

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

**CINÉTICA E MECANISMO DA REAÇÃO DE REFORMA DE
ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA SOBRE CATALISADOR
BIMETÁLICO Cu-Ni/Nb_xO_y**

FERNANDO ALVES DA SILVA

Maringá- PR,
Fevereiro de 2017

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

**CINÉTICA E MECANISMO DA REAÇÃO DE REFORMA DE
ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA SOBRE CATALISADOR
BIMETÁLICO Cu-Ni/Nb_xO_y**

Fernando Alves da Silva

MSc. Engenharia Química, UEM, 2014.

Eng. Químico, UEM, 2013.

Orientadora: Prof.^a Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Coorientador: Prof.^o Dr. Marcos de Souza

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá- PR,
Fevereiro de 2017

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

S586c Silva, Fernando Alves da
Cinética e mecanismo da reação de reforma de etanol com vapor d'água sobre catalisador bimetálico Cu-Ni/Nb_xO_y / Fernando Alves da Silva. -- Maringá, PR, 2017.
145 f. : il. col. figs. tabs

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

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Reação catalítica (Engenharia química). 2. Etanol - Reação de reforma. 3. Hidrogênio - Produção. 4. Catalisadores - Cobre/Níquel - Suportados. 5. Cinética (Engenharia química). 6. Mecanismo. I. Fernandes-Machado, Nádia Regina Camargo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 23.ed. 660.2995

MRP-003553

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

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Fernando Alves da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 02 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado
Orientadora

Prof. Dr. Marcos de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Helton José Alves
Membro

Prof. Dr. Marcio Schwaab
Membro

Prof. Dr. Lucio Cardozo Filho
Membro

Prof^a. Dr^a. Mara Heloísa Neves Olsen Scaliante
Membro

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Vanderlei e Rose. Vocês são a base para a formação do meu indivíduo. Este trabalho é o fruto da dedicação de vocês dois. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Nádia, pelo empenho, dedicação e ensino durante todo o período em que trabalhamos juntos. Com licença à aliteração, “aprendi que a cada dia que aprendemos algo novo, aprendemos na verdade, que temos muito a aprender!” Muito obrigado!

Ao Prof. Marcos pela coorientação, amizade e confiança em meu trabalho.

Ao “paizão” Valmir por todo ensinamento técnico de laboratório, momentos de alegria e confiança. Este trabalho possui ampla dedicação sua. Muito obrigado!

À companheira de laboratório Isabela por todo apoio e carinho.

À amiga e querida Heveline por toda ajuda no desenvolvimento dos modelos cinéticos.

Aos amigos do laboratório em geral, pelas boas horas de trabalho compartilhadas.

Aos amigos externos ao DEQ, Juliana, Nayara, Louizi, Jéssica e José Roberto, que tanto ajudaram no crescimento pessoal.

Fernando e Donizete pela ajuda na manutenção da unidade reacional.

À UFPR-Palotina pelas análises de MEV das amostras.

Em especial, à Hulda, pelo meu fortalecimento e crescimento pessoal.

Ao DEQ e ao PEQ.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Meu sincero Muito Obrigado!

EPÍGRAFE

"Quase morro pelas lágrimas que não derramei", pensou. As lágrimas escorriam pelas maçãs de seu rosto, por sua barba e por seu peito. Como vinham do coração, estavam extremamente quentes, de modo que não tardaram a derreter o que restava de sua armadura.

O cavaleiro preso na armadura.
Robert Fischer.

Cinética e mecanismo da reação de reforma de etanol com vapor d'água sobre catalisador bimetálico Cu-Ni/Nb_xO_y

Autor: Fernando Alves da Silva

Orientadora: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Coorientador: Marcos de Souza

Tese de Doutorado; 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 02 de fevereiro de 2017.

RESUMO

O uso de células a combustível tem sido apontado como uma das tecnologias mais adequadas para a geração de energia devido tanto à sua elevada eficiência quanto à redução na emissão de gases nocivos ao meio ambiente, como NO_x e CO, principalmente quando estes dispositivos operam com hidrogênio. Este combustível da célula pode ser obtido de diversas fontes, como a partir da reforma de etanol com vapor d'água, permitindo gerar energia sem o uso de fontes não-renováveis. Além disso, o uso deste bioálcool como fonte de hidrogênio apresenta um ciclo fechado de carbono, portanto, não contribuindo com o aumento de emissões de CO₂, um dos responsáveis pelo efeito estufa. A escolha do catalisador, bem como das condições reacionais, é diretamente responsável pelo rendimento nos processos de conversão deste álcool a H₂. Neste trabalho, a cinética da reação de reforma de etanol sobre o catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y foi investigada na faixa de 400 °C a 500 °C. Este catalisador demonstra elevada seletividade e rendimento na produção de H₂ e CO₂, além de baixa formação de CH₄, ausência de CO e produtos de desidratação. O catalisador foi sintetizado pelo método de coprecipitação e apresentou diferentes estruturas do óxido de nióbio, além da formação de óxido misto entre pentóxido de nióbio e óxido de cobre, detectados através das análises de DRX e RTP-H₂, o que favoreceu o efeito de interação metal-suporte. Os perfis de ATG/CDE demonstraram elevada estabilidade térmica, enquanto testes de quimissorção seletiva e micrografias de MEV indicaram elevada dispersão da fase ativa. Os testes catalíticos em função do tempo de contato demonstraram que as etapas

que compõem o processo são a desidrogenação a acetaldeído, decomposição a metano e monóxido de carbono e reação de deslocamento gás-água para formação de CO_2 , que permitiram propor um mecanismo para a reação global de reforma de etanol. Os dados cinéticos obtidos em regime diferencial, isentos de efeitos difusionais, permitiram propor expressões de taxa de reação, considerando diferentes etapas como determinantes, que representaram os dados experimentais satisfatoriamente. Os modelos de desidrogenação e decomposição apresentaram melhor correlação, enquanto o modelo de decomposição do intermediário CH não foi adequado. A equação de Lei de Potências também apresentou baixos desvios entre valores de taxa de reação preditos e observados, mas somente para a faixa de composição na qual foi obtida. Os subprodutos e produtos finais foram adicionados na alimentação do sistema e os valores experimentais de taxa de reação para etanol comparados aos valores fornecidos pelos modelos, o que permitiu validar as expressões. A energia de ativação global estimada foi de 373 kJ/mol. Os modelos cinéticos foram adequados para representar o processo de reforma de etanol com vapor d'água para a produção de hidrogênio no sistema reacional utilizado.

Kinetic and mechanism of ethanol steam reforming over Cu-Ni/Nb_xO_y bimetallic catalyst

Author: Fernando Alves da Silva

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Supervisor: Marcos de Souza

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented on February 2nd, 2017.

ABSTRACT

The use of fuel cells has been pointed out as one of the best technologies for energy generation since they present high efficiency and low emission of harmful gases to the environment, like NO_x and CO, principally when these devices work with hydrogen. This fuel can be acquired from many sources, as ethanol steam reforming, which generates energy without using non-renewable sources. In addition, the use of this bioalcohol as a source of hydrogen has a closed carbon cycle, not contributing to CO₂ emissions increase, one of those responsible for the greenhouse effect. The choice of the catalyst, as well as reaction conditions, directly affects the process of ethanol-to-hydrogen conversion. Therefore, kinetics of the ethanol steam reforming reaction on the Cu-Ni/Nb_xO_y catalyst was investigated since 400 °C to 500 °C range. This catalyst shows a good selective and yield for production of H₂ and CO₂, besides low formation of CH₄, no CO and dehydration products. The catalyst was synthesized by coprecipitation method which presented different niobium pentoxide structures and mixed oxide between niobium pentoxide and copper oxide, detected through the XRD and TPR-H₂ analyses. It was observed that the metal-support interaction was favored. TGA/DSC profiles demonstrated high thermal stability, while selective chemisorption and SEM images indicated high dispersion of the active phase. The catalytic tests as a function of the contact time demonstrated that the steps that comprise the global process are dehydrogenation to acetaldehyde, decomposition to methane and carbon monoxide and water-gas shift reaction for production of CO₂, which allowed proposing a mechanism for the ethanol reforming reaction. The kinetic data

obtained in differential conditions, without diffusional effects, led to different rate expressions considering several determining steps, and the experimental data were satisfactorily fitted. The dehydrogenation and decomposition models presented the best correlation, while the CH intermediary decomposition model was not so good. The Power Law equation also presented low deviations between predicted and observed data, but it is restricted to the range of composition in which it was fitted. By-products and products were added to the feed flow system and the experimental reaction rates were compared to the models, which allowed the validation of the expressions. It was estimated the global activation energy, 373 kJ/mol. The kinetic models were suitable to represent the ethanol steam reforming for hydrogen production in the reaction system used.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Células a combustível	3
2.2 Bioetanol.....	5
2.3 Etanol e produção de hidrogênio	6
2.4 Cinética de reações heterogêneas.....	7
2.4.1 Mecanismo de reação e modelos cinéticos	7
2.4.2 Modelo de Lei de Potências	8
2.5 Obtenção de dados cinéticos em reator diferencial para ajuste de modelos	9
CAPÍTULO III	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 A Tecnologia do Hidrogênio	11
3.2 Produção de Hidrogênio	12
3.3 Reforma de etanol e produção de hidrogênio	17
3.4 Catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água	21
3.4.1 Suporte	23
3.4.2 Fase ativa.....	28
3.4.3 Método de preparo	34
3.5 Cinética e Mecanismo de reação de reforma de etanol com vapor d'água.....	38
CAPÍTULO IV	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Preparação do Catalisador	51
4.2 Caracterização.....	52
4.2.1 Análise Termogravimétrica.....	52
4.2.2 Composição química total	52
4.2.3 Análise textural por adsorção-dessorção de N ₂	52
4.2.4 Análise estrutural.....	53
4.2.5 Redução à temperatura programada (RTP).....	53
4.2.6 Dessorção à temperatura programada (DTP-NH ₃ e DTP-CO ₂).....	54

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX)	54
4.2.8 Área metálica - Decomposição quimissortiva de N ₂ O e Quimissorção de H ₂	55
4.3 Testes Catalíticos	56
4.3.1 Descrição da Unidade Reacional.....	56
4.3.2 Reator diferencial e Efeito do tempo de contato	57
4.3.3 Reator integral	58
4.4 Ajuste de parâmetros cinéticos	59
4.4.1 Análise dos modelos cinéticos com adição de C ₂ H ₄ O, CH ₄ , CO, H ₂ e CO ₂ ..	59
CAPÍTULO V	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 CARACTERIZAÇÃO	60
5.1.1 Análise Termogravimétrica.....	60
5.1.2 Teor metálico por absorção atômica	61
5.1.3 Análise textural por adsorção-dessorção de N ₂	61
5.1.4 Análise estrutural.....	64
5.1.5 Redução à temperatura programada.....	70
5.1.6 Dessorção à temperatura programada (DTP-NH ₃ E DTP-CO ₂)	72
5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX)	73
5.1.8 Área metálica - Decomposição quimissortiva de N ₂ O e Quimissorção de H ₂	77
5.2 TESTES CATALÍTICOS	79
5.2.1 Reator diferencial e mecanismo de reação	79
5.2.2 Modelos cinéticos e ajuste de parâmetros	95
5.2.2.1 Lei de Potências.....	97
5.2.2.2 Modelo mecanístico obtido para desidrogenação como etapa determinante	99
5.2.2.3 Modelo mecanístico obtido para decomposição do acetaldeído como etapa determinante.....	103
5.2.2.4 Oxidação do intermediário reativo CH como determinante na expressão da velocidade de reação.....	108
5.2.3 Análise dos modelos cinéticos	114
5.2.3.1 Efeito da adição dos subprodutos C ₂ H ₄ O, CH ₄ e CO.....	115
5.2.3.2 Efeito da adição dos produtos de reação CO ₂ e H ₂	120

5.2.4 Estimativa da energia de ativação	123
CAPÍTULO VI	129
6 CONCLUSÕES	129
REFERÊNCIAS	131
APÊNCICE A	140
APÊNCICE B	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de célula combustível a hidrogênio. (Fonte: FERNANDES et al., 2012).....	3
Figura 2 – Processos de obtenção e uso de hidrogênio no Brasil (Fonte: PIRES, 2010).	14
Figura 3 – Mecanismo de abstração de hidrogênio de etanol em superfícies de Cu, Ni e CuNi. (Fonte: KUMAR et al., 2016).....	40
Figura 4 – Estudo teórico do mecanismo de adsorção de etanol em cobalto. (Fonte: MA et al., 2012).....	41
Figura 5 – Esquema da unidade reacional	57
Figura 6 – Perfil de ATG/DSC para catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	60
Figura 7 – Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para catalisador e suporte.....	62
Figura 8 – Distribuição de tamanho de poros segundo modelo DA.....	63
Figura 9 – Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH.	64
Figura 10 – Difratoograma de raios X das amostras HY-340, Nb ₂ O ₅ e Nb _x O _y	65
Figura 11 – Difratoograma de CuO, NiO, Cu e Ni com redução in situ.	66
Figura 12 – Difratoograma do catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y oxidado. ▶ : NiO; ▲ : CuNb ₂ O ₆ ; ▼ : CuNbO ₃ ; ✕ : Nb ₂ O ₅ ; 0 : NbO ₂	67
Figura 13 - Difratoograma de raios X para catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y após redução in situ. ● : Cu; * : Ni; ▲ : CuNb ₂ O ₆ ; ▼ : CuNbO ₃ ; ✕ : Nb ₂ O ₅ ; 0 NbO ₂	69
Figura 14 – RTP do catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	71
Figura 15 – Perfis de DTP-NH ₃ e DTP-CO ₂ para catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	73
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura para Cu-Ni/Nb _x O _y	74
Figura 17 – Mapeamento isolado de cobre, níquel e nióbio obtido por MEV/EDX em catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	75
Figura 18 – Mapeamento múltiplo de Cu, Ni e Nb a partir de MEV/EDX sobre superfície do catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	76
Figura 19 – MEV e localização do EDX para superfície de catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y ..	77
Figura 20 – Conversão em função da vazão total: 10 mg de catalisador, 450 °C, H ₂ O:C ₂ H ₅ OH:N ₂ = 3:1:4.....	79
Figura 21 – Conversão em função do tempo de contato W/F _{A0} : 10 mg de catalisador, 450 °C, H ₂ O:C ₂ H ₅ OH:N ₂ = 3:1:4.....	80

Figura 22 – Fração molar média de produtos como função do tempo de contato. 10 mg de catalisador, 450 °C, H ₂ O:C ₂ H ₅ OH:N ₂ = 3:1:4. Valores de W/F _{A0} na legenda em unidades de g.min.mol ⁻¹	81
Figura 23 – Mecanismo da reação de reforma de etanol com vapor d'água.	85
Figura 24 – Análise de difusão externa: taxa de reação de etanol em função da massa de catalisador.....	88
Figura 25 – Análise de difusão intrapartícula: taxa de reação ou consumo de etanol em função do diâmetro médio de partículas.....	89
Figura 26 – Taxa de reação de etanol inicial para diferentes pressões parciais de C ₂ H ₅ OH na alimentação.....	91
Figura 27 – Vazão molar média de produtos para diferentes pressões parciais de C ₂ H ₅ OH na alimentação.....	92
Figura 28 – Taxa de reação para o etanol em diferentes pressões parciais de H ₂ O na alimentação.....	93
Figura 29 – Taxa de reação de etanol em função da razão molar inicial H ₂ O:C ₂ H ₅ OH. 94	
Figura 30 – Vazão molar média de produtos para diferentes pressões parciais de H ₂ O. 95	
Figura 31 – Dados de taxa de reação para etanol experimental versus predito pelo modelo de Lei de Potências.....	99
Figura 32 – Dados experimentais e teóricos de taxa de reação considerando o modelo de desidrogenação na etapa determinante.	103
Figura 33– Dados de taxa de reação de etanol experimental versus predito pelo modelo de decomposição.	108
Figura 34 – Dados experimentais e preditos de taxa de reação de etanol para o modelo cinético de oxidação de intermediário reativo CH.	114
Figura 35 – Taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de C ₂ H ₄ O na alimentação.....	116
Figura 36 – Vazão molar de produtos em função da pressão parcial de C ₂ H ₄ O na alimentação.....	117
Figura 37 – Taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de (a) CH ₄ e (b) CO.	118
Figura 38 – Vazão molar líquida de produtos nos testes catalíticos com diferentes composições de (a) CH ₄ e (b) CO na alimentação.	120
Figura 39 – Variação da taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de (a) CO ₂ e (b) H ₂	122

Figura 40 – Vazão molar de produtos com diferentes composições iniciais de (a) CO ₂ e (b) H ₂	123
Figura 41 – Gráfico de Arrhenius para estimativa da energia de ativação.	126

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Quantificação metálica obtida por espectrofotometria de absorção atômica	61
Tabela 2 – Propriedades texturais do suporte e catalisador.....	63
Tabela 3 – Parâmetros de rede das estruturas cristalinas de NbO ₂ , NiO, CuNbO ₃ e CuNb ₂ O ₆	68
Tabela 4 – Parâmetros estruturais da fase ativa reduzida do catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y .	69
Tabela 5 – Fração metálica reduzida por RTP-H ₂	71
Tabela 6 – Análise quantitativa da acidez do catalisador Cu-Ni/Nb _x O _y	72
Tabela 7 – Análise quantitativa elementar por EDX*	76
Tabela 8 – Área metálica, dispersão e tamanho médio de partículas obtidos por quimissorção.....	78
Tabela 9 – Condições experimentais utilizadas no estudo de resistência à difusão externa	87
Tabela 10 – Condições reacionais utilizadas para levantamento dos dados cinéticos ...	90
Tabela 11– Dados de concentração e taxa de reação de etanol utilizados para ajuste dos modelos cinéticos	96
Tabela 12– Parâmetros cinéticos do modelo de Lei de Potências.....	97
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos do modelo mecanístico de desidrogenação.	102
Tabela 14 – Parâmetros do modelo cinético de decomposição de acetaldeído como etapa determinante.....	107
Tabela 15 – Parâmetros cinéticos finais do modelo de oxidação de intermediário reativo CH como etapa determinante na velocidade de reação.....	113
Tabela 16 – Composição inicial experimental em reações com adição de acetaldeído	115
Tabela 17– Composição experimental inicial* nos testes catalíticos com adição de CH ₄ e CO.....	117
Tabela 18 – Composição inicial* dos testes catalíticos com adição de CO ₂ e H ₂	121
Tabela 19 – Condições experimentais para estimativa da energia de ativação.	125
Tabela 20 – Conversões e velocidades específicas de reação em função da temperatura.	126
Tabela 21 – Dados de Energia de ativação da reação de reforma de etanol com vapor d'água.....	127
Tabela 22 – Balanço material por elemento para reator diferencial.....	144
Tabela 23 – Balanço material de testes catalíticos com reator integral.....	145

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ATG	Análise termogravimétrica
BET	Brauner, Emmet e Teller
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CDE	Calorimetria diferencial exploratória
DA	Dubinin-Astakhov
DCT	Detector de condutividade térmica
DFT	<i>Density function Theory</i>
DRX	Difratometria de raios X
DTP	Dessorção termoprogramada
EDC	Decomposição de intermediário acetaldeído
EDH	Desidrogenação de etanol
EDX	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
GHSV	Velocidade especial horária mássica
HY-340	Ácido nióbico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Nb _x O _y	Óxido misto de nióbio, NbO ₂ e Nb ₂ O ₅
OIR	Oxidação de intermediário reativo CH
OP	Oxidação parcial
OTP	Oxidação termoprogramada
PEM	<i>Proton exchange membrane</i>
RAT	Reforma autotérmica
RDS	<i>Rate determining step</i>
REV	Reforma de etanol com vapor d'água
RTP	Redução termoprogramada
RXD	<i>X ray diffractogram</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
TPR	<i>Temperature programmed reduction</i>
TGA	<i>Thermogravimetric analyses</i>
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>

a_m	Átomos por área
C_T	Concentração de sítios totais
D	Dispersão
d_p	Tamanho de cristalito
E_A	Energia de ativação
F_{A0}	Vazão molar inicial de etanol
K	Fator de forma; 0,9
k	Velocidade específica de reação
$P_{C_2H_5OH}^v$	Pressão de vapor de etanol
$P_{H_2O}^v$	Pressão de vapor de água
r_{ai}	Reação elementar de adsorção
r_{di}	Reação elementar de dessorção
r_{si}	Reação superficial
S_i	Seletividade
v_m	Átomos por volume
X	Conversão
y	Fração molar
W/F_{A0}	Tempo de contato
λ	Comprimento de onda, 1,54 Å
β	Media geométrica entre a largura à meia altura do pico e alargamento do equipamento
2θ	Ângulo de Bragg
[*]	Concentração de sítios ativos não ocupados
θ_i	Razão molar

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Fontes de energias renováveis e de baixa emissão de poluentes são o grande desafio da sociedade moderna na substituição da atual matriz energética. Baseada essencialmente no petróleo, todos os consumidores diretos e indiretos de energia viam-se presos às ofertas de mercado mais lucrativas, e pouco se preocupavam com os impactos causados ao meio ambiente. Ultimamente, o foco deste segmento tem se alterado e dado maior atenção às questões ambientais, visando menores emissões de gases do efeito estufa e a sua desvinculação de fontes não renováveis de energia.

