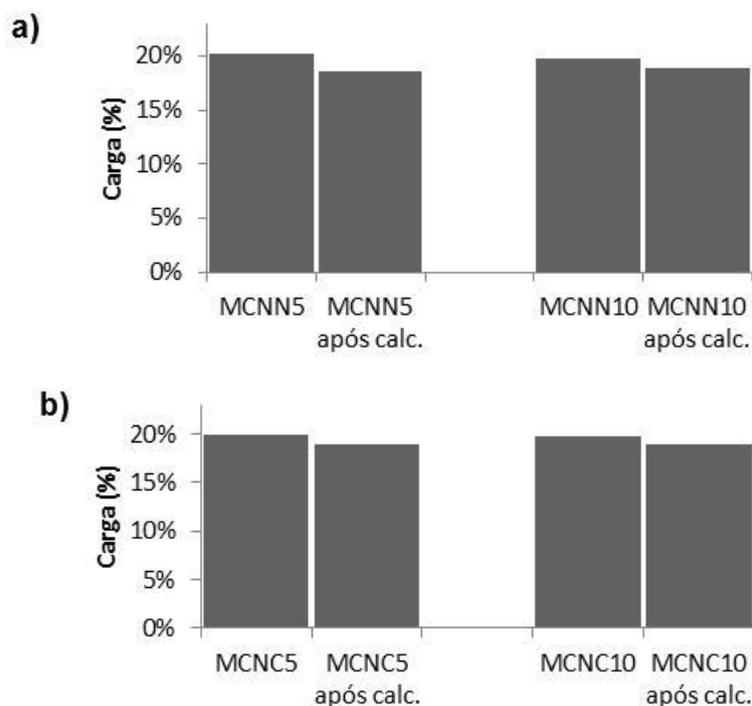


Figura 4-14. Consolidação do *dip-coating* para os monólitos recobertos com (a) CuNi/CeO₂ e (b) CuNi/Na₂O/Nb₂O₅.

4.8 Teste de Aderência

A Tabela 4-6 apresenta os resultados do teste de aderência dos catalisadores estruturados. No teste de aderência foi levado em conta a massa inicial e final de catalisador aderido na superfície do monólito após ser submetido ao ultrassom.

Como verificado, a camada de catalisador está muito bem aderida nos monólitos. Uma boa homogeneidade geralmente acarreta em camadas mais aderentes, como foi observada nas micrografias dos monólitos.

Tabela 4-6. Teste de aderência dos catalisadores estruturados - quantidade percentual remanescente de catalisador no monólito.

Catalisador	Aderência (%)
MCNC	83,1
MCNN	81,4

4.9 Testes Catalíticos

4.9.1 Catalisadores CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ em pellets e estruturados

4.9.1.1 Carga de 3,3 g de catalisador

A Figura 4-15 apresenta a distribuição de produtos e a conversão referente as reações realizadas com o catalisador CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ em (a) pellets e (b) recoberto no substrato cerâmico de 5 cm.

Estes catalisadores se mostraram ativos na conversão do etanol, porém com grande distribuição de subprodutos.

A conversão do etanol na reação do catalisador PCNN3 foi maior que do catalisador MCNN5, com valores de 93,62% e 70,50%, respectivamente. As reações realizadas com o catalisador MCNN5 apresentaram certa instabilidade, devido ao entupimento do monólito com coque, por isso o decaimento acentuado da conversão comparado ao catalisador PCNN3. No entanto, ambos catalisadores demonstraram uma seletividade intermediária em relação ao gás hidrogênio com cerca de 50%.

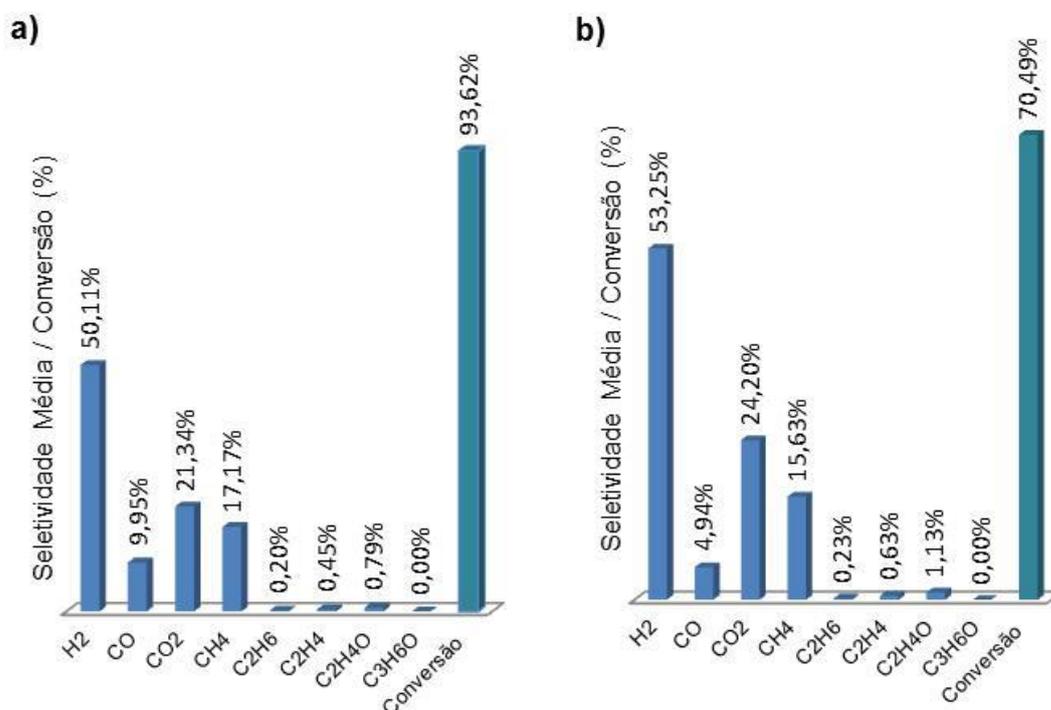


Figura 4-15. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNN3 e (b) MCNN5.