A utilização de células a combustíveis que operam com hidrogênio responde às questões acima citadas de forma clara e objetiva, pois, além de não emitirem poluentes, o combustível pode ser obtido de fontes renováveis (como a gaseificação de resíduos orgânicos ou madeira, eletrólise da água, entre tantos outros). Um potencial gerador de hidrogênio, de baixo impacto, barato e com infraestrutura de distribuição já estabelecida no cenário nacional é o etanol, também chamado de bioetanol por ser obtido a partir da fermentação de biomassa. Assim, processos de obtenção de hidrogênio a partir deste álcool podem ser eficientemente empregados em conjunto com células a combustível, gerando energia elétrica a partir de energia química.

A obtenção de hidrogênio a partir do etanol pode ocorrer por diversas formas, entre elas, pela reforma catalítica com vapor d'água, na qual são obtidos H_2 e CO_2 como principais produtos. A utilização de catalisadores ativos e seletivos, bem como a compreensão dos mecanismos envolvidos na reação, é o que garante aos processos elevada eficiência e permite que outros catalisadores sejam projetados, buscando sempre aprimorar as condições reacionais de processos já conhecidos.

Nesse contexto, a cinética e mecanismo da reação de reforma de etanol com vapor d'água do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y foi objeto de estudo deste trabalho. O catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y foi sintetizado e caracterizado por: análise termogravimétrica, composição elementar, morfologia e estrutura, sendo correlacionados com os dados de testes catalíticos realizados, o que possibilitou propor uma rota reacional, e também um mecanismo. Modelos cinéticos derivados a partir destas considerações permitiram estimar parâmetros cinéticos de tal forma a representar os resultados experimentais. Além disso, a comparação destes modelos com testes catalíticos contendo os intermediários

estáveis da reação possibilitou uma análise mais concisa das expressões. Os efeitos térmicos na velocidade da reação também foram considerados, e desta maneira, um conjunto de dados foram obtidos para uso das expressões da velocidade de reação. Estes modelos cinéticos podem ser úteis para projetar e otimizar unidades de produção de hidrogênio a partir da reação de reforma de etanol com vapor d'água, e, portanto, contribuir para a produção de energia de forma limpa e renovável.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Células a combustível

Célula a combustível é um dispositivo utilizado para converter diretamente energia química em energia elétrica, por isso são também chamadas de pilhas. Sua fonte de energia é geralmente o hidrogênio, que pode ser armazenado em tanques e injetado na célula. A geração de eletricidade na célula a combustível ocorre sempre que há fluxo de entrada de hidrogênio e oxigênio na célula. Desta forma, sua capacidade de produção não é restrita a armazenamento interno de energia. Este fator a difere das pilhas convencionais que, em curto período, têm sua capacidade de fornecimento elétrico esgotada (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

O esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM (*proton exchange membrane*, membrana de intercâmbio de prótons) é apresentado na Figura 1.

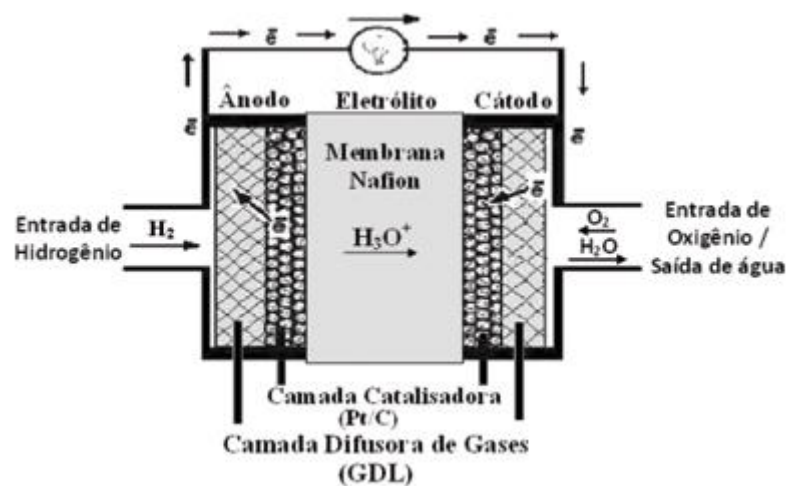


Figura 1 – Esquema de célula combustível a hidrogênio (Fonte: FERNANDES et al., 2012).

A estrutura típica de uma célula a combustível consiste em um eletrólito (material não condutor de elétrons que permite a passagem de íons positivos ou íons negativos) em contato com dois eletrodos (ânodo e cátodo). É comum também o uso de

catalisadores nos eletrodos, que podem ser de platina ou níquel, para facilitar as reações químicas de redução e oxidação.

Para geração da energia elétrica, o combustível H_2 é fornecido para a célula no ânodo (eletrodo negativo) e o combustível oxidante O_2 é fornecido no cátodo (eletrodo positivo). No ânodo, o hidrogênio gasoso é dissociado, liberando elétrons para o circuito externo. A reação eletroquímica ocorre então nos eletrodos, produzindo corrente elétrica. Com a liberação dos elétrons, são formados os íons H^+ que migram através do eletrólito para o cátodo, onde reagem com o oxigênio fornecido e com os elétrons provenientes do circuito externo, formando água.

Importante observar que em algumas células a combustível pode ocorrer o inverso: o oxigênio é o íon que atravessa a membrana (como na célula a combustível de óxido sólido, do inglês *solid oxide fuel cell*, por exemplo) ou pode ocorrer também de outros gases serem o íon condutor. A reação química ocorrida durante o processo descrito está apresentada nas Equações 1 e 2 (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).



O sistema de operação de células a combustível, seja com hidrogênio, metano, gás natural ou álcoois, como metanol e etanol, permite a geração de potência na ordem de watts. Mesmo para quilowatts, células a combustível ainda são mais eficientes que os motores de combustão interna, e ainda apresentam a possibilidade de cogeração de calor em sistemas de pequeno porte, além de serem praticamente isentas de ruídos sonoros.

Quando outros materiais são utilizados, a reforma é chamada direta. Neste tipo de célula, o combustível, geralmente o metanol, é injetado diretamente no ânodo da célula, sendo eletro-oxidado a CO_2 no ânodo, por meio da reação representada pela Equação 3:



No cátodo, o oxigênio (usualmente do ar) é reduzido, formando água (Equação 4):



Etanol direto também pode ser utilizado, porém com menor eficiência devido ao gasto energético na ruptura da ligação C-C na molécula; esta é uma condição primária para que este álcool seja utilizado em células a combustível, o que exige maior temperatura de operação, além de catalisadores específicos nesta reação. A reação deste álcool na célula é mais lenta e também incompleta, levando à formação de acetaldeído e ácido acético como produtos no lugar da oxidação completa, que gera dióxido de carbono (ANTOLINI, 2007).

2.2 Bioetanol

O etanol é uma das principais fontes de energia renovável e não poluente disponível no Brasil. Além disso, quando utilizado nas células a combustível, possibilita uma eficiência energética maior que a atualmente utilizada, com a vantagem de praticamente nenhuma emissão de poluentes.

Segundo Pires (2010), o Brasil domina mundialmente a tecnologia e infraestrutura de produção, transporte e distribuição do etanol a partir da cana-de-açúcar. A experiência acumulada na produção e uso do álcool, em todo o país, vem desde a década de 80, quando se utilizava o álcool anidro misturado à gasolina. Em 1975, dois anos após o choque do petróleo devido ao embargo árabe, o Brasil apostou no álcool combustível. Foi criado o Programa Nacional do Álcool como alternativa para diminuir sua vulnerabilidade energética e obter economia, diminuindo as importações de petróleo. O programa buscou diversificar a indústria açucareira, com grandes investimentos públicos e privados, apoiados pelo Banco Mundial, possibilitando a ampliação da área plantada com cana-de-açúcar e a implantação de destilarias de álcool.

Quando o etanol substitui o petróleo, os benefícios ambientais incluem menores emissões de CO₂ e de gases tóxicos como CO e NO_x. Além disso, ao contrário de outros combustíveis oxigenados, o etanol é menos nocivo ao meio ambiente no caso de ocorrerem derramamentos ou vazamentos.

Em células a combustível, o etanol pode gerar, além de energia, importantes contribuições ambientais, abrindo novos mercados com a geração distribuída e com aplicações avançadas em sistemas de transporte. Por este motivo, a indústria do etanol está começando a ter um papel mais importante nos mercados futuros (PIRES, 2010).

2.3 Etanol e produção de hidrogênio

A reforma de etanol com vapor d'água (REV) é uma reação endotérmica que ocorre a temperaturas entre 400 °C e 800 °C. A REV produz seis moléculas de H₂ por molécula de etanol convertido, portanto, a eficiência global da reação é mais elevada do que a obtida por processos de oxidação parcial (OP), por exemplo. Por outro lado, a OP ocorre entre 700 °C e 1000 °C; é uma reação exotérmica, e possui vantagens, pois permite trabalhar com reatores adiabáticos, sem a necessidade de fornecimento de calor externo. A obtenção de hidrogênio a partir de bioetanol por OP é uma opção que tem sido pouco investigada, porque envolveria a separação da água incluída no bioetanol, o que significaria um elevado custo energético (CHICA, 2013).

Uma terceira opção combina as vantagens de ambas as abordagens, REV e OP e inclui a reação simultânea de etanol com vapor de água e com oxigênio num processo de reforma oxidativa com vapor d'água (ou reforma autotérmica, RAT). Assim, a entrada de calor externo não é necessária, uma vez que é gerado a partir da oxidação do etanol devido à introdução de pequenas quantidades de oxigênio.

A REV (Equação 5) tem sido utilizada em sistemas catalíticos para produção de hidrogênio, que atende tanto à necessidade energética quanto ambiental. A disponibilidade e facilidade de obtenção deste álcool, aliadas à redução de CO₂ atmosférico durante o crescimento de biomassa da qual provém a maior parte do etanol, fazem deste combustível um forte candidato em substituição ao metanol, principal recurso utilizado na obtenção de gás de síntese industrialmente.



Apesar das vantagens, muitos subprodutos, oriundos de diferentes rotas reacionais, podem surgir no processo de reforma a vapor de etanol. Portanto, o desenvolvimento de um catalisador adequado e de baixo custo é essencial para a

utilização deste álcool como fonte alternativa de produção de hidrogênio no futuro. Nesse sentido, o maior desafio do processo de REV é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que sejam ativos e seletivos para esta reação, uma vez que a tecnologia de reforma já é consolidada.

2.4 Cinética de reações heterogêneas

2.4.1 Mecanismo de reação e modelos cinéticos

A cinética de uma reação, baseada no mecanismo, baseia-se num exame das reações catalíticas em termos de reações químicas elementares do mecanismo da reação que ocorre na superfície de um catalisador, e as relações entre si e com a superfície durante o ciclo catalítico. Portanto, consideram-se as informações a respeito dos fenômenos superficiais de diversas fontes experimentais e teóricas para criar uma descrição coerente de como o catalisador, o ciclo catalítico, e as condições reacionais podem ser formulados para alcançar elevado rendimento dos produtos desejados (DUMESIC et al, 1993).

Mecanismo de reação é uma sequência de reações químicas, elementares, que descrevem o processo reacional global de uma dada reação. Diferentes mecanismos podem levar a mesma expressão aparente da taxa de reação. Estes devem envolver todos os reagentes e produtos, e geralmente contêm uma variedade de intermediários da reação que são formados e consumidos na superfície do catalisador. Em superfícies catalíticas, as concentrações das espécies químicas podem ser maiores do que em fase gasosa, e mais etapas moleculares se tornam importantes. Mesmo nesses casos, molecularidades superiores a três são consideradas irreais.

A formulação de mecanismos reacionais em termos de processos moleculares que ocorrem na superfície do catalisador deve ser balanceada com a necessidade de se expressar o mecanismo em termos de parâmetros cinéticos que sejam acessíveis de se estimar ou serem preditos teoricamente. Este compromisso entre detalhes do mecanismo e estimativa de parâmetros cinéticos é de total importância na análise microcinética para desenvolvimento de reações catalíticas e com isso, obter uma expressão da taxa de reação que seja coerente com os dados e cujos parâmetros estimados representem o sistema reacional como um todo, e não somente a faixa de composição e temperatura analisadas.

Nesse sentido, a partir de um dado mecanismo de reação, expressões de velocidade podem ser obtidas e ajustadas aos dados experimentais (obtidos de forma integral ou diferencial). É importante destacar que nessas equações, os parâmetros possuem relação direta com o fenômeno superficial que ocorre, de forma que o mecanismo é, portanto, considerado no cálculo da velocidade da reação.

Essa análise das reações catalíticas é geralmente difícil devido à diversidade da natureza dos dados experimentais obtidos e da ampla variedade de técnicas experimentais que são geralmente empregadas em tais estudos.

Para Dumesic et al. (1993), o caminho na análise de microcinética inicia-se na formulação de etapas elementares de reações químicas que representam a essência da química superficial envolvida na reação catalítica. Mecanismos rigorosos têm sido explorados apenas para reações simples. Estas análises devem ser consideradas como uma ferramenta que pode ser continuamente revisada assim que novos dados experimentais são disponibilizados. A partir do mecanismo elucidado, baseado em diferentes teorias (Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são geralmente aplicadas em reações heterogêneas), as expressões da velocidade de reação são obtidas considerando que uma das etapas que compõem o mecanismo é determinante na velocidade.

A análise dos dados de microcinética busca, portanto, ajustar um modelo teórico a dados cinéticos de reação em estado estacionário diretamente, não sendo necessária a manipulação do modelo para ajuste a reatores integrais. Outro campo importante na análise com microcinética é o uso de parâmetros químicos e físicos que podem ser medidos independentemente. Ao usar parâmetros cinéticos que possuam um significado, procura-se descrever o conhecimento da reação química. Assim, podem-se conduzir experimentos com o mecanismo reacional que extrapole o conhecimento sobre as faixas de operação conhecidas (DUMESIC et al., 1993).

2.4.2 Modelo de Lei de Potências

Tradicionalmente, o modelo de lei de potências é usado como uma aproximação à cinética das reações químicas. Nessa expressão de taxa, a constante aparente engloba a dependência do processo em relação à temperatura, e a dependência da taxa com a concentração é descrita por potências na concentração dos reagentes e produtos que aparecem ao longo do processo. Este simples modelo de expressão de taxa de reação pode ser válido em uma ampla faixa de condições para certas reações simples,

ou então é uma aproximação limitada para reações mais complexas. Neste último caso, as ordens de reação e energia de ativação aparente são funções das condições reacionais, e não intrínsecas à reação; isto é, o modelo de lei de potências é válido em uma faixa restrita de temperatura e concentração. Geralmente, qualquer expressão da taxa pode ser reduzida a uma lei de potência em uma dada faixa de condições operacionais, e, portanto, a expressão simplificada pode ser conveniente para o projeto de reatores, pelo menos como uma primeira aproximação.

Para a engenharia química, a lei de potências para reações em fase gasosa, não catalítica, é uma excelente aproximação. Entretanto, ela nem sempre é válida para uma ampla variedade de reações catalíticas. Como exemplo de situações onde o uso da lei de potências é indevido, pode-se citar: muitas reações catalíticas apresentam saturação ou efeitos de inibição, onde a taxa se torna nula ou negativa quando a concentração de uma espécie particular aumenta. Mais apropriadas para reações catalíticas heterogêneas, portanto, são as chamadas expressões de taxa seguindo mecanismo Hougen-Watson ou Langmuir-Hinshelwood. A utilidade dos modelos de lei de potências em catálise heterogênea explica-se porque essas expressões são úteis para ajustar os dados cinéticos de muitos processos. Entretanto, as expressões de taxa aparente não são necessariamente úteis para o desenvolvimento de novos processos catalíticos, a menos que sejam baseados em formulações cujos termos de parâmetros cinéticos possuam significados físicos.

Em resumo, a análise microcinética descreve, em termos de química superficial, as tendências observadas em todos os dados experimentais obtidos para um sistema catalítico, e os resultados ajudam a melhorar os processos no sentido de se propor novas rotas e síntese de catalisadores (DUMESIC et al., 1993).