Resultados e Discussão

Os principais produtos formados com ambos os catalisadores são hidrogênio, metano, dióxido e monóxido de carbono. A formação de H_2 se deve principalmente à desidrogenação do etanol, seguida da decomposição do acetaldeído, formando CH_4 , CO e H_2 . A presença desses produtos indicam a atividade do níquel na quebra da ligação C-C do etanol.

A presença de acetaldeído, que pode ser observado na Figura 4-16, indica a desidrogenação do etanol e a produção de eteno indica a reação de desidratação do etanol. Alonso *et al.*, (2009) estudaram o suporte de Nb_2O_5 , em que verificaram a tendência de produção de eteno, produto de desidratação do etanol, explicada pela acidez do suporte de Nb_2O_5 .

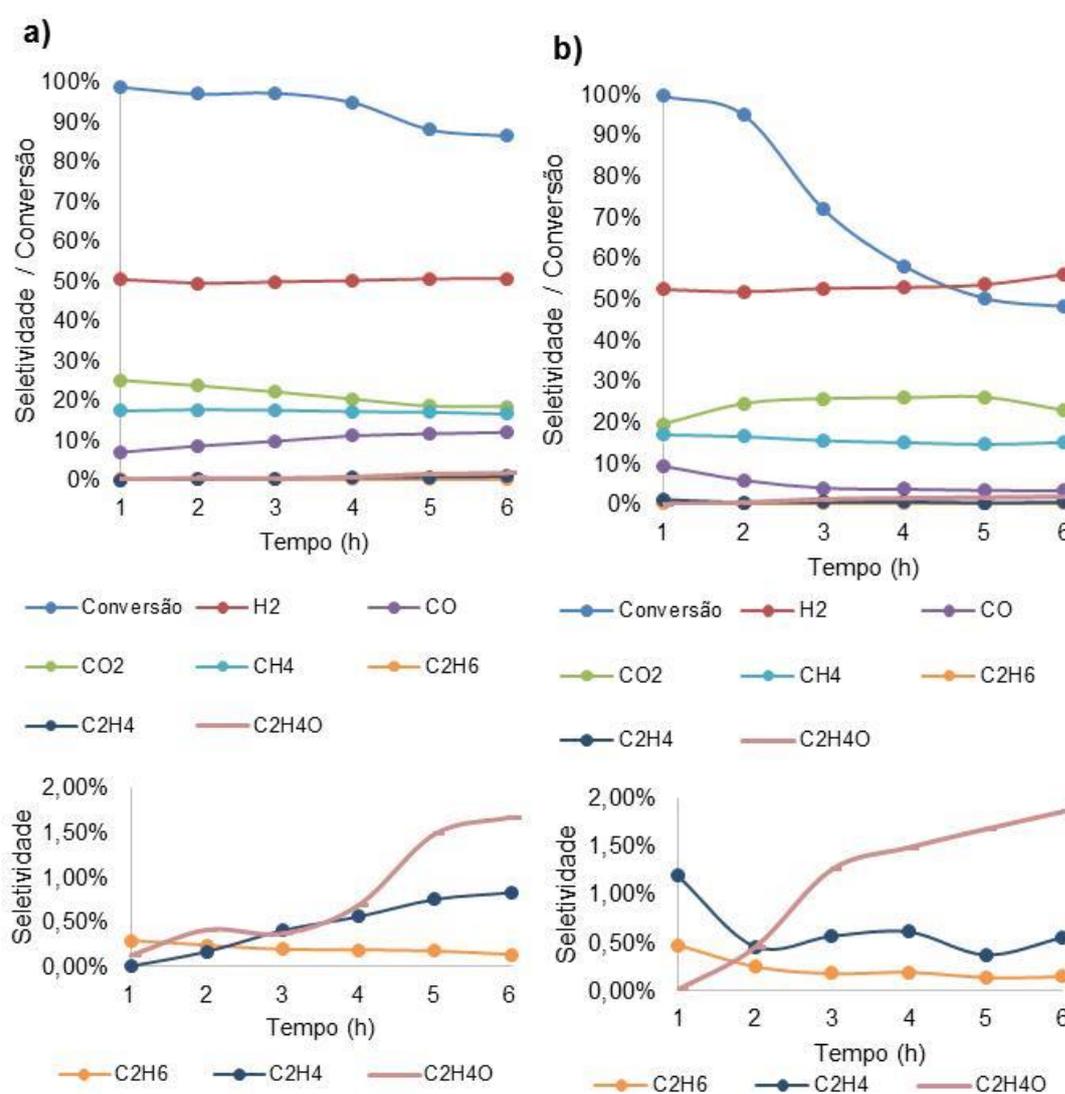


Figura 4-16. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNN3 e (b) MCNN5.

Na Figura 4-16 verifica-se para o PCNN3 que a seletividade do CO_2 diminuiu ao longo do tempo de reação enquanto a seletividade de CO aumentou. Isso indica que a reação de deslocamento gás-água não foi favorecida com este catalisador, ao contrário do que ocorreu com catalisador MCNN5 em que a seletividade do CO_2 aumentou enquanto a seletividade de CO diminuiu. Além disso, o excesso de água não foi suficiente para ocasionar reforma completa de metano.

4.9.1.2 Carga de 6,5 g de catalisador

A Figura 4-17 apresenta a distribuição de produtos e a conversão dos reagentes nas reações realizadas com o catalisador $\text{CuNi}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em pellets e recoberto no substrato cerâmico de 10 cm. A Figura 4-18 apresenta a distribuição de produtos em função do tempo para reação com PCNN6 e MCNN10.

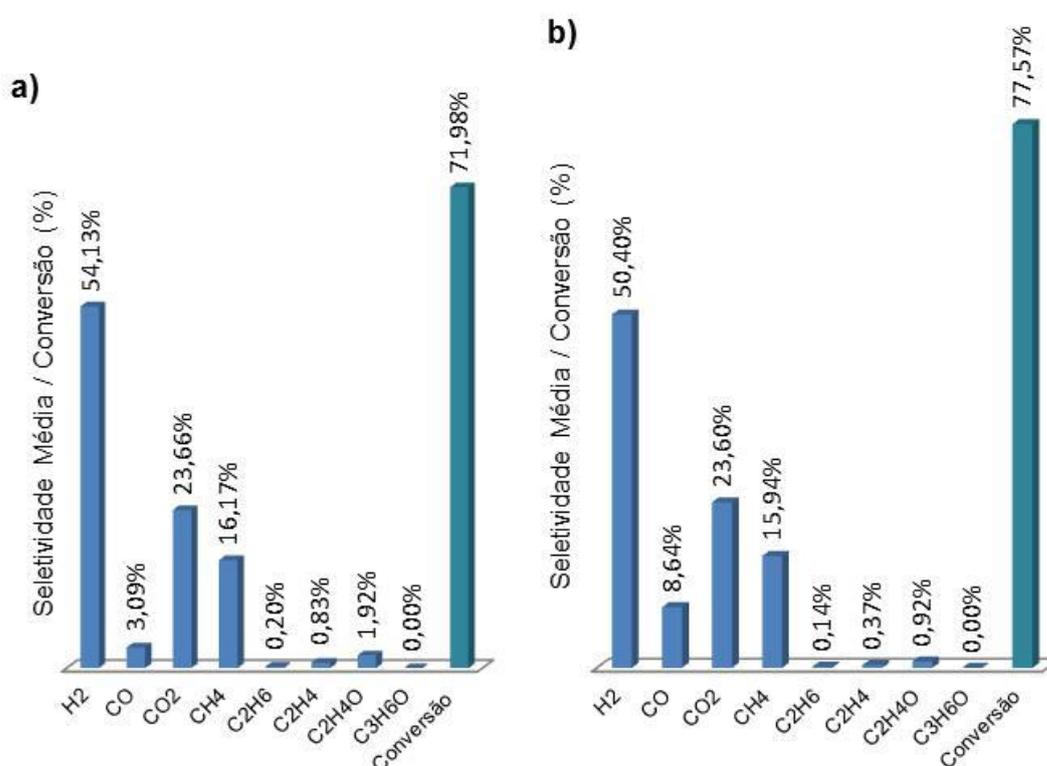


Figura 4-17. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNN6 e (b) MCNN10.

Resultados e Discussão

Ambos catalisadores se mostraram ativos na conversão do etanol, mas com grande distribuição de subprodutos. A conversão do etanol na reação do catalisador PCNN6 foi 71,98 e catalisador MCNN10 de 77,57%. As reações realizadas com o catalisador PCNN6 apresentou decaimento mais acentuado da conversão comparado ao catalisador MCNN10. No entanto, ambos catalisadores demonstraram uma seletividade intermediária em relação ao gás hidrogênio com cerca de 50%.