2.5 Obtenção de dados cinéticos em reator diferencial para ajuste de modelos

Antes que a cinética de qualquer reação possa ser determinada, os dados experimentais devem ser obtidos, expressos e interpretados cuidadosamente para que a equação da velocidade e o mecanismo possam ser estabelecidos para a reação.

Um reator diferencial é normalmente usado para determinar a velocidade de reação em função da concentração ou da pressão parcial. Esse reator consiste em um tubo contendo uma quantidade muito pequena de catalisador na forma de

lâmina fina ou disco. O critério que permite classificar um reator como sendo diferencial é que a conversão dos reagentes ao longo do leito seja extremamente pequena, assim como a variação de temperatura e concentração dos reagentes. Em consequência, a concentração do reagente ao longo do reator, é essencialmente constante e aproximadamente igual à sua concentração de entrada. Isto é, o reator é considerado sem gradientes, e a velocidade de reação é considerada uniforme no interior do leito. Devido à baixa conversão, o calor liberado por unidade de volume é muito pequeno (ou pode tornar-se pequeno pela diluição do leito com sólidos inertes), de modo que o reator pode ser considerado operando em condições essencialmente isotérmicas (FOGLER, 2013).

A vazão volumétrica através do leito catalítico é monitorada, assim como as concentrações de entrada e saída. Desse modo, se a massa de catalisador, ΔW , é conhecida, a velocidade de reação por unidade de massa de catalisador, $-r'_A$, pode ser calculada. O balanço molar em estado estacionário para o reagente A, explicitando o termo de taxa de reação, fornece a Equação 6, onde o subscrito “A0” refere-se à condição de entrada e o subscrito “Ae” refere-se à saída do reator.

$$-r'_A = \frac{F_{A0} - F_{Ae}}{\Delta W} \quad (6)$$

A equação do balanço molar pode também ser escrita em termos de conversão, como apresentado na Equação 7.

$$-r'_A = \frac{F_{A0} X}{\Delta W} \quad (7)$$

Desta forma, os dados diferenciais ou dados de velocidade são tomados de experimentos onde a velocidade da reação, $-r'_A$, pode ser calculada diretamente na saída do reator a da relação de $F_{A0} X / \Delta W$, condição que pode ser empregada devido à baixa conversão apresentada pelo reator diferencial.

CAPÍTULO III

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Tecnologia do Hidrogênio

Atualmente, pode-se observar um crescimento no número de especialistas que relacionam o aumento da emissão de gases do efeito estufa, como por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4), ao aumento da temperatura média anual da biosfera do planeta, fenômeno conhecido como aquecimento global. Esse fator, associado à redução das reservas de fontes fósseis de energia, ao aumento do preço do petróleo e da demanda energética mundial, principalmente nos países em desenvolvimento como Brasil, Índia e China, tem incentivado a utilização de fontes renováveis de energia.

O elevado potencial de fontes renováveis no mundo evidencia a oportunidade de se utilizar aquelas com menores impactos ambientais, em particular no Brasil, onde os potenciais hidráulico, solar e eólico são elevados e o etanol da cana-de-açúcar é produzido a preços competitivos (PIRES et al., 2010).

Neste mesmo sentido, a aplicação das tecnologias de hidrogênio é considerada por muitos especialistas como uma alternativa à utilização dos atuais combustíveis fósseis nos transportes, já que se apresenta como uma opção de baixíssimos impactos ambientais locais. Entretanto, o hidrogênio não é encontrado na natureza na forma livre, devendo ser produzido por algum processo, uma vez que ele se encontra normalmente ligado a algum outro elemento ou composto químico. Assim, a obtenção de hidrogênio a partir de diferentes fontes e processos, assegurada sua viabilidade energética e econômica, é necessária para sua aplicação industrial ou energética (KHILA et al., 2013).

A utilização de hidrogênio como vetor energético produzido a partir de biomassas e biocombustíveis (como o etanol) ou utilizando a energia elétrica produzida a partir de fontes renováveis (hidráulica, eólica, e solar fotovoltaica), transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio em energia elétrica. Esta característica do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de

diversos insumos e processos, coloca-o como um elemento de integração entre diversas tecnologias (PIRES, 2010).

Com relação à utilização energética de hidrogênio, esta pode ocorrer em diversos sistemas e tecnologias. Há atualmente grande interesse nas aplicações veiculares e na geração distribuída de eletricidade. A tecnologia de células a combustível para uso veicular apresenta destacada vantagem, alcançada pelo conjunto célula a combustível e motor elétrico e, sobretudo, emissões locais praticamente nulas. O acordo alcançado na “21st Conference of Parties (COP21)”, no ano de 2015 em Paris, além de revelar-se como um dos marcos históricos para inverter as atuais tendências não-sustentáveis do sistema energético global, reforça o uso de H₂ como vetor energético.

Segundo Pires (2010), mesmo antes da perspectiva comercial de aplicação energética do hidrogênio em células a combustível, já são produzidos mundialmente cerca de 40 milhões de toneladas do gás hidrogênio por ano, número que tende a dobrar a cada década. Os maiores responsáveis por este crescimento são as refinarias de petróleo, que utilizam hidrogênio para modificar frações de petróleo a partir do hidrocraqueamento, visando também purificar frações pesadas pela redirada de enxofre e nitrogênio, a utilização de hidrogênio na fabricação de fertilizantes, na indústria alimentícia e no processo de fabricação de semicondutores, dentre outras, sendo que 95% deste hidrogênio é produzido a partir de fontes fósseis.

A economia do hidrogênio também é uma solução para a questão de segurança energética causada pela grande dependência de países por combustíveis fósseis importados, além de ser uma alternativa estratégica em países que possuem outras fontes de energia. Neste sentido, o Brasil se destaca pela ampla disponibilidade de recursos renováveis, com destaque para a agroindústria do etanol, considerado promissor como fonte de hidrogênio. O correto investimento em pesquisa pode levar, portanto, o país a ser um grande exportador de tecnologia de produção e utilização efetiva do hidrogênio como vetor energético (PIRES, 2010).

3.2 Produção de Hidrogênio

A utilização de hidrogênio tanto como vetor energético como em processos de hidrogenação requer elevada produção. Várias rotas podem ser utilizadas para sua obtenção, como reforma a vapor de gás natural para produção do gás de síntese, gaseificação de carvão natural, eletrólise da água, entre outras. A disponibilidade dos

recursos, além da tecnologia disponível, define qual processo é mais vantajoso em cada país.

A produção em grande escala de hidrogênio se deve a processos de reforma de hidrocarbonetos (como metano, gás natural, nafta, óleo pesado) ou álcoois (metanol ou etanol), além de água e carvão. A reforma com vapor d'água utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono, e envolve a reação destes combustíveis com vapor d'água em superfícies catalíticas. Diferentes mecanismos estão envolvidos na separação do hidrogênio, dependendo do tipo de catalisador e das condições reacionais utilizadas (SILVA, 1991).

No Brasil e países sul-americanos, o uso do etanol como fonte de H_2 é viável devido à existência de grandes áreas de plantação de cana-de-açúcar e de uma infraestrutura de abastecimento e produção deste combustível. Além disso, o etanol tem um potencial energético mais alto e um nível de toxicidade menor que o metanol, além de desvincular o processo de fontes não renováveis (PIRES, 2010).

Diferentemente da reação de reforma e em menor escala no Brasil, a eletrólise da água possibilita a obtenção de hidrogênio a partir do uso de uma corrente elétrica que separa os elementos constituintes da água. Na Figura 2 são apresentados os vários processos de produção e utilização de H_2 no Brasil.

Cerca de 50% da produção mundial é obtida por meio da reforma do gás natural com vapor d'água, 30% a partir da reforma de hidrocarbonetos superiores, 18% da gaseificação de carvão, 3,9% da eletrólise da água e somente 0,1% a partir de outras fontes (MURADOV e VEZIROGLU, 2005). No Brasil, o mercado aproxima-se de 920 mil toneladas por ano. Apesar da grande quantidade produzida, apenas uma pequena parcela do hidrogênio gerado como subproduto de processos químicos é utilizada com finalidades energéticas, notadamente para produção de calor em aplicações locais. Por esse motivo, pode-se afirmar que atualmente o mercado para o hidrogênio energético é incipiente. Isso ocorre principalmente porque o hidrogênio não pode competir economicamente com outras opções energéticas estabelecidas há longo tempo no mercado (PIRES, 2010).

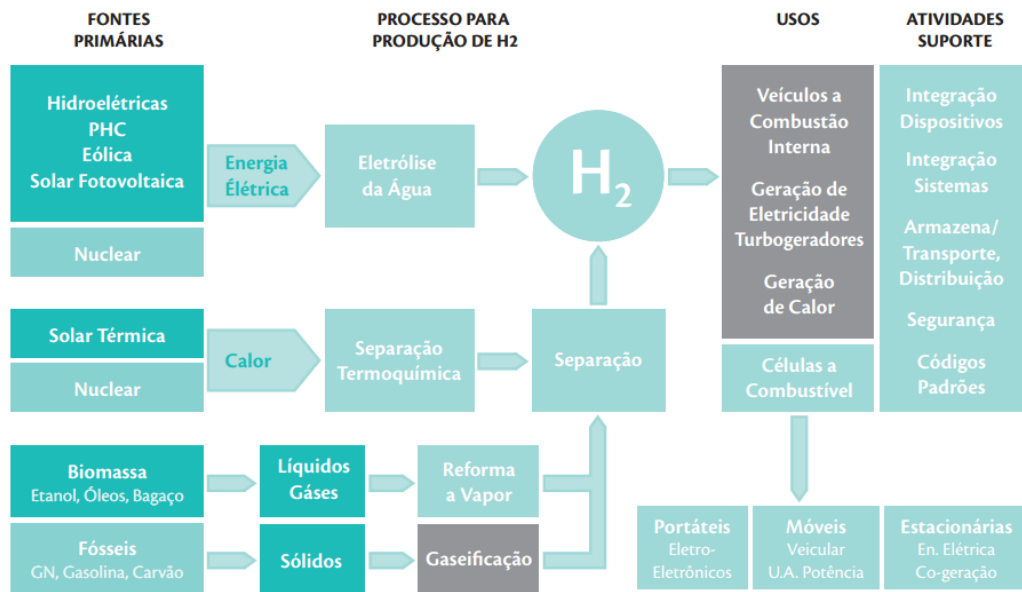
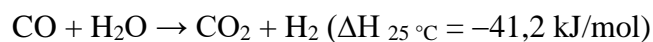
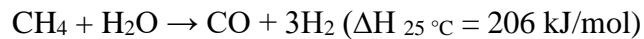


Figura 2 – Processos de obtenção e uso de hidrogênio no Brasil (Fonte: PIRES, 2010).

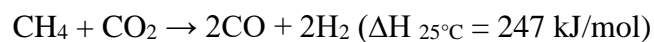
Diversos compostos orgânicos, de origem fóssil ou renovável, além de inúmeros elementos ou compostos inorgânicos, participam de reações em que um dos produtos finais é o hidrogênio. Dentre essas diversas reações, destacam-se aquelas que consomem materiais baratos e abundantes na natureza, que possibilitam a produção de hidrogênio em larga escala. Os principais processos geralmente recaem em quatro grupos, classificados em termoquímicos, eletroquímicos, fotobiológicos e fotoeletrobiológicos.

- Processos termoquímicos: a reforma com vapor d'água é a mais utilizada para produção de hidrogênio a partir de uma ampla gama de matérias-primas, como gás natural, carvão, metanol, etanol, ou até gasolina. Os processos de gaseificação e pirólise são utilizados quando a matéria-prima é sólida (como carvão, lenha, ou outra biomassa) ou semissólida (óleos pesados). Tais processos termoquímicos podem utilizar catalisadores em um ou mais elementos de conversão do processo (o que aumenta o rendimento a hidrogênio, ou remove um contaminante indesejado). Nestes casos termoquímicos, destacam-se:
 - ✓ Reforma de hidrocarbonetos leves com vapor d'água: os hidrocarbonetos situados entre o metano e a nafta podem reagir com água, a temperaturas de 800 a 900°C na presença de catalisadores, resultando numa mistura de gases, contendo principalmente hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, em proporções que dependem da temperatura, pressão,

catalisador e relação água/carbono do processo. Nos processos em que o objetivo é a produção de hidrogênio, CO pode ser convertido em reatores de deslocamento gás-água, levando à produção de mais H₂. Nos casos onde há interesse na utilização de gás de síntese, como produção de metanol, o estágio de conversão de CO é dispensado. A reforma de metano com vapor d'água é uma das tecnologias mais antigas e consolidadas para produção de hidrogênio, com as seguintes estequiometrias:



Atualmente, os catalisadores para reforma de metano com vapor d'água são geralmente baseados em diferentes teores de níquel, suportados em diferentes matrizes como alumina, sílica, óxido de lantânio, com e sem adição de dopantes (WU et al., 2014). Porém, são menos ativos que metais nobres e mais suscetíveis à desativação pela deposição de coque. A escolha do suporte e adição de promotores tem se demonstrado ser decisiva na atividade desses catalisadores (DAN et al., 2012). A redução da temperatura de operação é a principal vantagem do processo ao se utilizar diferentes composições e suportes no processo, além da redução na desativação. Há também processos de obtenção de hidrogênio por reforma a seco de metano, ou do biogás, que se apresenta como uma alternativa interessante por reduzir a quantidade de dois dos gases responsáveis pelo efeito estufa,



Nestes casos, níquel tem sido reportado como catalisador mais ativo para a reação devido ao baixo custo (ALIPOUR et al., 2014), e a eficiência do processo, em termos de produção de hidrogênio, varia em função da temperatura de reação, quantidade de catalisador, tempo de uso do catalisador (SCHWENGBER et al., 2016).

- ✓ Gaseificação do carvão: os diferentes tipos de carvão podem ser gaseificados por processos termoquímicos através de reações com oxigênio, água ou gás carbônico, resultando numa mistura formada principalmente por monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano, em proporções que dependem principalmente do tipo de carvão, temperatura e pressão de operação. A purificação do gás para obtenção de

hidrogênio é realizada primeiramente pela remoção dos sólidos em suspensão (carvão não reagido e cinzas), lavagem do gás e posterior conversão de CO em reatores de deslocamento gás-água (*shift*), o que aumenta o rendimento a H₂.

- Processos eletroquímicos: a eletrólise da água é uma tecnologia consolidada apontada como a principal dos processos eletroquímicos de obtenção de hidrogênio. Existem três categorias de eletrolisadores: clássicos, modernos e avançados. A diferença entre eles consiste no tipo de eletrólito utilizado, catalisador depositado nos eletrodos e densidade de corrente utilizada (SILVA, 1991). Embora a eficiência dos três tipos seja elevada, o processo demanda grande quantidade de energia, alcançando valores de 53,4 – 70,1 kWh/kg de H₂ produzido (HARYANTO et al., 2005). Neste sentido, o preço da eletricidade contribui significativamente para a utilização reduzida desses sistemas de produção de hidrogênio.
- Tecnologia fotobiológica: os sistemas fotobiológicos utilizam a atividade fotossintética natural de bactérias e algas verdes para obtenção de hidrogênio. Esta tecnologia abrange uma ampla variedade de abordagens, incluindo a biofotólise direta e indireta, fotofermentação e fermentação em escuro. Uma das maiores limitações é a baixa taxa de produção. Devido às limitações de transferência de massa e cinética lenta de reação, os processos biológicos ainda não substituíram os processos convencionais termoquímicos (LEVIN et al., 2004). Entretanto, mesmo com baixas taxas de reação, esta tecnologia se torna interessante quando associada a processos de tratamento de resíduos e cogeração de produtos com valor agregado.
- Tecnologia fotoeletroquímica: este processo produz hidrogênio a partir da água em uma etapa, devido a quebra das ligações da molécula que ocorre na superfície de um semicondutor imerso, e irradiado pela luz. Entretanto, essa tecnologia ainda em fase de desenvolvimento encontra dificuldades como a obtenção do *band gap* com o uso de luz solar, instabilidade dos semicondutores em fase aquosa e baixa taxa de geração de hidrogênio (HARYANTO et al., 2005).

Embora a produção de hidrogênio e armazenamento/distribuição estejam comercialmente disponibilizados localmente nas indústrias químicas e de refinaria para utilização em seus processos, o custo e eficiência da infraestrutura de armazenamento e distribuição de H₂ para uso energético (seja em motores de combustão

interna ou células a combustível) são atualmente inviáveis frente aos combustíveis destilados de petróleo. Assim, a condição chave para uma economia de hidrogênio é o desenvolvimento de uma infraestrutura que inclua a produção, especialmente a partir de fontes renováveis, armazenamento e entrega de H₂.

Considerando os aspectos ambientais de obtenção de hidrogênio, seu uso em células a combustível apresenta destacadas vantagens na produção local de eletricidade. As emissões locais praticamente nulas desses dispositivos devem ser coerentes com a fonte de obtenção do H₂. Para tanto, a utilização dos meios tradicionais de produção de hidrogênio, baseados na exploração de recursos fósseis não permite um processo isento de emissão de CO₂ e outros gases tóxicos. Somente aqueles processos onde a matéria prima consome os gases gerados na obtenção de H₂, como a utilização de biomassa, se enquadram num processo globalmente livre de emissão de gases do efeito estufa.

A produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol é factível do ponto de vista ambiental, pois tem a vantagem de possuir um balanço neutro de CO₂, fechando o ciclo de carbono sem a adição líquida de gases do efeito estufa ao meio ambiente. A recuperação do CO₂, gerado no processo de produção de hidrogênio, é realizada pela cana-de-açúcar ou outras biomassas utilizadas como fonte de etanol (NI et al., 2007). No Brasil, a ampla rede de produção e distribuição de etanol obtido por processos fermentativos já contribui para a estruturação de um mercado de hidrogênio energético, sendo necessária apenas a implantação local de reformadores para utilização do hidrogênio gerado em células a combustível.

3.3 Reforma de etanol e produção de hidrogênio

Os sistemas de conversão de etanol a hidrogênio, diferente da forma tradicionalmente usada nas indústrias do petróleo, possui a principal vantagem de ser neutro em relação à geração de CO₂. Adicionalmente, o uso de bioetanol, em contraste com outros álcoois, como o metanol, é preferível devido à sua segurança em armazenamento, manuseio e transporte, além de sua menor toxicidade e volatilidade. O etanol pode ser convertido por diferentes processos, como exemplo, a reforma com vapor d'água, oxidação parcial e reforma autotérmica. Cada processo possui suas características específicas, mas são essencialmente diferentes no que tange ao rendimento em hidrogênio produzido e energia requerida pelo sistema (KATIKANENI et al., 2014).