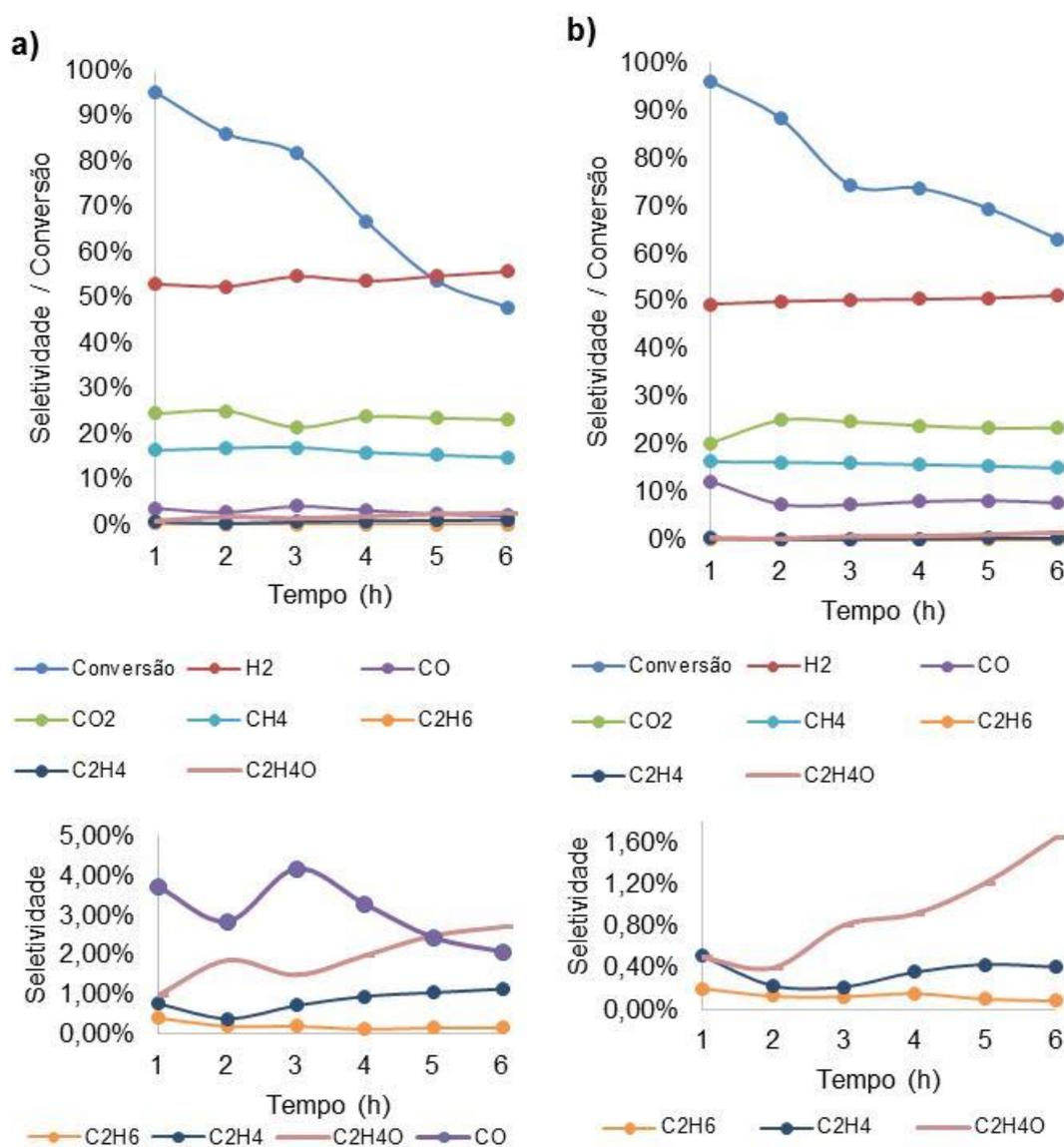


Figura 4-18. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNN6 e (b) MCNN10.

Assim como para os catalisadores anteriores (Seção 4.9.1.1), os principais produtos formados com ambos catalisadores são hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono e metano, que se devem principalmente à desidrogenação do etanol, seguida da decomposição do acetaldeído. A presença de acetaldeído, que pode ser observado na Figura 4-18, indica a desidrogenação do etanol e a produção de eteno indica a reação de desidratação do etanol.

Para o catalisador PCNN6, na terceira hora, observa-se diminuição da seletividade do acetaldeído, aumento de CO e pequeno aumento de CH₄. A aparição de dióxido de carbono está relacionado ao acetaldeído, que é decomposto em CO e CH₄. Já a partir da quarta hora há aumento da seletividade do acetaldeído, diminuição de CO, de CH₄ e de CO₂.

Para o catalisador MCNN10 nas primeiras horas da reação há diminuição da seletividade de CO e aumento de CO₂, o que indica o favorecimento da reação de deslocamento gás-água. A partir da terceira hora de reação as seletividades permanecem constantes. Devido a isso e a sua maior conversão, esse catalisador se comportou melhor na reação de reforma.

4.9.2 Catalisadores CuNi/CeO₂ em pellets e estruturados

4.9.2.1 Carga de 3,3g de catalisador

Nas Figuras 4-19 e 4-20 encontram-se os resultados dos testes catalíticos com os catalisadores PCNC3 e MCNC5. Essas reações apresentaram queda pequena na conversão com o tempo de reação e há uma boa seletividade de H₂.

Os principais produtos formados, hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono e metano, se devem principalmente à desidrogenação do etanol e decomposição do acetaldeído e a produção de eteno indica a reação de desidratação do etanol.

Nota-se a formação significativa de acetona com os dois catalisadores devido ao suporte CeO₂, que está de acordo com trabalhos que atribuem a formação da acetona ao CeO₂, devido a sua capacidade de ceder e ganhar oxigênio e pela presença de sítios ácidos e básicos conjugados (LIN *et al.*,

Resultados e Discussão

2009 e NISHIGUCHI *et al.*, 2005). A acetona é formada pela condensação aldólica seguida de desidrogenação, Equação (2-8).

A razão H_2/CO_2 , que no catalisador PCNC3 é de 2,8 e no MCNC5 é de 2,7, está próximo da esperada para uma reação de reforma do etanol, de acordo com a Equação (2-1).

A conversão do catalisador MCNC5 foi maior que catalisador pelletizado PCNN3 e a seletividade dos produtos permanece aproximadamente constante em função do tempo, obtendo melhor comportamento na reação.

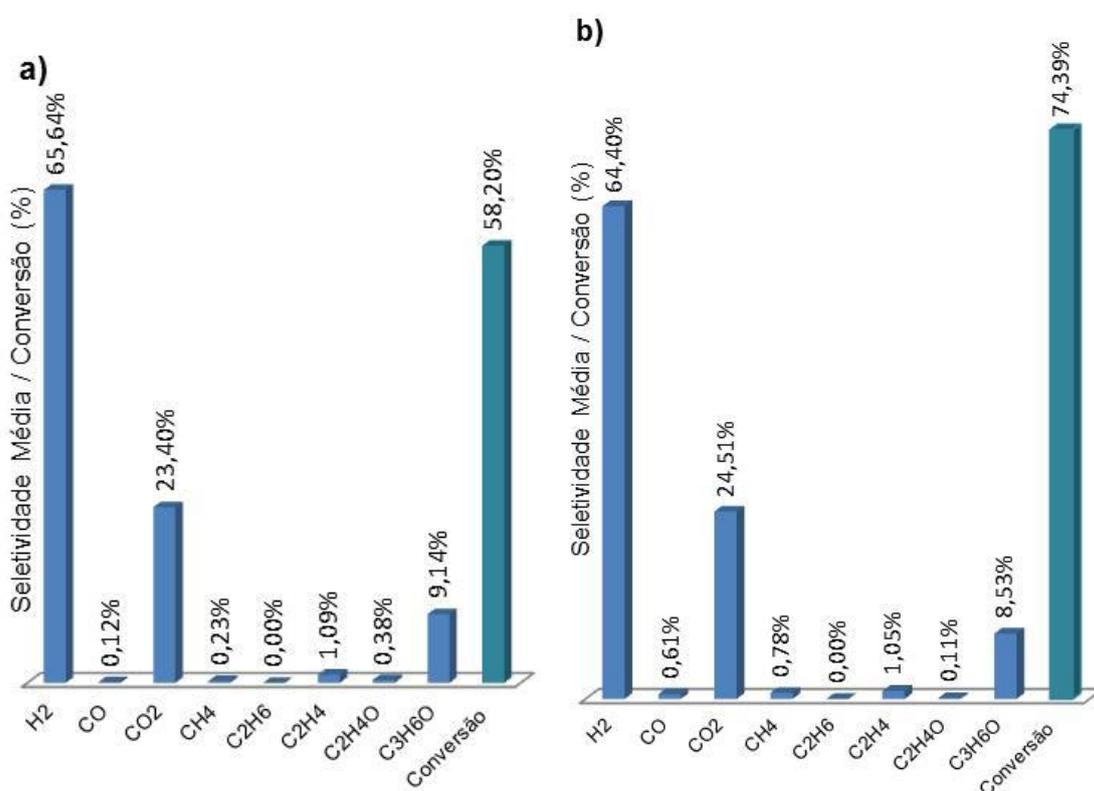


Figura 4-19. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com os catalisadores (a) PCNC3 e (b) MCNC5.

Resultados e Discussão

diminuição da seletividade de CO_2 e aumento de CH_4 , que pode indicar reação de metanação.

A ausência de etileno e acetaldeído mostram que para esses catalisadores não houve reações de desidratação e desidrogenação do etanol. Esses compostos foram formados com os catalisadores com menor carga, que pode ocorrer devido a maior massa de catalisador promover a reação de reforma completa, até H_2 e CO_2 e também deve diminuir as chances de desidratação.

Uma característica importante nessas reações é a razão H_2/CO_2 , com valores de 4,3 e 4,2 para os catalisadores PCNC6 e MCNC10, que difere da esperada para uma reação de reforma do etanol, que deveria ser 3, de acordo com a Equação (2-1). Isso pode ser explicado pela presença da acetona, cuja produção é apresentada Equação (2-8).

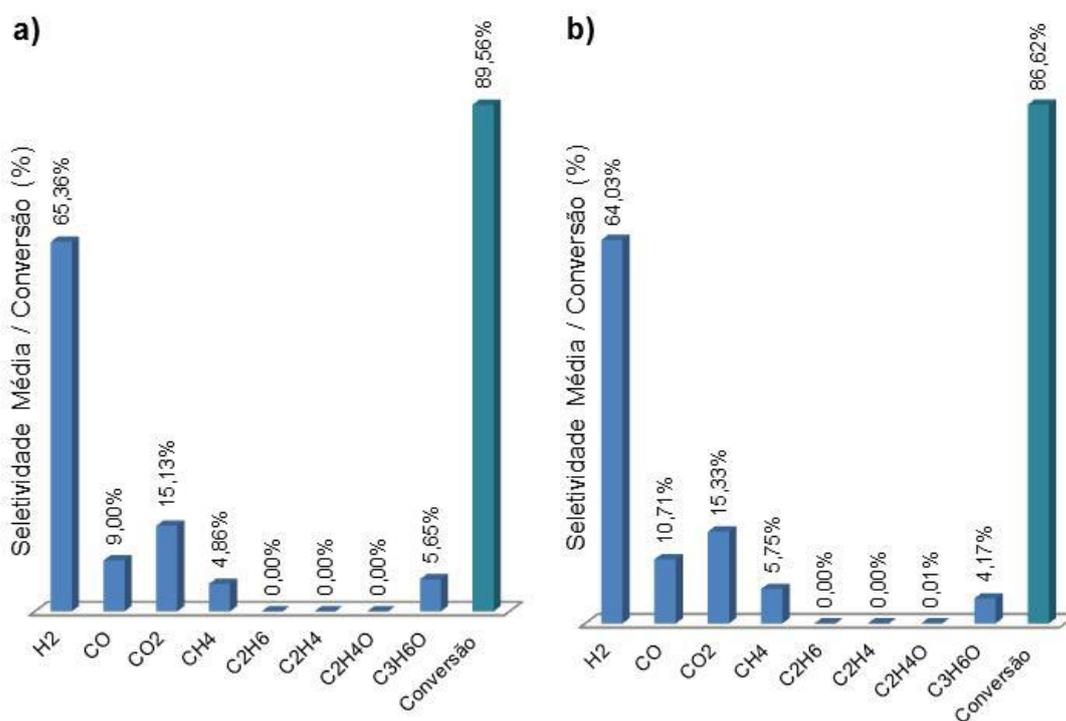


Figura 4-21. Distribuição de produtos para os testes catalíticos para os catalisadores (a) PCNC6 e (b) MCNC10.