A principal razão para converter etanol em hidrogênio, ao invés de seu uso direto como combustível, é o fato deste bioálcool possuir elevada quantidade de água, aproximadamente 13 mols H₂O/mol C₂H₅OH antes de seu processo de destilação, possibilitando sua aplicação direta no processo de reforma, dispensando gastos de energia no processo de destilação (NI et al., 2007). Adicionalmente, outros compostos são gerados no processo de produção de bioetanol que são de difícil separação e indesejáveis em processos de combustão, tornando-o inadmissível para uso direto em máquinas de combustão interna. Entretanto, a produção barata de bioetanol a partir de biomassa e a produção de hidrogênio para uso em células a combustível a partir de etanol com excesso de água através do processo de reforma apresenta-se como uma tecnologia promissora (LU et al., 2011).

As principais etapas de produção de hidrogênio a partir de etanol são:

- Geração de gás de síntese a partir da reforma com vapor d'água, ou mistura de monóxido e dióxido de carbono nos produtos, juntamente a hidrogênio;
- Remoção de CO por meio de um sistema de conversão pela reação de deslocamento gás-água, que converte o CO a CO₂ e H₂ usando a própria água contida na mistura ou adicionando vapor extra. Na prática, essa reação ocorre em dois estágios, sendo o primeiro reator de alta temperatura, operando entre 473 K e 676 K, e um reator de baixa temperatura, entre 400 K e 450 K.
- Purificação do hidrogênio.

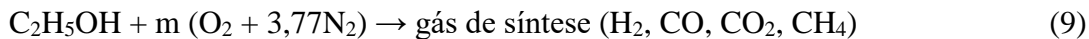
Para o sistema de reforma com vapor d'água, a mistura etanol/vapor é cataliticamente convertida a hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano (GIUNTA et al., 2007). A reação opera em uma ampla faixa de temperatura, podendo alcançar 1073 K, dependendo da atividade do catalisador e da razão água/etanol. Catalisadores de níquel, cobalto, cobre, assim como platina e ródio são propostos para essa reação (HARYANTO et al., 2005), que pode ser escrita como:



Esta reação é endotérmica e requer grande suprimento de calor externo. A composição de equilíbrio do gás depende da temperatura, da pressão e da composição inicial água-etanol (RABENSTEIN e HACKER, 2008).

Por outro lado, o sistema de oxidação parcial atua na oxidação incompleta da alimentação reagente e não recupera H₂ adicional da água, como na

reforma com vapor. O processo resulta em uma oxidação não estequiométrica da fonte combustível, fracionando o reagente em moléculas menores e gerando calor (HARYANTO et al., 2005),



Comparada à reforma com vapor, a oxidação parcial possui a vantagem de não necessitar da adição externa de calor, por se tratar de uma reação exotérmica. Neste sentido energético, a reforma auto-térmica combina os dois processos de REV e OP que produz o calor requerido para que a reação de reforma com vapor ocorra, e por isso é considerada auto-supridora de energia (NI et al., 2007).

Nos processos de oxidação parcial (OP) e reforma autotérmica (RAT), a composição do gás é função da temperatura, da pressão, e da razão O/C, enquanto na reforma a vapor e RAT, a composição vapor/etanol implica em mudanças do gás produzido; entretanto, pode haver formação de pontos quentes (*hot spots*) e o descontrole de temperatura afeta a estabilidade do catalisador (RABENSTEIN e HACKER, 2008).

A reforma catalítica com vapor d'água é o processo mais estudado devido ao maior rendimento de produção de hidrogênio comparado à oxidação parcial e à reforma autotérmica. Nesses casos, a variável mais importante, além da temperatura, é a razão de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Seu aumento inibe fortemente a deposição de coque e reduz as frações de CH_4 e CO no equilíbrio em favorecimento à produção de H_2 e CO_2 . Rosseti et al. (2015) realizaram a análise termodinâmica do processo de reforma de etanol com vapor d'água utilizando o método da minimização da energia livre de Gibbs; este método tem a vantagem de não ser necessário especificar as possíveis reações que ocorrem, tampouco o conhecimento prévio das constantes de equilíbrio, somente é preciso os dados de calor específica para estimar os dados de energia livre de Gibbs e entalpia. Foram consideradas as espécies $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 , CH_3COH e $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ na composição de equilíbrio como função da temperatura, pressão e razão de alimentação água/etanol. Para a faixa de temperatura avaliada (300 °C a 850 °C), etanol não foi encontrado na composição de equilíbrio. O mesmo se aplica a acetaldeído, etileno e acetona. Além disso, o aumento da pressão provocou uma redução na produção de hidrogênio, atribuído principalmente à menor conversão de metano. O efeito macroscópico da razão de alimentação água/etanol favoreceu sensivelmente à formação de H_2 no equilíbrio, até mesmo a baixas temperaturas, pois desloca o equilíbrio

da reforma de metano com vapor d'água e, sobretudo, a reação de deslocamento gás-água.

Além de modificar a composição do gás obtido no processo de reforma, a razão de alimentação água/etanol também possui forte influência no teor de carbono formado no processo. O tipo e a quantidade formada de carbono são termodinamicamente desfavorecidos com o aumento da quantidade de água, e em alguns casos, não há formação desta espécie (ALVARADO e GRACIA, 2010). Para razões água/etanol superiores a quatro, Alvarado e Gracia (2010) demonstraram pelo método da minimização da energia livre de Gibbs que não há formação de carbono no equilíbrio. Para razões menores, a temperatura demonstrou influência no tipo de coque obtido: houve predominância de carbono amorfo para regiões abaixo de 400 °C, enquanto a formação de nanotubos de C prevaleceu acima desta temperatura. Além da redução de coque, os autores mostraram que o aumento da quantidade de água favoreceu a produção de hidrogênio proveniente do processo de reforma de metano.

Embora o processo de produção de hidrogênio via reforma de etanol com vapor d'água seja termodinamicamente favorecido, limitações práticas são encontradas e relatadas na literatura para uma ampla faixa de temperatura e composição, principalmente devido à desativação dos catalisadores pela deposição de coque (VICENTE et al., 2014). De forma racional, o processo ideal seria aquele no qual a deposição de carbono fosse desfavorecida. Segundo Silva et al. (2009), a formação de C_2H_4 e C_2H_4O , que corresponde aos estágios iniciais da reforma de etanol, é a principal responsável pela formação de coque. Essa conclusão foi obtida após os autores estudarem o sistema de reforma em duas condições, uma de baixo tempo de contato, na qual as espécies C_2H_5OH , H_2O , C_2H_4O , C_2H_4 e H_2 foram consideradas no equilíbrio. Do ponto de vista termodinâmico, este sistema é favorecido em qualquer temperatura ou razão de alimentação usada e fortemente relacionado à deposição de carbono pela polimerização do etileno. Neste sentido, é extremamente recomendado inibir ou reduzir a produção de C_2H_4 , já que este é termodinamicamente favorecido a baixos tempos de contato. A outra condição avaliada foi a de elevado tempo de contato, em que as espécies etileno e acetaldeído são completamente convertidas em outras espécies, como CH_4 , CO e CO_2 . A análise deste sistema constituído por C_2H_5OH , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 e H_2 , que corresponde à condição de elevado tempo de contato, demonstrou que a transformação de C_2H_4 e C_2H_4O nessas outras espécies ocasionou uma redução da energia livre de Gibbs total. Portanto, o sistema no qual etileno e acetaldeído são as espécies principais existe em

equilíbrio metaestável, o que permitiu afirmar que ambas as espécies são intermediárias no sistema.

A análise termodinâmica da reforma de etanol com vapor d'água demonstra que H₂ pode ser produzido em uma ampla faixa de temperatura e composição de alimentação. Embora dados de equilíbrio demonstrem que existem condições nas quais a formação de subprodutos, como coque, é termodinamicamente desfavorecida, as diferenças experimentais observadas indicam que fatores como transferência de massa local afetam as previsões (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005).

Neste contexto, para um processo ideal de produção de hidrogênio a partir de etanol, os catalisadores possuem a função de inibir ou reduzir a produção de intermediários, principalmente àqueles responsáveis por sua desativação. Nestas condições de máxima produção de H₂ e CO₂, os sistemas de conversão bioetanol-hidrogênio, associados à produção de energia via células a combustível, despontam como uma promissora tecnologia para geração local de energia em substituição ao uso de combustíveis fósseis nos motores à combustão.

3.4 Catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água

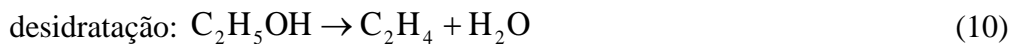
O nível de complexidade do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma do bioetanol (REV) é sensivelmente superior aos processos com tecnologia já estabelecidas, como reforma de metano ou metanol. Entretanto, os benefícios ambientais do processo tornam este processo muito atrativo. Na REV, o catalisador deve atuar na quebra das ligações C-H e C-C, e tais fragmentos se combinarem para formação de CO, CO₂ e H₂. Apesar da elevada quantidade de informação disponível a respeito da reação, a literatura apresenta catalisadores com diferentes composições, suportes, fases ativas e condições operacionais que não convergem para uma única possibilidade de explicar o fenômeno envolvido na produção de hidrogênio por reforma de etanol (ZANCHET et al., 2015).

A REV permite a extração de H₂ não somente da molécula de álcool, mas também da molécula de água. A reação é rápida, embora o teor de H₂ depende do limite termodinâmico (HARYANTO et al., 2005). Estequiometricamente, a reação global de REV pode ser representada por:

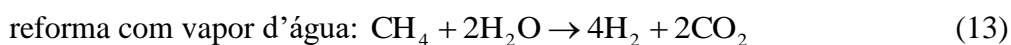
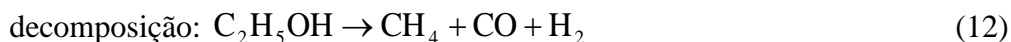


Entretanto, muitas rotas reacionais podem ocorrer ao longo do processo, tais como:

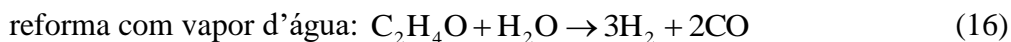
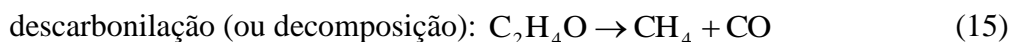
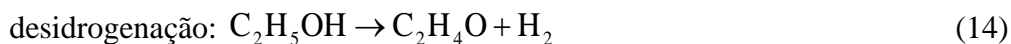
- (1) Desidratação de etanol a etileno e água, seguido de polimerização e formação de coque:



- (2) Decomposição de etanol seguido de reforma com vapor d'água



- (3) Desidrogenação de etanol a acetaldeído, seguido por descarbonilação ou reforma com vapor do acetaldeído



- (4) Reforma com vapor d'água com produção de gás de síntese



- (5) Reação de deslocamento gás-água (*shift*)



- (6) Metanação



- (7) Formação de coque a partir da decomposição de metano



- (8) Formação de coque pela reação de Boudouard



O processo global visa produzir o máximo de H₂ e CO₂ possível pela quebra das moléculas de etanol e de água sobre um catalisador, além da completa conversão de etanol para que o processo seja economicamente vantajoso. O catalisador tem um importante papel para alcançar esta condição, pois ele aumenta a taxa de reação

de tal forma que o sistema possa chegar próximo à condição de equilíbrio termodinâmico (HARYANTO et al., 2005). Entretanto, diferentes catalisadores levam o processo por diferentes rotas de produção de hidrogênio devido o progresso da reação envolver vários subprodutos estáveis, tal como acetaldeído, metano, acetona, entre outros. Logo, é necessário reduzir a formação de produtos indesejados. Nesse sentido, a seletividade final do processo é dependente do tipo de catalisador utilizado (fase ativa, suporte, modo de preparo) e das condições reacionais. O entendimento de cada parâmetro envolvido é extremamente importante para garantir um processo eficiente.

3.4.1 Suporte

A produção de hidrogênio a partir de bioetanol é resultante de várias reações sequenciais que são dependentes das características do catalisador. Entre elas, as propriedades referentes ao suporte são apontadas como uma das grandes responsáveis pela estabilidade dos catalisadores (PALMA et al., 2013).

He et al. (2012) sintetizaram catalisadores com 1%Pt (m:m) pelo método de impregnação úmida em carvão ativado amorfo (considerado como suporte inerte na reação), CeO₂, TiO₂ e ZnO a fim de estudar a influência do suporte na reação de reforma de etanol. Os catalisadores foram caracterizados em relação à área ativa por quimissorção de CO, área BET, RTP, DTP-C₂H₅OH e DTP-NH₃, DRX e OSC (capacidade de armazenamento de oxigênio). A avaliação catalítica foi realizada com 0,4 g de catalisador, numa razão molar de alimentação H₂O:C₂H₅OH de 3:1 a 0,1 mL/min e 60 mL/min de N₂ como gás de arraste. Os testes foram realizados a 350 °C, temperatura na qual a dessorção de hidrogênio foi máxima de acordo com os perfis de DTP-C₂H₅OH; ainda de acordo com esta caracterização, a dessorção de H₂ para o catalisador Pt/C foi insignificante comparado aos outros catalisadores, indicando que a platina sozinha não é um bom catalisador para a reforma de etanol. A conversão de etanol foi avaliada em função do tempo, por 5 h de reação, e os resultados demonstraram que Pt/CeO₂ apresentou a maior atividade, enquanto Pt/C e Pt/TiO₂ apresentaram as menores. A seguinte ordem de atividade foi observada: Pt/CeO₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/TiO₂ ~ Pt/C, e a mesma sequência foi obtida nas temperaturas de redução dos perfis de RTP, o que levou os autores a concluir que a conversão de etanol é dependente da interação do metal-suporte. Além da interação, a maior atividade foi observada para os catalisadores com

sítios ácidos mais fracos, que de acordo com os perfis de DTP-NH₃, seguiu a ordem Pt/CeO₂ < Pt/ZrO₂ < Pt/TiO₂.

Após os testes catalíticos, He et al. (2012) ainda realizaram OTP nas amostras e a maior quantidade de coque depositado foi observado para o catalisador Pt/TiO₂, catalisador que apresentou sítios ácidos de maior força. Para Pt/CeO₂, não houve deposição estável de carbono, o que foi atribuído à maior capacidade de armazenamento de oxigênio deste suporte, que favoreceu a oxidação de C ao longo da reação. A menor força do sítio ácido também sugeriu a ausência de carbono para este catalisador, uma vez que a produção de etileno, favorecida nos sítios ácidos do suporte, foi apresentada como precursora da formação de carbono.

A acidez característica do suporte é relatada na literatura como uma das principais características que reduzem a atividade dos catalisadores e modificam a seletividade devido à formação de subprodutos de desidratação. Este efeito foi observado também por Wang et al. (2016a). Em seu trabalho, os catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/MMT (montmorillonita, um argilomineral cuja estrutura é do tipo lamelar), Ni/Al-MCM-41 e Ni/SBA-15 (peneiras mesoporosas), todos com 10% m:m de Ni, foram avaliados na produção de hidrogênio via reforma de etanol com vapor d'água. A menor conversão foi observada para o catalisador Ni/Al₂O₃, e segundo os autores, dois fenômenos explicam tal comportamento. O primeiro foi a menor dispersão das partículas de NiO suportadas neste catalisador, uma vez que o tamanho influencia na quebra das ligações C-C e C-H; o segundo foi a maior acidez, característica dos átomos de Al do suporte, e que promoveu a reação de formação de etileno e conseqüentemente a desativação, resultando em menores conversão de etanol e seletividade a H₂. Para os suportes Al-MCM-41 e SBA-15, foram observados os menores tamanhos de cristais de NiO, pois devido à estrutura mesoporosa dos suportes, a dispersão da fase ativa foi favorecida; em ambos os casos, foram observadas as maiores conversões de etanol e seletividade a H₂. A composição do suporte também demonstrou afetar a seletividade da reação, pois a peneira molecular de sílica SBA-15 favoreceu a reação de deslocamento gás-água, aumentando o rendimento a H₂, comparada aos suportes com Al na estrutura. Embora as propriedades da Al-MCM-41 e SBA-15 sejam parecidas, o estudo da estabilidade dos catalisadores demonstrou que Ni/Al-MCM-41 passou por uma diminuição na conversão de etanol e seletividade de H₂ em função do tempo, e isto foi atribuído ao colapso da estrutura do suporte devido à fraca termoestabilidade característica desta peneira molecular. Após os testes, as amostras dos catalisadores foram caracterizadas por DRX, o que revelou um aumento no tamanho dos

crystalitos das fases de Ni sobre os suportes Al_2O_3 e Al-MCM-41. A sinterização do catalisador Ni/ Al_2O_3 ocorreu devido ao fraco efeito de confinamento do metal na estrutura porosa e menor efeito de interação metal-suporte; por outro lado, para o catalisador Ni/Al-MCM-41, o colapso da estrutura da peneira foi o responsável pela redução da área metálica ativa. Foi também avaliado o teor de carbono depositado sobre os catalisadores em termos da perda de massa por ATG e tipo de carbono pela temperatura do DSC. A tendência observada foi de que quanto maior a acidez dos suportes, maior a deposição de carbono e temperatura de oxidação do mesmo.

Um ponto comum a ser destacado nos trabalhos de He et al. (2012) e Wang et al. (2016a) é o efeito da deposição de carbono na atividade e estabilidade dos catalisadores. A principal via de formação do coque, causada pela polimerização de etileno, está vinculada à acidez característica do suporte. Para tanto, a redução da acidez se torna essencial para garantir a estabilidade e seletividade a H_2 de um catalisador.

Moura et al. (2012) estudaram o efeito da acidez, modificada pela adição de magnésio à estrutura do suporte, em uma série de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água. Para tanto, os suportes foram obtidos por precursores do tipo hidrotalcita, usando uma solução de K_2CO_3 para precipitação dos íons metálicos. Nesta etapa, foram então preparados os suportes de Al puro (Al_2O_3), Mg puro (MgO) e Al-Mg (Al-Mg-O), que após calcinação, passaram pela etapa de impregnação das fases ativas Rh e/ou Co. Dentre todos os catalisadores, Rh/ Al_2O_3 e Rh-Co/ Al_2O_3 apresentaram as maiores conversões de etanol, atribuídas à atividade adicional da alumina na reação de desidratação do etanol; a incorporação de cobalto levou a uma diminuição da conversão de etanol e menor produção de etileno, o que indicou uma redução da acidez para o catalisador bimetálico, estando de acordo com os dados de infravermelho com piridina dos catalisadores. Os sólidos contendo magnésio na estrutura apresentaram menor seletividade a C_2H_4 devido à menor acidez dos suportes; a adição de Co reduziu ainda mais a taxa de desidratação, conforme resultado demonstrado pelo catalisador Rh-Co/Al-Mg. Em termos de hidrogênio, Rh/Mg apresentou a maior produção, seguido por Rh/Al-Mg e muito pouco para o catalisador Rh/Al, sugerindo que a taxa de desidratação é maior que a reforma de etanol para produção de H_2 na presença de sítios ácidos. Novamente, a adição de Co favoreceu a produção de hidrogênio em relação aos catalisadores apenas com Rh, indicando que o recobrimento causado pelo aumento da fase ativa reduz a exposição de sítios ácidos; este fato se comprovou após a comparação dos resultados dos

testes com os catalisadores Rh/Mg e Rh-Co/Mg, pois devido à ausência de sítios ácidos deste suporte, a adição de Co foi irrelevante na produção de H₂.

Como destacado por Moura et al. (2012), as modificações causadas em um catalisador por meio da adição de promotores estão fortemente relacionadas com a sua estabilidade. Nesse sentido, destaca-se o uso de metais alcalinos, técnica conhecida como dopagem, e que tem sido empregada na modificação das propriedades ácido-básicas de catalisadores (INOKAWA et al., 2011).

Dancini-Pontes et al. (2015) estudaram o efeito da acidez e basicidade dos suportes CeO₂ e Nb₂O₅-Na (dopado com Na₂O) na produção de hidrogênio por reforma de etanol com vapor d'água. Foram avaliados os catalisadores de Cu-Ni/CeO₂ e Cu-Ni/Nb₂O₅-Na em termos de conversão de etanol e seletividade dos produtos. A principal diferença entre os catalisadores foi o subproduto intermediário, o que indicou diferentes rotas de reação. Para o primeiro caso, além de menor conversão de etanol, o processo ocorre via formação de acetona nos sítios básicos do CeO₂, que posteriormente, sofre reforma para produzir H₂ e CO₂, foi também observada a formação de C₂H₄ devido à presença de pares conjugados ácido-base deste suporte. Por outro lado, para o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅-Na não se obteve acetona; a presença de acetaldeído indicou a desidrogenação do etanol como rota principal. A acidez e basicidade fracas deste catalisador sugerem que esta reação ocorre principalmente nos sítios ativos do metal. Além do efeito ácido-básico dos suportes, os autores também sugeriram os diferentes mecanismos de produção da acetona e acetaldeído em virtude da redução parcial que o CeO₂ sofre ao ceder oxigênio para a reação. Embora a formação de subprodutos, como C₂H₄O, CH₄ e CO, com destaque para a ausência de C₂H₄, foi maior para o catalisador suportado em Nb₂O₅-Na, a conversão de etanol foi superior e, portanto, Cu-Ni/Nb₂O₅-Na apresentou um maior rendimento em termos de hidrogênio. A análise da atividade dos catalisadores demonstrou que Cu-Ni/CeO₂ apresentou uma menor desativação (conversão constante em torno de 50% ao longo de 8 h de reação) devido à capacidade do suporte em fornecer oxigênio para a oxidação do carbono à medida que fosse formado. A redução do suporte também foi observada no perfil de RTP, o que não ocorreu para Cu-Ni/Nb₂O₅-Na. Neste último caso houve uma redução de 90% para 30% na conversão de etanol após 4 h de reação, mas que permaneceu constante pelas 4 h restantes. De acordo com os autores, a desativação nos catalisadores ocorreu pela deposição de carbono amorfo e consequente encapsulamento da fase ativa. Mesmo com a sensível diferença nos perfis de

desativação, o catalisador suportado em Nb₂O₅-Na ainda apresentou maior rendimento a H₂ comparado a CeO₂.

O efeito da adição de óxido básico foi também destacado por Elias et al. (2013) na produção de hidrogênio e etileno. Em seu trabalho, foi avaliado o efeito da adição de CaO sobre o catalisador Ni/Al₂O₃ com diferentes teores de dopante. Somente 5% de níquel foram utilizados (com o objetivo de obter baixa cobertura pelo metal ativo) para facilitar o estudo do comportamento do suporte na reação. O aumento no teor de dopante favoreceu a conversão de etanol, acompanhado de maior produção de hidrogênio e redução de etileno; segundo os autores, o aumento no teor de CaO neutralizou os sítios ácidos de Lewis característicos da alumina, favorecendo a reação de desidrogenação de etanol a acetaldeído e hidrogênio frente à desidratação a etileno, reações que competem na superfície do catalisador. Além disso, a mudança na composição dos outros produtos, CH₄, CO e CO₂, foi atribuída ao enriquecimento eletrônico do níquel causado pela presença do metal alcalino, que modificou a interação entre os intermediários e a fase metálica. Foi também mostrado, de acordo com os perfis de XANES (espectroscopia de absorção de raios X na camada próxima) *in situ*, que a adição de CaO, além de reduzir a acidez do suporte, favoreceu a estabilidade dos catalisadores pois preveniu a oxidação do níquel sob condições de reação. Para o catalisador 5%CaO-5%Ni/Al₂O₃, após 24 h de reação, somente 0,01 mol C/g foi obtido; a resistência à deposição de coque foi atribuída ao fato da adição de cálcio promover a formação de espécies de carbono mais reativas e fáceis de ser removidas por gaseificação durante a reforma de etanol.

Embora a termodinâmica demonstre que a formação de carbono no equilíbrio é desfavorecida para uma ampla faixa de temperatura e composição, os dados experimentais mostram que o sistema está bem afastado desta condição. A diferença entre os resultados preditos e experimentais ocorre devido a mudanças na composição local e, sobretudo, na taxa de reação de um catalisador (SILVA et al., 2009). Para minimizar este efeito, todos os trabalhos apresentados até aqui convergem para um ponto em comum: as modificações realizadas no suporte buscam garantir a estabilidade dos catalisadores em virtude de mudanças no mecanismo desenvolvido ao longo da reação de reforma de etanol. Naturalmente, além do suporte, a escolha da fase ativa também é responsável pela seletividade da reação devido à especificidade de cada metal nas propriedades dos catalisadores.

3.4.2 Fase ativa

Mironova et al. (2015) estudaram a influência do metal em catalisadores monometálicos de Ni, Cu, Ru e Pt e bimetálicos Ni-Pt, Cu-Pt e Ru-Pt suportados em carbono com estrutura do tipo diamante na produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol. Todos os catalisadores foram sintetizados com 0,3% m:m de fase ativa total, sendo de 9:1 a razão Pt-Ni, Pt-Cu e Pt-Ru na série bimetálica. A maior conversão para o grupo monometálico foi do catalisador de platina, seguido de rutênio, enquanto níquel e cobre apresentaram menor eficiência. Quando associados, o catalisador Ni-Pt apresentou maior atividade comparado aos outros catalisadores bimetálicos. A associação dos metais se mostrou favorável comparada àqueles com apenas um metal, o que indicou um efeito sinérgico entre Ni-Pt, Cu-Pt e Ru-Pt. Em relação aos subprodutos, a escolha da fase ativa também demonstrou influência na máxima produção de H₂. A formação de acetaldeído foi maior para os catalisadores monometálicos não nobres, Ni e Cu, e na associação Pt-Cu, mas não foi observada para os catalisadores de Pt e Pt-Ni; para os outros catalisadores de Ru, acetaldeído também não foi produzido. Por outro lado, a maior concentração de CH₄ foi encontrada para o catalisador Pt e Pt-Ni, ambos catalisadores que não produziram acetaldeído ou rapidamente o converteram em CH₄ e CO; nesse sentido, destaca-se a atividade da platina na reação de decomposição direta do etanol a CH₄, CO e H₂, enquanto a desidrogenação a C₂H₄O e H₂ é favorecida na presença do cobre. Em relação a CO, o uso de metais nobres não apresentou ser adequado para conversão deste subproduto, ao passo que Cu e Ni separadamente se mostraram mais seletivos na oxidação do CO a CO₂.

A atividade da reação reversa à de deslocamento gás-água para catalisadores de metais nobres já fora destacada por Erdohelyi et al. (2006). Segundo os autores, a formação de CO₂ possui forte relação com a natureza do metal. Essa conclusão foi obtida através dos perfis de DTP-C₂H₅OH e reação superficial termoprogramada de C₂H₅OH/H₂O obtidos para seus catalisadores. O pico máximo de formação de CO₂ em ambas as análises térmicas deslocou para maiores temperaturas de acordo com a ordem Rh/Al₂O₃ < Pd/Al₂O₃ < Ru/Al₂O₃ < Ir/Al₂O₃ < Pt/Al₂O₃, reforçando a influência da natureza do metal; entretanto, a intensidade do pico de formação de CO₂ foi menor para o catalisador de platina, o que está de acordo com os dados de Mironova et al. (2015). De acordo com os autores, a maior formação de CO₂ para irídio ocorreu devido à decomposição das espécies acetato formadas sobre o suporte do catalisador, ao passo que a platina favoreceu a formação de espécies etóxi que se estabilizam na presença de água.

Portanto, o tipo de metal apresentou influência no mecanismo de formação das espécies CO e CO₂.

Apesar da elevada atividade catalítica dos metais nobres, conforme destacado por Erdohelyi et al. (2006) e Mironova et al. (2015), a deposição de carbono ainda pode ocorrer sobre estes catalisadores e, apesar de depender das propriedades do suporte, também é influenciada pela natureza do metal. Bilal e Jackson (2013) verificaram esta diferença ao estudarem os catalisadores Rh/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃. Imagens de microscopia, espectroscopia Raman e ATG dos catalisadores após 100 h de reação indicaram principalmente carbono grafítico depositado sobre Rh/Al₂O₃, ao passo que carbono amorfo foi observado em Pt/Al₂O₃, e em menor quantidade. Ainda segundo os autores, a relação entre quantidade e tipo de carbono em cada catalisador evidenciou que coque amorfo é mais facilmente removido da superfície que as estruturas grafíticas.

Nesse sentido, Romero-Sarria et al. (2008) avaliaram catalisadores de níquel e cobalto, suportados em céria-zirconia, e também o efeito da adição de pequenas quantidades de ródio para produção de hidrogênio a partir de etanol. A síntese dos óxidos mistos Ce-Zr-Me-O (Me = Co, Ni, Rh) foi realizada pelo método sol-gel, e eles foram caracterizados por RTP para verificar o efeito de interação entre os metais e metal-suporte, além de BET, DRX e OTP após os testes catalíticos, que foram realizados numa razão molar de alimentação água:etanol de 6:1. Para todos os catalisadores, além de completa conversão de etanol para 8 h de reação, não houve formação de produtos da fase líquida (acetaldeído, acetona, éter). A composição da fase gasosa, composta somente por H₂, CO₂, CH₄ e CO, demonstrou que os catalisadores de níquel favorecem a formação de CH₄ comparados aos de cobalto. Para ambos os metais, a adição de ródio favoreceu ainda mais a redução dos subprodutos CH₄ e CO e, conseqüentemente, maior produção de H₂ e CO₂. Em relação à desativação, os perfis de OTP dos catalisadores demonstraram duas regiões de oxidação de coque: a baixas temperaturas, associadas a carbono superficial ligado ao metal, e oxidação a altas temperaturas, caracterizando carbono filamentosos. Para o catalisador Co/Ce-Zr, apesar da menor produção de CH₄, houve maior quantidade de coque depositado comparado a Ni/Ce-Zr. Embora a adição de Rh diminuísse o coque formado para o catalisador Rh-Co/Ce-Zr, houve um aumento para a amostra Rh-Ni/Ce-Zr. Segundo os autores, a presença de Rh no catalisador Ni/Ce-Zr reduziu os efeitos de interação metal-suporte, conforme destacado pelos perfis de RTP, o que aumentou a quantidade de partículas metálicas de maior tamanho e menor interação com o suporte, favorecendo a formação de carbono filamentosos. De forma geral, os resultados

demonstraram que o uso de metais de transição, associados ou não a metais nobres, possui considerada atividade na produção de uma mistura rica em hidrogênio.

Embora Bilau e Jackson (2013) e Romero-Sarria et al. (2008) utilizaram diferentes suportes em seus trabalhos, a análise comparativa das fases ativas nestes casos mostra que metais de transição possuem atividade catalítica tão elevada quanto os metais nobres na reação de reforma de etanol com vapor d'água e baixa formação de subprodutos. Além disso, não há redução ou inibição da deposição de coque nos catalisadores de metais nobres e, portanto, os metais de transição se tornam muito atrativos devido a seus baixos custos comparados aos metais nobres.

Nesse sentido, Inokawa et al. (2010) avaliaram o efeito da adição de cobalto e níquel sobre zeólita Y na produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, com teores nominais de 5% m:m de fase ativa. Os testes catalíticos, com razão molar de alimentação $H_2O:C_2H_5OH$ de 3, demonstrou significativo aumento da atividade catalítica após a incorporação dos metais de transição ao suporte, passando de 0,2 para 7,5 a razão produtos/etanol (mol/mol) após 6 h de reação. Para o suporte puro, houve baixa conversão de etanol gerando etileno devido à reação de desidratação. Para os catalisadores Co-Y e Ni-Y, a formação de acetaldeído e hidrogênio como principais produtos indicou a rota de desidrogenação de etanol como reação principal. Comparando-se os metais, houve maior formação de CH_4 e CO , devido à decomposição do acetaldeído, para o catalisador de Ni comparado ao Co; os autores concluíram que a fase metálica de níquel é mais ativa na ruptura da ligação C-C que o cobalto.

Finocchio et al. (2013) destacam que catalisadores de níquel, embora sejam muito ativos para reforma de etanol, possuem fraca estabilidade à deposição de coque. Por isso, sugeriram o uso de cobalto como metal de transição e, para comparação, os autores utilizaram também cobre como fase ativa, pois este metal possui redução mais facilitada comparada aos outros metais de transição, e investigaram as propriedades redox do cobre e cobalto na atividade catalítica. Como esperado, ambos catalisadores de Co e Cu apresentaram menor deposição de carbono comparado a Ni. Entretanto, para a fase ativa de cobre, somente acetaldeído e hidrogênio (reação de desidrogenação) foram obtidos como principais produtos, sugerindo que apenas Cu é praticamente inativo para a reforma. A maior produção de H_2 e menor razão CO/CO_2 (atribuído à reação de *shift*) foram observadas para o catalisador de cobalto; para este catalisador, as análises de RTP e IVTF (Infravermelho com transformada de Fourier) mostraram uma redução limitada

do cobalto, formando espécies de Co que fortemente interagem com o suporte e identificadas como Co(II), o que, segundo os autores, favoreceu a atividade catalítica.

Chica e Sayas (2009) alcançaram completa conversão de bioetanol com catalisadores de cobalto, e compararam a atividade deste metal com níquel. Foram preparados Co-ITQ-2, Ni-ITQ-2, Co-SiO₂ e Ni-SiO₂ com 20% m:m de fase ativa e suportados pelo método de impregnação úmida; o uso dos diferentes suportes foi feito para verificar o efeito da porosidade, já que a zeólita ITQ-2 possui uma área específica muito superior à sílica. Os testes catalíticos foram feitos na faixa de 573 K a 873 K, com uma razão água:etanol de 13. Os autores observaram que o aumento da área específica do suporte favoreceu a atividade catalítica devido à maior dispersão da fase ativa, decorrente da formação de partículas de Co ou Ni de menores tamanhos. Em relação aos metais, níquel é mais ativo na conversão de etanol, independente do suporte. Porém, a seletividade a hidrogênio é superior para o cobalto. Os autores mostraram que embora a taxa de reação seja inferior para cobalto, sua atividade na reação de deslocamento do CO a CO₂ é superior comparado ao níquel. Além disso, a ausência de etileno nos produtos indicou que os metais de Co ou Ni não favorecem a reação de desidratação de etanol. Por este motivo, somente em torno de 4% de coque foram obtidos após 72 h de reação contínua sobre os catalisadores. Apesar de níquel ser suscetível à deposição de coque, o excesso de água empregado favoreceu a gaseificação de praticamente todo o conteúdo de carbono.

Buscando promover a atividade de catalisadores de cobalto, Sekine et al. (2014) avaliaram o efeito da adição de ferro como promotor em catalisadores para reforma de etanol. Como suporte, γ -Al₂O₃ foi escolhida e a impregnação dos metais foi utilizada como método de síntese. Catalisadores com 5% de Co e 0,055, 0,11, 0,22, 0,88, 1,32 e 1,76% de Fe (m:m) foram sintetizados. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo, contendo 30 mg de catalisador, previamente reduzidos *in situ*, com vazão 770 μ mol/min com razão molar de alimentação água:etanol de 5:1. O aumento do teor de Fe favoreceu a conversão de etanol até uma carga de 0,22%; para valores acima desta quantidade, a atividade do catalisador diminuiu. Para explicar tal resultado, Sekine et al. (2014) investigaram a estrutura dos catalisadores. A partir dos perfis de EXAFS (absorção estendida de raios X em estrutura fina), os autores demonstraram que houve formação de ligas de Fe-Co para baixos teores de Fe (< 0,44%), enquanto que para teores de ferro elevados (acima de 0,44%), os metais permaneceram separados; especificamente, na composição de 0,22% Fe, teor que apresentou máxima atividade catalítica, houve

formação de uma liga de Fe-Co com estrutura cúbica de face centrada (fcc) responsável pela estabilização das espécies acetato formadas durante o processo de reforma (reveladas pelas análises de IR *in situ*), o que impediu a formação de CH₄ como subproduto e melhorou a atividade do catalisador. A completa conversão de CH₄ foi uma característica muito importante que deve ser destacada deste trabalho.

Conforme apresentado, a literatura indica que cobalto e níquel são metais de transição com elevada atividade para a reforma de etanol; outros trabalhos também destacam o uso destes metais (BUSCA et al., 2010; PALMA et al., 2013). De acordo com Chica e Sayas (2009), níquel ainda se apresenta com atividade superior a cobalto, apesar do seu favorecimento à formação de carbono. Portanto, as modificações no suporte, incorporação de dopantes e/ou promotores, ou ainda o efeito sinérgico da adição de um segundo metal, podem promover os catalisadores de níquel aos mais indicados para a reforma de etanol (YOUN et al., 2006; ITO E TOMISHIGE, 2010). Nesse sentido, assim como Sekine et al. (2014) avaliaram a adição de ferro, Wang et al. (2009a) propuseram a adição de pequenas quantidades de cobre a catalisadores de níquel e demonstraram que Cu reduz significativamente a deposição de coque.