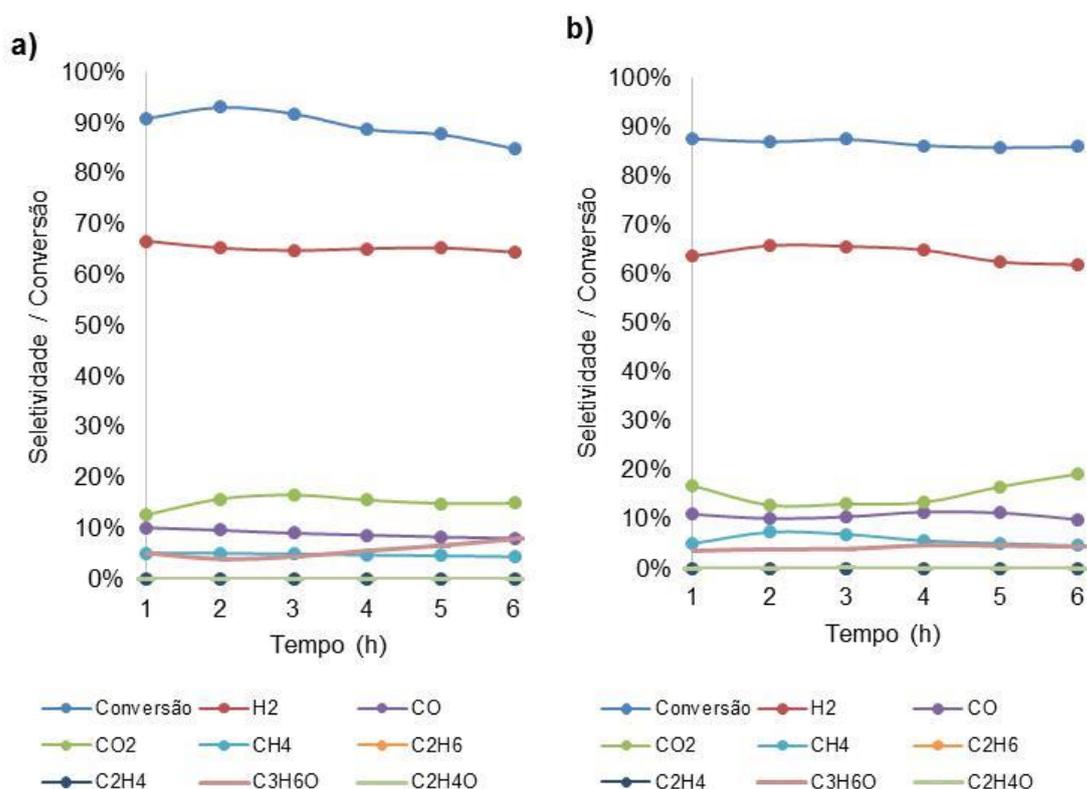


Figura 4-22. Distribuição de produtos em função do tempo para reação com (a) PCNC6 e (b) MCNC10

4.9.3 Comparação entre os catalisadores

A conversão e seletividade média dos produtos em cada teste catalítico está apresentada na Figura 4-23. Os catalisadores com carga de 3,3 g de catalisador tiveram menor conversão que os de 6,5 g, com exceção do catalisador PCNN3, em que mesmo com menor carga, obteve a maior conversão.

A redução da massa de catalisador levou a uma maior variação na distribuição de produtos para os catalisadores de CuNi/CeO_2 , que se deve as reações consecutivas/paralelas que compõem o processo de reforma. Já para os catalisadores de $\text{CuNi/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$, todos obtiveram a distribuição de produtos semelhante. Os testes também demonstraram formação de coque para todos os catalisadores.

O aumento da massa de catalisador permite que os subprodutos formados continuem em contato com a fase ativa e, portanto, conclua a reação, além de que caminhos preferenciais podem ocorrer quando há redução excessiva da massa de catalisador (SCHMAL, 2010). Como o tempo de residência era o mesmo para todos os catalisadores, não era esperada variação grande na conversão, especialmente como ocorreu para os catalisadores pelletizados. Isso pode ter ocorrido devido a efeitos de transferência de massa. Os reatores monolíticos contêm mistura radial muito limitada dentro do canal e nenhuma troca de massa entre os canais individuais com mistura zero resultante sobre o reator, já os de leito fixo possuem mistura radial na seção transversal do reator. Os monólitos possuíam comportamentos semelhantes entre si, o que pode indicar menor influência dos efeitos de transferência de massa.

A queda de pressão no final da reação para os catalisadores PCNC3, PCNC6, MCNC5, MCNC10 foram 0,020 atm, 0,012 atm, 0,009 atm e 0,005 atm, respectivamente. Para os catalisadores PCNN3, PCNN6, MCNN5 e MCNN10 foram 0,032 atm, 0,027 atm, 0,038 atm e 0,018 atm, respectivamente.

Em geral, os monólitos tiveram seletividade de H₂ mais constantes, menor variação da conversão e menor queda de pressão ao longo da reação comparados aos catalisadores pelletizados, tornando-os melhores candidatos para a reação de reforma.

Os catalisadores PCNC6 e MCNC10 ocorreram as maiores conversões e seletividades para o hidrogênio e o catalisador MCNC10 obteve a menor queda de pressão que o torna o melhor catalisador produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol.

Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho de Dancini-pontes *et al.* (2015), principalmente em relação a distribuição de produtos, embora as condições de massa de catalisador e vazão de reagentes sejam distintas. Em seus testes catalíticos realizados com o catalisador CuNi/Nb₂O₅-Na foram produzidos os produtos CO₂, H₂, CH₄, CO e acetaldeído, mas nenhum vestígio de acetona. Os valores obtidos de seletividade dos produtos e conversão foram bem próximos ao do catalisador PCNN3. Já para o catalisador CuNi/CeO₂ foi observada alta seletividade para acetona, H₂ e CO₂, enquanto apenas vestígios de CH₄, CO, acetaldeído e etileno aparecem. Esses valores de seletividade

Resultados e Discussão

foram próximos aos catalisadores MCNC5 e PCNC3, com exceção da seletividade do H₂ que nesses catalisadores foi um pouco menor.