Em seu trabalho, Wang et al. (2009a) sintetizaram catalisadores mássicos de Ni e Cu-Ni, preparados por coprecipitação, e avaliaram a atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores no processo de reforma de etanol. Para tal, após redução *in situ* dos catalisadores, os testes foram realizados com 100 mg de catalisador e vazão de 6 L/h.g (numa proporção molar água:etanol:nitrogênio de 3:1:4) em um reator de quartzo. Na faixa de temperatura entre 400 °C e 650 °C, etanol e subprodutos foram completamente convertidos a H₂ e produtos C1, o que demonstrou a elevada atividade do Ni e Ni-Cu. Não houve significativas diferenças entre a seletividade dos dois catalisadores, que segundo os autores, ocorreu devido ao baixo teor de cobre na mistura (apenas 1% de cobre). Entretanto, a adição deste segundo metal reduziu fortemente a deposição de carbono por um período de até 72 h de reação. De acordo com os perfis de RTP, a formação de uma liga entre os metais favoreceu a gaseificação de todas as espécies com C, o que garantiu a estabilidade do catalisador Cu-Ni. As imagens de microscopia indicaram que não houve encapsulamento do níquel pelo carbono, enquanto o DRX após a reação mostrou que a adição do cobre também preveniu efetivamente a sinterização das partículas de níquel. Em relação ao catalisador composto somente por Ni, a decomposição superficial de CH₄, produzindo H₂ e C, foi destacada como principal fenômeno responsável pela formação de coque, tanto filamentosos quanto

amorfo, o que acarretou no encapsulamento das partículas de Ni. A sinterização metálica também foi apontada como mecanismo de desativação neste catalisador, que ocorreu após somente 8 h de reação.

Chen e Lin (2011) também avaliaram a produção de hidrogênio por reforma de etanol sobre diferentes catalisadores de Cu e Cu/Ni suportados em sílica pelo método de impregnação. As razões molares Cu/Ni utilizadas foram 1/0, 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3 e 0/1, todos com 5% m:m total de fase ativa. Os testes de reação termoprogramada foram realizados com uma proporção água:etanol de 2:1 e velocidade espacial horária mássica (g de etanol/g de catalisador/h) de 2 h^{-1} , condição na qual as limitações à transferência de massa foram reduzidas. Os resultados mostraram que, a baixas temperaturas, houve formação de H_2 e acetaleído, além da formação de C superficial devido à redução das espécies CO_x provenientes da decomposição do etanol; para temperaturas superiores, os autores observaram uma redução na seletividade de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e concomitante aumento de CH_4 e CO , mas de forma não-estequiométrica como esperado pela decomposição do acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, Equação 16). A reforma parcial deste produto primário ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$, Equação 18) foi proposta como uma rota paralela à decomposição e explicou a diferença entre os valores obtidos de CH_4 e CO .

As diferentes razões Cu/Ni empregadas nos catalisadores demonstraram que a fase de cobre é mais ativa que a de níquel, sendo que o catalisador composto por cobre puro atingiu conversão completa de etanol a $390 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que para somente níquel foi necessário aumentar a temperatura de reação para $460 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtenção de conversão total. Outra característica foi a presença de somente H_2 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ para o catalisador Cu/SiO₂, ao passo que CH_4 , CO , H_2 e C superficial apareceram na composição dos produtos quando se utilizou o catalisador Ni/SiO₂, destacando a atividade do níquel na quebra da ligação C-C e a capacidade de adsorver carbono.

A baixas temperaturas, catalisadores com razão Cu/Ni > 1 demonstraram maior conversão que apenas Cu/SiO₂, sugerindo um efeito sinérgico entre os dois metais; o aumento da dispersão do Cu também justificou a mudança na atividade destes catalisadores. Por outro lado, cobre apresentou menor dispersão em catalisadores com razão Cu/Ni < 1, e nestes casos, os perfis de TPR também indicaram completa separação das fases de Cu e Ni, o que desfavoreceu a atividade.

A maior formação de carbono na superfície do catalisador foi observada para catalisadores ricos em níquel (Cu/Ni < 1), enquanto o catalisador composto por

apenas cobre não apresentou coque. Isso confirmou que a quebra da ligação C-C, e consequente geração das espécies CH_x e CO , precursores de C, ocorreu preferencialmente no sítio de níquel ou na interação entre os dois metais.

3.4.3 Método de preparo

Liu et al. (2014) estudaram a influência do método de preparo na atividade dos catalisadores Ni-La-Ce preparados por coprecipitação, usando ácido cítrico e etilenoglicol como agentes precipitantes, e por impregnação em CeO_2 previamente precipitado, usando também ácido cítrico e etilenoglicol como solventes. Ambos foram preparados com 12% de níquel e mesma razão molar La/Ce, que segundo estudos prévios dos autores, a maior conversão de etanol e seletividade a H_2 foram obtidas para La/Ce de 0,55/0,45. Em relação à influência do método de preparo, o catalisador coprecipitado apresentou, para uma mesma temperatura, maior conversão e seletividade. A 450 °C, as seletividades a H_2 e CO_2 foram de 71,5% e 19,7% para o método de coprecipitação contra 68,8% e 17,6% para o catalisador impregnado. Além da menor seletividade aos produtos finais de reforma, houve formação de acetaldeído e acetona neste último caso, enquanto tais subprodutos, precursores de coque, foram eliminados com o método de coprecipitação. Para entender a diferença, os autores investigaram a estrutura dos catalisadores. De acordo com os difratogramas de raios X, o catalisador Ni-La-Ce-C (coprecipitado) favoreceu a formação de uma solução sólida com estrutura fluorita (característica do CeO_2); o deslocamento dos picos de difração para menores valores de 2θ e os valores do parâmetro de rede levaram os autores a concluir que tanto Ni^{2+} quanto La^{3+} sofrem difusão na estrutura cristalina do cério. Os dados de BET também mostraram que a dopagem com lantânio reduziu a sinterização das partículas de cério durante o processo de calcinação, o que acarretou em maior área específica do catalisador, comparado a CeO_2 puro. Para o catalisador Ni-La-Ce-I (impregnação), não houve formação de solução sólida e todo o conteúdo de níquel apareceu disperso sobre o suporte La-Ce. Neste caso, a menor interação entre o metal e o suporte acarretou na sinterização das partículas de níquel e, portanto, aumento do tamanho das partículas. A maior dispersão e interação metal-suporte obtidas para o catalisador Ni-La-Ce-C explicou sua maior atividade e estabilidade comparado a Ni-La-Ce-I. As imagens de microscopia e análise de carbono depositado por ATG, caracterizações realizadas pós-teste, confirmaram a maior resistência do catalisador coprecipitado na formação de coque. De

modo geral, os autores concluíram que a coprecipitação foi favorável como método de preparo de catalisadores para reforma de etanol.

As diferenças observadas na atividade e seletividade de diferentes catalisadores, sintetizados de diferentes formas, estão geralmente atribuídas às propriedades estruturais e morfológicas obtidas. Zhao e Lu (2016) apontam que a ordem de impregnação é um fator suficiente para melhorar a atividade de um catalisador. Em seu trabalho, uma gama de catalisadores Ni-Co/Al₂O₃ foi preparada por impregnação simultânea e sequencial. A caracterização mostrou que o método de preparo provocou alterações na dispersão do metal, tamanho de partícula metálica e área específica. Segundo os autores, a adição simultânea dos metais favoreceu a dispersão da fase ativa, conforme apresentado pelos resultados de quimissorção de H₂ para quantificação de área metálica. Os testes catalíticos, realizados em um reator de quartzo, com 0,5 g de catalisador, na faixa de 250 a 650 °C e razão água:etanol de 13, mostrou que a co-impregnação dos metais Ni e Co favoreceu a conversão dos subprodutos devido à maior dispersão da fase ativa. Esta condição de menor formação de CH₄ e CO (além da ausência de etileno, acetaldeído, acetona) foi a mesma na qual o catalisador se mostrou mais estável, por até 100 h de reação. Para os outros catalisadores, obtidos por impregnação sucessiva, a menor dispersão levou à redução da atividade e à deposição de coque, causando bloqueio dos sítios ativos do catalisador e consequente desativação catalítica.

Wang et al. (2016b) também destacam em seu trabalho que o método de preparo por impregnação não favoreceu a estabilidade dos catalisadores. Foram sintetizados catalisadores Ni/Al₂O₃ por coprecipitação, a partir de um precursor do tipo hidrotalcita, e impregnação de níquel em alumina comercial, o que levou à formação de diferentes estruturas de níquel sobre o suporte. Para o catalisador coprecipitado, a formação de óxidos mistos Ni-Al, observados por DRX, contribuiu para o maior efeito de interação metal-suporte. Por outro lado, somente NiO disperso sobre a superfície foi observado para o método de impregnação. Estas partículas, por se encontrarem menos aderidas ao suporte, sofrem sinterização durante o processo de ativação do catalisador, acarretando em menor área metálica disponível. Nesse sentido, a maior atividade catalítica, associada à eliminação de subprodutos C₂ (acetaldeído e etileno), indicou a coprecipitação como método favorável na síntese do catalisador Ni/Al₂O₃, uma vez que houve formação de espécies de níquel com elevado grau de interação com o suporte, além de maior área metálica que também contribuíram para a estabilidade do catalisador.

Segundo Wurzler et al. (2016), a maior interação metal suporte característica de catalisadores preparados por precipitação ocorre devido à formação de soluções sólidas entre metal e suporte. Em óxidos metálicos que possuem estruturas cristalinas semelhantes, a inserção do metal ativo é caracterizada pela sua difusão na matriz do suporte, como demonstrado para os catalisadores NiO-MgO. Neste trabalho, os autores sintetizaram diferentes suportes de óxido de magnésio, por precipitação e envelhecimento da suspensão, precipitação e decomposição de precursor $Mg(NO_3)_2$, e estudaram a influência do método de preparo do suporte na atividade e estabilidade dos catalisadores. Após obtidos os três suportes, níquel foi adicionado por impregnação com um teor de 5% em massa. Os perfis de RTP indicaram que houve maior formação de solução sólida para o suporte obtido por precipitação, enquanto aquele derivado da decomposição de $Mg(NO_3)_2$, levou principalmente à formação de NiO *bulk* disperso sobre a superfície do suporte. Os espectros de XANES realizados sobre as amostras (com ativação *in situ* usando 5% H_2/He) indicou que mesmo após 1 h de redução a 1023 K, a solução sólida NiMgO permaneceu sobre o catalisador precipitado, com um teor superior a Ni^0 . Essa característica explica a maior atividade do catalisador precipitado na reação de reforma de etanol e a ausência de subprodutos como acetaldeído, acetona, éter, etileno, pois o óxido misto se mantém ao longo da reação. Para os outros dois catalisadores avaliados, acetaldeído ainda foi observado na composição de saída. Em relação à estabilidade, houve queda da conversão de etanol para todos os catalisadores ao longo de 28 h de operação. Entretanto, a caracterização realizada nas amostras pós-reação demonstrou que a desativação ocorreu somente pela deposição de carbono (em função das condições experimentais utilizadas, que foram 20 mg de catalisador, razão de alimentação água:etanol de 3:1 e temperatura de 500 °C) e não houve sinterização de níquel.

Wurzler et al. (2016) concluíram seu trabalho dizendo que o método de preparo altera significativamente a redutibilidade dos catalisadores devido à formação de solução sólida e, conseqüentemente, a atividade e seletividade, assim como Wang et al. (2016a), que atribuíram a eliminação de subprodutos à formação de óxidos mistos de Ni-Al. Outros trabalhos de reforma de etanol para produção de hidrogênio também destacam que o método de síntese modifica a estrutura dos catalisadores, que é um dos fatores responsáveis pela melhora na seletividade da reação.

Neste contexto, Fang et al. (2012) atribuem a ausência de CO na composição dos produtos à elevada dispersão de níquel sobre o suporte de céria. Neste

estudo, catalisadores de Ce-Ni foram preparados por coprecipitação e impregnação de Ni em CeO₂. Os testes catalíticos foram realizados com 50 mg, a 450 °C e uma razão água:etanol de 21:1, simulando um processo de fermentação para produção de bioetanol (sem destilação do álcool, ou do inglês, *crude ethanol*). Mesmo com uma elevada quantidade de água, os catalisadores preparados por impregnação rapidamente se desativaram (somente 1 h de reação), ao passo que o método de coprecipitação favoreceu a estabilidade por um período de até 5 h sob reação, sem redução da conversão ou mudança na seletividade. Para esta condição, etanol foi completamente convertido a H₂, CO₂ e CH₄. Apesar da deposição de carbono, avaliada por OTP-O₂ e microscopia sobre os catalisadores utilizados, não houve queda da atividade para o catalisador coprecipitado.

Segundo os autores, o menor tamanho de partícula de níquel para catalisadores coprecipitados, comparados àqueles impregnados, foi o que favoreceu a atividade. Vale destacar deste trabalho que além da estabilidade do catalisador, decorrência da estrutura obtida através da coprecipitação, a eliminação de CO foi um grande avanço obtido por Fang et al. (2012). A sua conversão completa, além de aumentar o rendimento a H₂, viabiliza o processo de reforma de etanol como um meio de produção de H₂ para todos os tipos de células a combustível.

Alves da Silva et al. (2016) também contemplam em seu trabalho que a modificação do método de preparo ocasionou aumento da atividade catalítica e eliminação de CO nos produtos, considerando no estudo série de catalisadores bimetalicos 1%Cu/5%Ni (m:m) suportados em nióbio por impregnação, troca iônica e coprecipitação. Os autores, após caracterização dos catalisadores e avaliação da atividade catalítica, concluíram que o método de coprecipitação permitiu a síntese de um novo catalisador para reforma de etanol e produção de hidrogênio. Os difratogramas de raios X indicaram que o método de troca iônica e impregnação ocasionou a formação de Nb₂O₅ hexagonal como estrutura cristalina do suporte, enquanto a coprecipitação levou a um óxido misto de Nb₂O₅ e NbO₂. Os perfis de RTP-H₂ também indicaram a formação de diferentes estruturas da fase ativa. Em relação ao método de troca iônica, as reduções de cobre e níquel ocorreram isoladamente, enquanto que no método de impregnação, a redução do cobre se iniciou em menores temperaturas e acelerou a redução do níquel, indicando um efeito sinérgico entre as duas espécies metálicas; já para o catalisador preparado por coprecipitação, a redução primária do cobre se iniciou a maiores temperaturas comparado aos outros dois catalisadores, que segundo os autores, ocorreu devido a formação do óxido misto entre cobre e nióbio. Neste caso, a redução do níquel

também se iniciou em menores temperaturas, e foi atribuída principalmente a cristallitos de níquel dispersos sobre a superfície do catalisador. A quantificação da área metálica também permitiu aos autores afirmarem que o método de preparo alterou significativamente a dispersão metálica. Para o cobre, a maior dispersão foi observada para o catalisador obtido por coprecipitação; por outro lado, níquel foi favoravelmente dispersado pelo método de impregnação, fato atribuído principalmente à acidez e área específica do suporte.

Os testes catalíticos reportados por Alves da Silva et al. (2016) foram realizados em uma microunidade, utilizando 200 mg de catalisador, em uma razão água:etanol de 10:1, a 450 °C e 500 °C, e permitiram algumas conclusões interessantes. Segundo os autores, a formação do óxido misto para o catalisador coprecipitado favoreceu a atividade deste catalisador, tanto na reação de deslocamento gás-água, o que ocasionou a eliminação de CO dos produtos, quanto na reforma de CH₄, devido à baixa produção deste subproduto. Além disso, não houve formação de subprodutos de desidratação; apesar da elevada acidez deste catalisador, os autores afirmam que a baixa força do sítio ácido não favoreceu a desidratação de etanol. A deposição de carbono, embora tenha sido detectada por microscopia e quantificada por OTP-O₂, não ocasionou significativa desativação dos catalisadores; os difratogramas de raios X pós-reação mostraram que não ocorreu sinterização dos metais.

As propriedades obtidas por diferentes métodos de preparo de catalisadores acarretam em mudanças na composição dos produtos e na atividade da reação de reforma de etanol com vapor d'água. Os efeitos de interação metal-suporte, dispersão de fase ativa, além de propriedades estruturais e morfológicas são as responsáveis pela atividade e seletividade de um catalisador.

3.5 Cinética e Mecanismo de reação de reforma de etanol com vapor d'água

Catalisadores de cobre e níquel tem apresentado elevada atividade, e assim Kumar et al. (2016) investigaram o mecanismo da reação de reforma de etanol sobre estes metais. Segundo os autores, o uso simultâneo de Cu e Ni apresentou diferença na atividade catalítica quando comparado aos mesmos metais separados. Para o estudo, foram sintetizados catalisadores de Cu, Ni e CuNi (na proporção molar 1:1) pelo método de combustão para a formação das soluções sólidas. Houve formação de sólidos com elevada porosidade em todos os casos, observada por meio das imagens de MEV

(microscopia eletrônica de varredura), mas para o caso do catalisador CuNi, as nanopartículas foram menores comparadas ao catalisador de Ni puro. As imagens de MET (microscopia eletrônica de transmissão) também demonstraram que houve maior porosidade para a solução sólida mista. Além disso, a incorporação do cobre no sólido reduziu o teor de carbono depositado na superfície do catalisador após o teste (de 28% de C para o catalisador de Ni para ~18% no catalisador CuNi).

Em relação ao mecanismo, no qual a técnica de desorção termoprogramada de etanol ou mistura etanol/água com infra-vermelho (IV) *in situ* foi utilizada, foram observadas diferentes rotas para cada catalisador. No primeiro caso, onde etanol puro foi estudado, o espectro de IV demonstrou duas formas de adsorção dessa espécie independente do catalisador. A primeira ocorreu pela quebra da ligação OH e consequente formação de espécie etóxi adsorvida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$), e a outra forma de adsorção de etanol ocorreu pela formação de 1-hidroxietyl (CH_3CHOH^*), proveniente da remoção de um hidrogênio α . O mecanismo prosseguiu com a segunda desidrogenação destas espécies, levando à formação de acetaldeído. A partir desta etapa, o mecanismo proposto se modificou em função da presença de níquel.

Para o catalisador composto apenas por cobre, acetaldeído adsorvido sofre uma condensação, gerando espécies acetato que se decompõem para a formação direta de CO_2 . Por outro lado, os mecanismos que ocorrem sobre Ni ou Cu/Ni são semelhantes. As bandas do espectro de IV demonstraram que a reação nestes casos ocorre através da rápida decomposição de acetaldeído e surgimento de bandas atribuídas a espécies CH_3^* e CO^* , precursores de metano e monóxido de carbono.

Para o catalisador bimetálico CuNi, Kumar et al. (2016) afirmaram que ocorre uma migração do acetaldeído formado na superfície de Cu para a de Ni, devido à ausência de espécies acetato, observadas para o catalisador composto por somente Cu. Essa migração do acetaldeído explica a formação exclusiva de CH_4 e CO como produto da reação. Ainda segundo os autores, a obtenção de CO_2 , neste catalisador, se deu então pela reação de deslocamento gás-água. A adição de água nos testes de reação termoprogramada não modificou as bandas vibracionais da adsorção de etanol dos espectros e, portanto, o mecanismo inicial de desidrogenação foi o mesmo.

Na Figura 3 é apresentado o mecanismo proposto pelos autores nos diferentes catalisadores sintetizados.

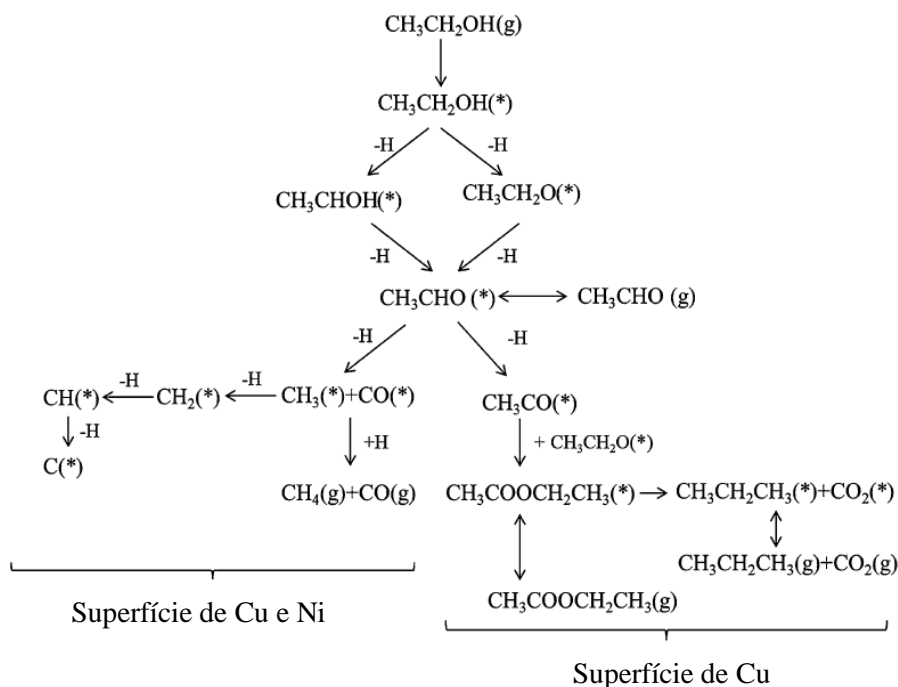


Figura 3 – Mecanismo de abstração de hidrogênio de etanol em superfícies de Cu, Ni e CuNi. (Fonte: KUMAR et al., 2016).

Padilla et al. (2010) também avaliaram o mecanismo da reação de REV sobre catalisadores de cobalto e níquel suportados em zircônia por reação superficial termoprogramada e acompanhada por espectrometria de massas acoplado ao sistema reacional. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida de 5% (m:m) de Ni ou Co sobre ZrO_2 . A reação foi conduzida em um reator de quartzo (100 mg de catalisador, 0,42 – 0,50 mm), com razão água/carbono de 4,84. Previamente à saturação da superfície com os reagentes, os catalisadores foram reduzidos *in situ* e resfriados até 25 °C, e então, argônio saturado com a mistura reagente foi adsorvido ao catalisador durante 20 min, e logo após, iniciou-se o aquecimento do sistema até 900 °C.

Os resultados demonstraram que hidrogênio é o primeiro produto obtido, tanto para catalisador de cobalto quanto de níquel e sua produção foi atribuída à desidrogenação primária do etanol. Para o catalisador de níquel, com o progresso da reação, somente traços de metano foram observados, e hidrogênio e dióxido de carbono foram os principais produtos identificados nos espectros. Os autores atribuíram a reforma direta de acetaldeído como a principal reação que ocorreu. Por outro lado, para o catalisador de cobalto, foram obtidos picos de metano, etano e acetona antes do pico de dióxido de carbono. Este comportamento demonstra que a atividade do cobalto na quebra

das ligações C-C foi superior, haja vista a formação de CH₄ nos produtos; a formação de C₂H₆ foi explicada pela junção de grupamentos metila (-CH₃), enquanto a acetona foi formada pela condensação do intermediário acetaldeído. Portanto, a formação de CO₂ para este catalisador de Co ocorreu em função da reforma destes subprodutos com vapor d'água.

A atividade do cobalto na quebra da ligação C-C do etanol também foi observada por Ma et al. (2012), que realizaram um estudo baseado na teoria de função densidade para o mecanismo da reação de reforma de etanol, indicando as energias e arranjos mais estáveis dos intermediários envolvidos na reação sobre este metal. Os resultados teóricos apresentados concordaram com o modelo experimental fornecido por Padilla et al. (2010). A primeira etapa de reação apresentada foi a desidrogenação do etanol (Figura 4), com baixa barreira energética e exotérmica (-0,72 eV). Foi também determinado, neste trabalho teórico, que a etapa determinante da reação é a quebra da ligação C-C e formação de grupos CH₃ e CHO, etapa na qual os maiores níveis de energia estão envolvidos.

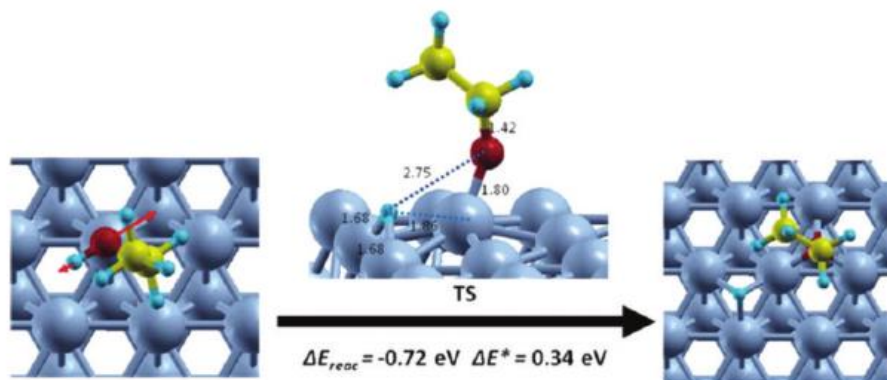


Figura 4 – Estudo teórico do mecanismo de adsorção de etanol em cobalto. (Fonte: MA et al., 2012)

Zhang et al. (2008) propuseram o mecanismo da reação de REV em catalisador Ir/CeO₂ por meio da análise dos produtos intermediários da reação. A reforma de cada subproduto foi realizada e assim cada etapa de reação pode ser avaliada separadamente. Os autores concluíram que a etapa inicial para este catalisador também foi a desidrogenação do etanol a acetaldeído, que se decompõe a CH₄ e CO ou sofre condensação seguida por descarboxilação, formando acetona. A reforma da acetona direta levou à produção de H₂ e CO₂, enquanto a reforma de CH₄ e a reação de deslocamento gás-água aumentam o rendimento dos produtos finais. A mesma tendência foi apresentada

nos testes de reforma de cada um dos subprodutos estáveis com vapor d'água, e também permitiu concluir que não ocorre reação de metanação neste catalisador.

Apesar da diferença entre os catalisadores de Ni e Co, avaliados por Padilla et al. (2010), e Ir/CeO₂ do trabalho de Zhang et al. (2008), ambos concordam que a primeira etapa da reação de reforma de etanol ocorre via desidrogenação do etanol para formação de acetaldeído, devido à maior estabilização das espécies formadas.

Assim, para a maioria dos catalisadores estudados na literatura, os mecanismos de reação se baseiam nas estruturas mais estáveis adsorvidas. Wang et al. (2009b) avaliaram a capacidade redox de Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt e Au na reforma de etanol. Todos os metais foram mantidos na mesma estrutura cristalina e orientação superficial (111), caracterizando átomos de alta coordenação. Os cálculos de barreira energética usando DFT (Teoria de Função Densidade) para a dissociação inicial do grupo O-H da molécula de álcool, gerando espécies etóxi adsorvidas, seguiu a ordem Co<Ni<Rh<Ir, e as maiores foram Cu, Ag e Au. A elevada barreira energética da quebra de ligação C-C foi considerada etapa determinante do processo. Em relação à estrutura eletrônica, aquelas com maior densidade de compartilhamento de elétrons foram as estruturas de Rh e Ir, o que justifica a elevada eficiência destes metais na reação de reforma.

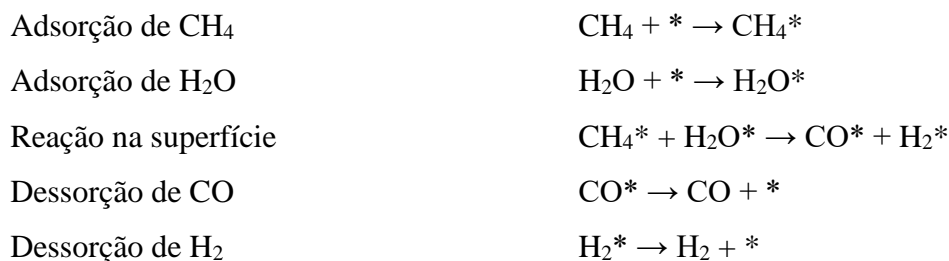
As diferenças eletrônicas e barreiras energéticas também variam para um único metal, quando este possui orientação superficial diferente. Alterando-se esta propriedade, Sun et al. (2013) mostraram em seu trabalho que a desidrogenação de etanol a espécies etóxi em superfícies de cobre Cu(111), Cu(110) e Cu(100) possuem barreiras energéticas diferentes, sendo de 1,15, 0,72 e 0,67 eV, respectivamente, indicando que a desidrogenação do etanol em catalisador de cobre é sensível à estrutura e ocorre preferencialmente em átomos de baixa coordenação.

Como apresentado, diferentes subprodutos são obtidos ao longo do processo de REV. A literatura reporta a desidrogenação, decomposição de acetaldeído, reforma de metano e *shift* como as principais reações que ocorrem para formação de H₂ e CO₂ (SIVARAMAKRISHNAN et al., 2010; HOU e HUGHES, 2001; KALAMARAS et al., 2009), que dependem do catalisador e condições reacionais. Em função das etapas que ocorrem, vários autores têm apresentado estudos de mecanismo e cinética destas reações intermediárias a fim de entender e melhorar o processo global de reforma de etanol.

O primeiro subproduto estável possivelmente obtido no processo de REV é acetaldeído, proveniente da desidrogenação primária do etanol. A reforma seguiria, portanto, pela quebra da ligação C-C existente na molécula deste aldeído ou sequências de desidrogenações. Segundo Sivaramakrishnan et al. (2010), 80% da decomposição deste aldeído ocorre pela ruptura da ligação C-C, gerando dois subprodutos mais estáveis: CH₄ e CO, ou CH₃ e HCO adsorvidos. Os autores propuseram tal mecanismo por meio de análises de infra-vermelho *in situ* com reação termoprogramada e análise das bandas obtidas no espectro, e concluíram que a rota de decomposição para formação de espécies CH₃ e HCO é favorecida quando comparada à formação de CH₄ e CO, mas que depende das propriedades da fase ativa e suporte dos catalisadores.

Metano, por se tratar de uma molécula muito estável, tem sua adsorção nos sítios ativos do catalisador desfavorecida, portanto, aparece como uma possível etapa determinante (RDS) do processo. Por isso, diferentes sistemas catalíticos têm sido investigados para se entender o mecanismo da reação de reforma de metano, já que esta etapa compõe a REV (MAIER et al., 2011; ZHU et al., 2013; KARAKAYA et al., 2016).

Robinson et al. (2013) investigaram em seu trabalho as possíveis etapas determinantes de velocidade no mecanismo de reação de reforma de CH₄ e desenvolveram a cinética da reação, usando lei de potência e também pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood, do catalisador Ni/Mg/K/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida. Os testes foram realizados em reator de leito fixo, isentos de efeitos difusionais e na faixa de 525 °C a 700 °C. A metodologia empregada pelos autores foi a de variar a composição de alimentação CH₄:H₂O, e após, co-injetar no reator os produtos H₂, CO e CO₂ mantendo-se a composição CH₄:H₂O fixa; nestes testes, a proporção produto:metano foi de aproximadamente 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1. O mecanismo proposto foi composto de adsorção dos reagentes, reação na superfície e dessorção dos produtos,



Cada uma das cinco etapas foi admitida como a determinante, e a expressão da cinética foi desenvolvida considerando as outras em equilíbrio.

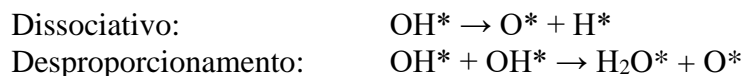
Adicionalmente, o modelo de lei de potências foi ajustado aos dados experimentais por regressão não-linear usando o modelo:

$$r = k(P_{\text{CH}_4}^a)(P_{\text{H}_2\text{O}}^b)(P_{\text{H}_2}^c)(P_{\text{CO}}^d)(P_{\text{CO}_2}^e)$$

Os resultados demonstraram que o componente que mais influenciou a taxa de reação foi o próprio CH_4 , comparado às outras espécies, e houve um aumento quase linear na taxa de conversão de metano com o aumento de sua pressão parcial. Vapor de água pareceu ser indiferente na conversão de metano; entretanto, foi destacado neste trabalho que a razão $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ é importante, uma vez que embora o aumento da pressão parcial de água não favoreça a taxa de reação, diminui a formação de coque na superfície do catalisador. Em relação aos produtos H_2 , CO e CO_2 , o aumento na pressão parcial destes componentes acarretou na queda da taxa de reação, explicada pelos autores como uma adsorção competitiva entre as espécies. O ajuste dos dados experimentais às expressões da cinética demonstrou que ambos os modelos – lei de potências e reação na superfície obtida pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood – ajustaram-se satisfatoriamente aos dados. Entretanto, as potências relativas a todos os componentes, exceto CH_4 , foram muito insignificantes, o que indica que a cinética é basicamente de primeira ordem em relação a CH_4 . Com isso, os autores afirmaram que a adsorção ou reação na superfície de CH_4 adsorvido são as etapas limitantes do processo. Considerando as expressões da cinética baseadas na adsorção da água, ou dessorção de CO ou dessorção de H_2 como etapas determinantes não houve bom ajuste dos dados experimentais.

A literatura também apresenta muitos trabalhos que investigam o mecanismo da reação de deslocamento gás-água, devido à presença de CO na composição do gás efluente de diferentes catalisadores na REV, indicando ser esta uma possível etapa com elevada barreira energética (HUANG et al. 2010). Além da fase ativa, a estrutura do metal e/ou óxido metálico presente tem sido apontada como a principal característica que afeta esta reação. Fajín et al. (2009) analisaram a adsorção de CO e H_2O em superfícies de Cu (111) e Cu (321). A presença de cobre de baixa coordenação – aquelas superfícies compostas por degraus em sua estrutura – favoreceu a rota associativa de oxidação do CO , levando à formação de espécies carboxil, OCOH . Segundo os autores, dois possíveis mecanismos podem ocorrer na oxidação do CO em superfícies de cobre; no primeiro, chamado de mecanismo redox, há formação de oxigênio atômico pela dissociação secundária da água ou por reação de desproporcionamento, enquanto no segundo, a

formação desta espécie ocorre pela junção de dois radicais hidroxila, gerando também água adsorvida.



Destaca-se deste trabalho que independente da estrutura, foi afirmado, por meio dos resultados de DFT, que catalisadores de cobre seguem as rotas redox ou associativa de oxidação para obtenção de carboxil adsorvido e que a dissociação da água é a etapa determinante. Neste sentido, a reação de deslocamento gás-água, que participa do processo de reforma de etanol com vapor d'água, se apresenta como uma possível etapa determinante do processo global principalmente pela etapa de ativação da água. Mais do que isso, o processo de formação de CO₂ na REV ocorre, portanto, por um mecanismo de oxidação de CO para formação de HOCO, que posteriormente se decompõe para gerar o produto final.

Zeng e (2016) estudaram a cinética da reação de reforma de etanol sobre o catalisador 2%Ni/Mg(Al)O, obtido a partir de precursor do tipo hidrotalcita. O estudo cinético foi realizado a 500 °C, sob pressão atmosférica com diferentes tempos de contato, na faixa de 0,03 – 0,50 mg.min/mL. Na condição de estado estacionário, os principais produtos observados foram acetaldeído e etileno. Para maiores tempos de contato, houve uma diminuição na formação de acetaldeído e aumento de etileno. Isso demonstra que a formação de tais espécies ocorreu em diferentes sítios ativos; além disso, a diminuição na formação de acetaldeído, com aumento do tempo de contato, e simultânea formação de CH₄, CO e CO₂, confirmam a hipótese de que estes produtos são oriundos de reações secundárias, dependentes do tempo de contato com o catalisador, e consequentemente da conversão inicial de etanol. Em relação a hidrogênio, o aumento da sua seletividade tanto em baixos tempos de contato, como em altos tempos de contato, corrobora a sua formação tanto pela desidrogenação do etanol quanto pela reforma dos subprodutos formados (CH₄ e CO).