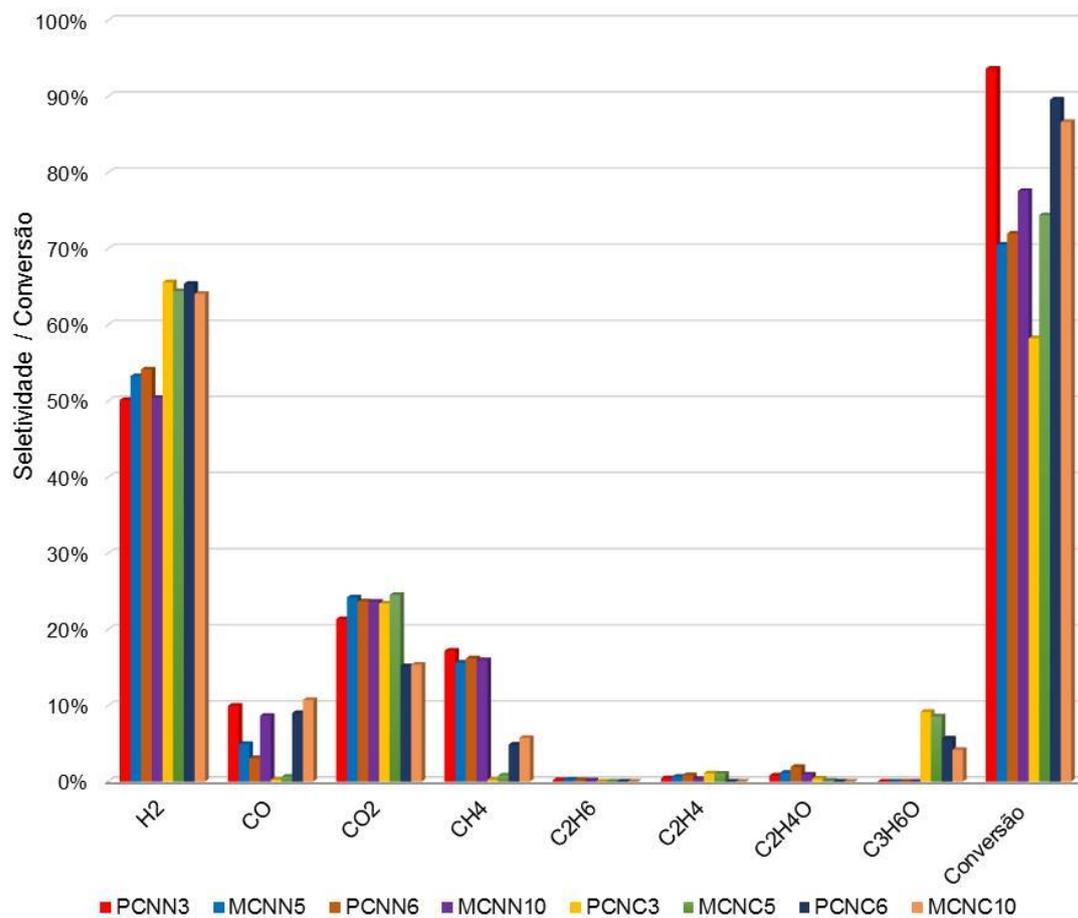


Figura 4-23. Distribuição de produtos para os catalisadores empregados.

5 CONCLUSÃO

Os catalisadores avaliados apresentaram capacidade de produzir hidrogênio, mas com características diferentes determinadas pelo suporte empregado e pela massa de catalisador utilizado. Todos os catalisadores proporcionaram boa conversão, com distribuição de produtos que evidencia a reforma do etanol com vapor d'água como reação principal.

Em relação ao *dip-coating*, o incremento de massa em função da quantidade de mergulhos apresentou um comportamento linear como esperado pela literatura. Verificou-se também que para a suspensão de menor a viscosidade, maior a quantidade de mergulhos necessários para atingir a carga de catalisador aderida ao monólito.

Além disso, a baixa viscosidade das *slurries* resultou em uma camada de catalisador bastante homogênea e com boa aderência, em torno de 80% para todos os catalisadores, que pôde ser observado na análise de microscopia eletrônica de varredura e no teste de aderência.

O catalisadores estruturados e pelletizados correspondentes tiveram comportamentos semelhantes, de acordo com a literatura que sugere que a influência dessa estrutura pouco altera o mecanismo de reforma do etanol.

Os catalisadores de CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ pelletizados e estruturados demonstraram mecanismo que gera etileno, devido a acidez do suporte, e acetaldeído como subprodutos. Já os catalisadores de CuNi/CeO₂ apresentaram mecanismo que incluiu a acetona como intermediário devido ao suporte que influencia na formação desse produto. Esses catalisadores apresentaram menor diversidade de subproduto nos testes catalíticos e maior seletividade de H₂, devido ao mecanismo desse catalisador e por suas características texturais, como sua maior área específica. Grande quantidade de subproduto foi acetona e como esse produto é líquido, sua separação posterior seria de fácil operação, ao contrário dos catalisadores de CuNi/Na₂O/Nb₂O₅ que a maior parte dos produtos são gasosos, que dificultam a operação de separação.

Conclusão

O tempo de residência era o mesmo para todos os catalisadores e os monólitos possuíram comportamentos semelhantes na reação de reforma do etanol quando foi variada a massa de cada catalisador, indicando menor influência dos efeitos de transferência de massa comparados aos catalisadores pelletizados. Os monólitos ainda tiveram seletividade de produtos e conversão mais constantes ao longo da reação e menor queda de pressão comparados aos pellets, tornando-os melhores candidatos para a reação de reforma.

Dentre todos os catalisadores, o catalisador MCNC10 obteve o comportamento mais estável na reação de reforma e a menor queda de pressão, sendo assim, o melhor candidato para a reação de reforma do etanol com vapor d'água.

Portanto, avaliando os resultados obtidos, pode-se considerar que o objetivo principal deste trabalho foi atingido, contribuindo para o desenvolvimento do processo de reforma do etanol utilizando catalisadores estruturados.

REFERÊNCIAS

ALONSO, C. G. et al. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

ALVES DA SILVA, F. et al. Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8111–8119, 2016.

ANDONOVA, S. et al. Applied Catalysis B: Environmental Structure and redox properties of Co promoted Ni / Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 105, n. 3–4, p. 346–360, 2011.

BALZAROTTI, R. et al. Ni/CeO₂-thin ceramic layer depositions on ceramic monoliths for syngas production by Oxy Steam Reforming of biogas. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 40–48, 2016.

BARUAH, R. et al. Oxidative steam reforming of ethanol on rhodium catalyst – I: Spatially resolved steady-state experiments and microkinetic modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 15, p. 10184–10198, 2017.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.

CASANOVAS, A. et al. Catalytic monoliths for ethanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 138, n. 3–4, p. 187–192, 2008.

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, n. 3–4, p. 639–649, 2011.

CHEN, L. C.; LIN, S. D. Effects of the pretreatment of CuNi/SiO₂ on ethanol steam reforming: Influence of bimetal morphology. **Applied Catalysis B:**

Environmental, v. 148–149, p. 509–519, 2014.

CONTRERAS, J. L. et al. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014.

CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A. The Present and the Future of Structured Catalysts: An Overview. In: CYBULSKI, A.; MOULIJN, J. A. (Eds.). . **Structured Catalysts and Reactors**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

DA SILVA, F. A. et al. Kinetics of ethanol steam reforming over Cu–Ni/Nb_xO_y catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, p. 1–18, 2017.

DANCINI-PONTES, I. et al. Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66–74, 2015.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, 2012.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11094–11111, 2014.

DIVINS, N. J. et al. Bio-ethanol steam reforming and autothermal reforming in 3- μ m channels coated with RhPd/CeO₂ for hydrogen generation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 64, p. 31–37, 2013.

EL-SHOBAKY, H. G.; FAHMY, Y. M. Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 3–4, p. 168–177, 2006.

FERNANDES-MACHADO, R. C.; PEGUIN, P. S.; RIZZO-DOMINGUES, C. P. Comparação entre o desempenho de catalisadores Cu/ZnO e Cu/Nb₂O₅ na produção de hidrogênio através da reforma do etanol. **10 Congresso Brasileiro de Catálise**, p. 193-200, 1999.

FIERRO, V. et al. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 75, p. 141–144, 2002.

Referências

FURTADO, A. C. et al. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7189–7196, 2009.

FURTADO, A. C. et al. Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011.

GAUDILLERE, C. et al. YSZ monoliths promoted with Co as catalysts for the production of H₂ by steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 538, p. 165–173, 2017.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Londres: Academic Press, INC, 1982.

GONZÁLEZ-GIL, R. et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al₂O₃ structured catalyst. Pilot-scale study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16786-16796, 2016.

GOYAL, N.; PANT, K. K.; GUPTA, R. Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 2, p. 921–933, 2013.

HAN, S. J. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over dual-templated Ni-Al₂O₃catalyst. **Catalysis Today**, v. 265, p. 103–110, 2016.

HILL, C. G.; ROOT, T. W. Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. 2^a. ed. New Jersey: Wiley, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics 2018. **IEA**, p. 82, 2018a.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Renewables 2018 - Market analysis and forecast from 2018 to 2023. **IEA**, p. 1–5, 2018b.

IVANOVA, S. et al. **Structured Catalysts for Volatile Organic Compound Removal**. Elsevier B.V., 2013.

JIANG, P. et al. Preparation and properties of a gamma-Al₂O₃ washcoat

Referências

deposited on a ceramic honeycomb. **Surface & Coatings Technology**, v. 190, p. 314–320, 2005.

LIN, S. S.-Y.; KIM, D. H.; HA, S. Y. Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1-2, p. 69–77, 2009.

LÓPEZ, E. et al. Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 4418–4428, 2013.

MATTOS, L. V. et al. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 1–17, 2006.

MUROYAMA, H. et al. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1575–1581, 2010.

NAGA, S. M. et al. Fabrication and properties of cordierite / anorthite composites. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6024–6028, 2017.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3238–3247, 2007.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.

NISHIGUCHI, T. et al. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1–2, p. 273–277, 2005.

RANGA RAO, G. et al. Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO₂ support. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 140–147, 2012.

RODRIGUES, C. P.; SCHMAL, M. Nickel-alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10709–10718, 2011.

SANZ, O. et al. Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production. **Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety**, p. 201–224, 2013.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. São Paulo: Springer, 2016.

SHARMA, Y. C. et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2016, p. 89–103, 2017.

SNYTIKOV, P. V et al. Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, p. 16388–16396, 2012.

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

TRYGVE RIIS et al. Hydrogen Production and Storage. R&D Priorities and Gaps. **Hydrogen Implementing Agreement**, v. 13, p. 392–392, 2006.

UNGUREANU, A. et al. Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni–Cu Oxide Nanoparticles Confined within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica.pdf. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3010–3025, 2013.

WAN, Y.; ZHOU, Z.; CHENG, Z. Hydrogen production from steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts: Catalytic performance and kinetic modeling. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 9, p. 1186–1194, 2016.

YE, J. L. et al. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, n. 22, p. 6602–6611, 2008.

YUAN, J. et al. One-step dip-coating of uniform γ -Al₂O₃ layers on cordierite honeycombs and its environmental applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14384–14390, 2016.