O efeito da pressão parcial de água e etanol demonstrou que houve uma adsorção competitiva entre essas duas espécies. O aumento na pressão parcial da água, a uma dada pressão de etanol e tempo de contato, constantes, ocasionou uma queda na taxa de conversão inicial de etanol, o que segundo os autores, indica uma ordem negativa para a água na cinética da reação; por outro lado, o aumento na pressão parcial de etanol

acarretou em maior seletividade a C_2H_4 frente a C_2H_4O , indicando que a razão H_2O/C_2H_5OH possui forte influência na taxa de reação e na formação inicial de produtos. Neste caso, o aumento da pressão parcial da água, embora tenha um efeito negativo na conversão inicial de etanol devido à adsorção competitiva entre as espécies, desfavoreceu a reação de desidratação. A energia de ativação aparente, obtida a partir do gráfico $\ln(r) \times 1/T$, foi de 110,34 kJ/mol, e segundo os autores este valor depende tanto da extensão quanto das condições de reação. Assim, a etapa limitante da reação também pode sofrer alterações em decorrência do tempo de contato. De forma geral, a investigação cinética demonstrou que acetaldeído e etileno são os produtos primários da reação e são formados em sítios diferentes, paralelamente; além disso, etanol e água competem pelo mesmo sítio no processo de adsorção. As expressões para a taxa de reação foram obtidas separadamente para a água e etanol, e se demonstraram dependentes da condição de reação:

$$r = 0,19P_{H_2O}^{-0,42}, \text{ para } 0,0163 \text{ atm de etanol no início da reação;}$$

$$r = 0,24P_{H_2O}^{-0,40}, \text{ se } 0,0269 \text{ atm de etanol for utilizado no início da reação; e}$$

$$r = 0,26P_{H_2O}^{-0,38}, \text{ para } 0,0408 \text{ atm de etanol como condição inicial.}$$

enquanto para o etanol, as expressões da taxa de consumo obtidas foram:

$$r = 0,094P_{C_2H_5OH}^{0,64}, \text{ para } 0,0232 \text{ atm de água no início da reação;}$$

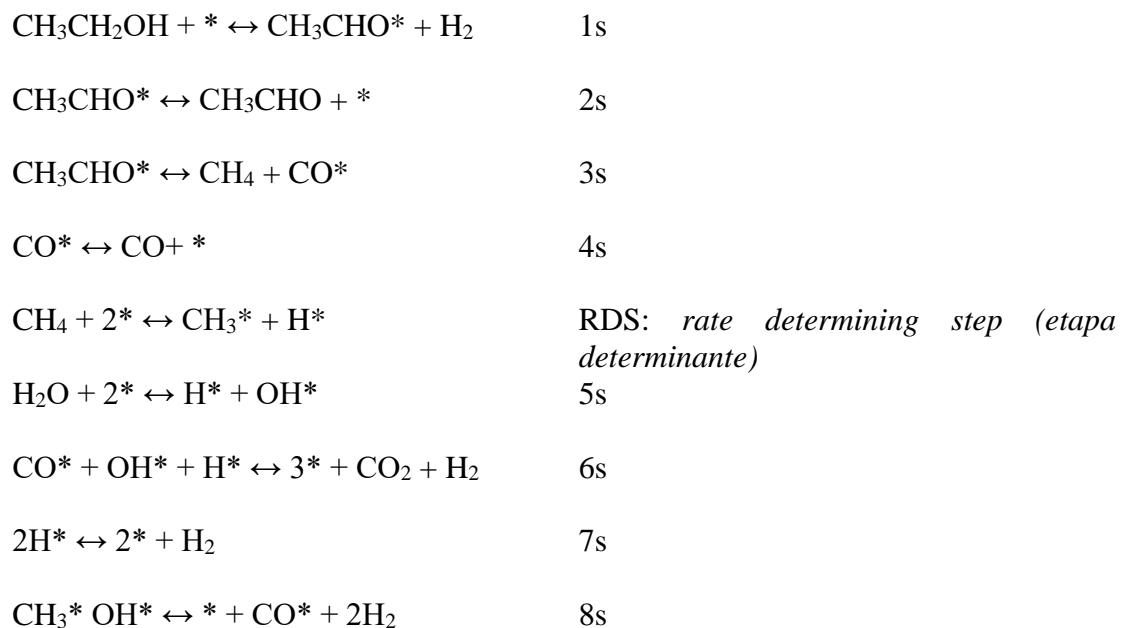
$$r = 0,072P_{C_2H_5OH}^{0,60}, \text{ para uma condição inicial de } 0,0500 \text{ atm de água;}$$

$$r = 0,057P_{C_2H_5OH}^{0,59}, \text{ para } 0,0918 \text{ atm de água inicialmente.}$$

A partir das regressões, os autores demonstraram que a reforma de etanol sobre o catalisador Ni/Mg(Al)O apresentou mais de uma expressão da cinética, além de diferentes ordens de reação para etanol e água. Tais expressões foram obtidas apenas para um pequeno tempo de contato estudado – 0,05 mg.min/mL e a 500 °C. Os autores afirmam que as interações competitivas entre etanol e água com o catalisador são um fenômeno crítico para a reação de reforma de etanol, e que, portanto, a cinética depende fortemente das concentrações de tais espécies.

Diferentes resultados foram obtidos por Wu et al. (2014) para o catalisador comercial 15% Ni/ γ - Al_2O_3 , o que demonstra a dependência da cinética da

reação com o tipo de catalisador, já destacado por Zeng et al. (2016). Para o estudo cinético, os autores propuseram um ajuste de modelo de potências e expressões derivadas do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Foram consideradas como principais reações a desidrogenação do etanol, decomposição de acetaldeído, reforma a vapor de metano e reação de deslocamento gás-água como reações parciais que completam o processo de reforma de etanol. O mecanismo, composto por quatorze reações, foi então simplificado para estimativa dos parâmetros e então consideradas apenas oito reações elementares, conforme descrito abaixo:



Onde * denota um sítio ativo livre. A partir do mecanismo, a expressão para a taxa de reação baseada na etapa limitante foi derivada e os parâmetros cinéticos ajustados. Os testes foram realizados na faixa de 200 °C a 600 °C, com uma razão molar de alimentação água:etanol de 10. Os dados de taxa de reação foram obtidos a partir da expressão:

$$r = \frac{dX}{d\left(\frac{m}{n_0}\right)}$$

ou seja, a partir das inclinações dos gráficos de conversão em função do tempo de contato. Para o modelo de lei de potências, foi considerada apenas a influência parcial de etanol, uma vez que o excesso de água na alimentação pode ser considerado como constante. Assim, o ajuste foi realizado para uma expressão do tipo:

$$r = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} P_{C_2H_5OH}^n$$

A regressão dos dados cinéticos ao modelo de potências acima demonstrou que a ordem de reação para o etanol foi de $n = 1,52$ ($R^2 = 0,918$). Entretanto, a expressão da cinética derivada do mecanismo, na qual a adsorção dissociativa do metano foi tomada como etapa determinante, levou a um melhor ajuste dos dados experimentais ($R^2 = 0,981$). Ainda segundo os autores, a energia de ativação da reação de reforma sobre o catalisador Ni/Al₂O₃ foi de 31,8 kJ/mol.

Diferentemente do trabalho de Zeng et al. (2016), Wu et al. (2014) demonstraram que a ordem de reação referente a etanol, é maior que a unidade. Segundo os autores, a ordem de reação maior que um indica que não há competitividade entre as espécies adsorvidas. Os valores de K_i (constantes de adsorção/dessorção), ajustados pelo modelo mecanístico, demonstraram que os subprodutos acetaldeído, metano e hidrogênio rapidamente se desorvem da superfície do catalisador, o que está de acordo com o apresentado pelo modelo de potências.

Zhang et al. (2014) também realizaram o estudo cinético da reforma de etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio. Para os testes, 0,1 g de catalisador Ni/Al₂O₃ foi utilizado no estudo, e as condições de reação foram na faixa de 300 a 400 °C, razão água:etanol na alimentação de 8:1, e a vazão volumétrica de alimentação variando na faixa 0,033 – 0,26 mL/min. Previamente ao levantamento dos dados cinéticos, os autores realizaram estudos de reação superficial termoprogramada, o que possibilitou propor um mecanismo para a reação.

Nesse trabalho, os autores mostraram que as reações que ocorrem primeiramente sobre a superfície do catalisador são a desidrogenação a acetaldeído e decomposição a metano e monóxido de carbono do etanol; entretanto, a pequena concentração de acetaldeído remanescente demonstrou que este subproduto rapidamente se decompõe e consecutivamente ocorre aumento na seletividade a CH₄ e CO. Posteriormente, o aumento de hidrogênio, associado às reduções de CH₄ e CO indicam que a reforma de metano e reação de deslocamento gás-água ocorrem sobre este catalisador, mecanismo que se assemelha ao apresentado por Wu et al. (2014). Devido à elevada taxa na qual acetaldeído se decompõe, esta etapa não foi considerada como determinante. Assim, foram adotadas três etapas limitantes de reação, e as expressões da taxa de reação, considerando o modelo de Eley-Rideal, que descrevem o mecanismo são:

$$r_{ED} = k_2 K_1 P_{EtOH} C_v^2$$

$$r_{SMR} = k_3 \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{K_7} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_3 K_5} \right) C_v$$

$$r_{WGS} = k_4 \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_5} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_4 K_6} \right) C_v$$

$$C_v = \frac{1}{1 + K_1 P_{EtOH} + P_{CO}/K_5 + P_{CO_2}/K_6 + P_{CH_4}/K_7}$$

Onde os índices *ED*, *SMR*, *WGS* e C_v referem-se às reações de desidrogenação, reforma de metano, deslocamento gás-água e concentração de sítios ativos vazios, respectivamente.

Para estimativa dos parâmetros cinéticos foi utilizado o método de algoritmos randômicos para solucionar as equações diferenciais referentes às equações da taxa de reação, e mínimos quadrados para ajuste aos dados experimentais. Para as constantes cinéticas, a equação de Arrhenius foi implementada para determinação da energia de ativação, o que levou aos valores de 187,7, 138,5 e 52,8 kJ/mol para as reações de *ED*, *SMR* e *WGS*, respectivamente. Os autores demonstraram que a desidrogenação do etanol é a etapa determinante da reação (maior energia de ativação), com um ajuste satisfatório ($R^2 = 0,95$) dos dados experimentais.

Vale destacar que Zeng et al. (2016), Wu et al. (2014) e Zhang et al. (2014) utilizaram para o estudo cinético da reforma de etanol catalisadores parecidos, compostos de níquel suportado em alumina. Entretanto, as equações da taxa de reação, bem como os valores de energia de ativação, foram muito diferentes. Isto ocorre em função das condições experimentais utilizadas, que levam o sistema a diferentes mecanismos de reação e, portanto, variações na energia de ativação.

Como apresentado, as diferentes condições de reação, empregadas no estudo cinético proporcionam diferentes resultados, e a mudança do catalisador deve levar a maiores diferenças. Esta é uma das conclusões que se pode extrair do trabalho de Sahoo et al. (2007), que utilizaram um catalisador diferente dos anteriormente apresentados, composto de Co/Al₂O₃.

Os autores estudaram a influência da temperatura (400 a 700 °C), da razão água:carbono na alimentação (3 a 8) e do tempo de contato W/F (3 a 17 kg/(mol/s))

no estudo cinético. Previamente, foram realizados testes com diferentes regimes de escoamento e tamanhos de partícula para avaliar as resistências à transferência de massa interna e externa. Baseado em dados da literatura e na distribuição de produtos, foi proposto um mecanismo baseado na teoria de Langmuir-Hinshelwood, composto principalmente pelas reações de reforma de etanol (sendo a desidrogenação para formação de acetaldeído a etapa determinante), decomposição e deslocamento gás-água, e a partir da consideração de etapa determinante de reação, as expressões da taxa foram obtidas considerando todas as outras em equilíbrio. Para a estimativa dos parâmetros do modelo cinético, foi utilizado o método de regressão não-linear e minimização da soma dos quadrados dos resíduos, comparando os dados preditos aos experimentais.

O modelo cinético composto pelas três reações – reforma, decomposição e deslocamento gás-água – foi satisfatório para ajustar os dados experimentais. As energias de ativação encontradas foram 82,7, 71,3 e 43,6 kJ/mol, respectivamente. Segundo os autores, as similaridades entre os valores das energias de ativação para as duas primeiras reações indicam que ambas ocorrem, o que explica a seletividade simultânea a acetaldeído, metano e monóxido de carbono para baixos tempos de contato. Para a última reação do modelo, o menor valor de energia de ativação, associado à queda na seletividade a CO para maiores tempos de contato, sugere que esta reação também acontece no progresso da reação e, portanto, o modelo composto pelas reações de reforma de etanol, decomposição e deslocamento foi satisfatório para representar os dados experimentais.

A cinética da reação de reforma de etanol, como apresentada, depende do mecanismo que se desenvolve no progresso da reação. Este mecanismo é norteado pelas propriedades do catalisador, seja da fase ativa, do suporte ou de outros componentes. Além disso, as condições experimentais utilizadas no estudo cinético também influenciam a expressão da taxa de reação obtida, o que não restringe o processo de REV a um único modelo cinético. Nesse sentido, a revisão da literatura aqui apresentada destaca que a reforma de etanol com vapor d'água além de ser termodinamicamente favorecida, possui a composição do gás de saída dependente da natureza do catalisador e condições do processo. Para um dado sistema catalítico, portanto, vários mecanismos estão associados e diferentes modelos cinéticos podem ser obtidos, o que ajuda a melhorar a eficiência do processo e maximizar a produção de hidrogênio.

CAPÍTULO IV

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação do Catalisador

Estudos prévios resultaram na seleção do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y preparado por coprecipitação (ALVES DA SILVA et al., 2016) para os estudos cinéticos realizados nesse trabalho. A nomenclatura do catalisador foi adotada em função das diferentes estruturas observadas no suporte deste material. Este material possui elevada atividade na reação de reforma de etanol, garantindo principalmente formação de hidrogênio e dióxido de carbono, baixa produção de metano, ausência de monóxido de carbono e produtos de desidratação (etileno e éter etílico). O emprego dos teores metálicos, na proporção de 1 e 5% m:m da fase ativa, foi previamente estabelecido e baseado em testes catalíticos onde houve menor produção de subprodutos estáveis (RIZZO e FERNANDES-MACHADO, 2001).

Para a síntese, ácido nióbio (HY-340 80% de Nb₂O₅, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM) foi solubilizado em uma solução de ácido oxálico 1 mol/L, na proporção de 34,3 mL de solução por grama de ácido nióbio. A reação foi mantida a 90 °C, sob agitação, até completa solubilização e formação de oxalato de nióbio. Após a solubilização, soluções de Cu(NO₃)₂.6H₂O (Synth) e Ni(NO₃)₂.6H₂O (Synth) foram adicionadas ao oxalato de nióbio. A coprecipitação foi realizada pela adição de solução de NaOH 1 mol/L até pH próximo de 11, controlado por um pHmetro de bancada (Quimis, modelo Q400AS). A suspensão foi mantida sob agitação por 10 min. Então, o precursor foi filtrado, seco em estufa a 105 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 5 h. Para a amostra de Nb_xO_y, o mesmo procedimento foi realizado, sem a etapa de adição dos metais cobre e níquel. Foi também preparado Nb₂O₅, obtido pela calcinação direta de HY-340, a 500 °C por 5 h.

4.2 Caracterização

4.2.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) com calorimetria diferencial exploratória (CDE) foi realizada em um equipamento TA-Instruments (USA), utilizando cerca de 10 a 15 mg de amostra, acondicionada em cápsula de platina e mantida aberta durante a análise. Uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) foi empregada na análise. A perda de massa foi calculada utilizando o programa TA60.

4.2.2 Composição química total

A técnica de abertura das amostras consistiu em adicionar 0,5 mL de água régia (HNO₃ e HCl na proporção 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico a um recipiente de teflon contendo 0,200 g de amostra, mantido em uma chapa de aquecimento. Após o volume reduzir substancialmente e solubilização visual da amostra, retirou-se o recipiente da chapa. Após resfriamento, foram adicionados: 10 mL de água deionizada, 5 mL de H₃BO₃ (4%) e 1 mL de HCl concentrado (fumeante). O recipiente foi levado novamente para a chapa de aquecimento. A solução foi retirada da chapa assim que apresentou um aspecto límpido. Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL, completando o volume com água deionizada. As concentrações (porcentagem) dos íons metálicos foram então determinadas nestas soluções das amostras solubilizadas por espectrometria de absorção atômica em chama em equipamento Spectra AA, Modelo 50B da Varian, utilizando padrões de Cu e Ni.

4.2.3 Análise textural por adsorção-dessorção de N₂

As amostras foram submetidas à adsorção-dessorção de N₂ a 77 K para caracterização textural em equipamento NOVA 1200 séries da Quatachrome. Todas as amostras foram ativadas em vácuo para remoção de possíveis adsorbatos, a 300 °C durante 4 h. As isotermas foram utilizadas para determinação da área específica pelo método BET, área de microporos utilizando o método t-plot e para a região mesoporosa foi empregada a metodologia BJH. Foram determinados o volume específico, tamanho e

distribuição de tamanho de poros, com o método DA (Dubinin-Astakhov) para microporos, e BJH para a mesoporos. Em todas as amostras, a validade do método BET foi baseada na constante C associada à interação do adsorbato/adsorvente, sendo $C > 0$.

4.2.4 Análise estrutural

Com o objetivo de identificar o estado cristalino na estrutura do catalisador, foram utilizadas análises de DRX (difração de raios X) pelo método do pó. Os difratogramas das amostras calcinadas e reduzidas foram obtidos em equipamento Bruker, modelo D8 Advanced equipado com forno XRK 900, com 2θ variando entre 5° e 65° , com passo de $0,019^\circ$, $0,58^\circ/\text{min}$ de velocidade do goniômetro, e fonte de radiação Cu-K α (40 kV e 35 mA). Previamente à análise com redução, as amostras foram submetidas a uma atmosfera de 1,75% H₂/Ar e mantidas a 500°C por 5 h, com substituição da atmosfera redutora a cada 30 min. Os difratogramas de raios X foram obtidos em vácuo e os picos identificados com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do ICDD (International Conference on Diffraction Data) e analisados em software X'pert High Score Philips Plus, versão 1.0. O tamanho médio de cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer, Equação 23, em que d_p é o tamanho médio de partícula, K o fator de forma adimensional, específico para cada formato de cristalito (adotado como 0,9), λ é o comprimento de onda da fonte utilizada (1,54 Å), β é média geométrica entre a largura à meia altura do pico e alargamento do equipamento e θ o ângulo de Bragg.

$$d_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (23)$$

4.2.5 Redução à temperatura programada (RTP)

Para verificar o grau de interação da fase ativa com o suporte, bem como a redutibilidade dos precursores, amostras dos catalisadores com o equivalente de 5 mg de fase ativa foram submetidas à análise de redução termoprogramada. As amostras foram acondicionadas em um reator de quartzo em formato de U com placa de vidro sinterizado. A vazão da mistura redutora composta de 1,75% H₂/Ar foi ajustada em 30 mL/min e a redução aconteceu desde a temperatura ambiente até 1000°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O gás efluente foi quantificado (em consumo de H₂) usando um DCT e multímetro acoplado à linha. Para cada amostra, deconvolução gaussiana foi utilizada para avaliar os

diferentes níveis de interação, bem como a temperatura do pico de redução e a fração reduzida.

4.2.6 Dessorção à temperatura programada (DTP-NH₃ e DTP-CO₂)

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito Chembet 3000 da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica, usando cerca de 100 mg de amostra. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min por 1 h, para remoção de possíveis adsorbatos presentes nas amostras. Posteriormente, a fase metálica foi reduzida com uma mistura 5% H₂/N₂ a 90 mL/min numa taxa de 10 °C/min até 500 °C, mantidas nessa temperatura por 1 h e então resfriadas com N₂. Após, a adsorção de amônia a 100 °C foi realizada utilizando 75 mL/min de uma mistura de 5% NH₃/N₂. Para o CO₂, a mesma vazão deste adsorbato puro foi utilizada, e a temperatura de adsorção foi de 30 °C. Em seguida, a fração fisissorvida foi removida com fluxo de N₂ durante 2 h. A dessorção da parte quimissorvida foi acompanhada numa taxa de 10 °C/min até a temperatura final de 700 °C. A quantificação foi feita por comparação com padrão após deconvolução gaussiana dos perfis de dessorção.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

As micrografias das amostras foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da Tescan. Para análise de EDX foi utilizado equipamento Penta FET Precision da Oxford Instruments, com detector secundário, de tensão HV de 20 kV. As análises foram realizadas na Central de Microscopia Eletrônica – CME, da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. Foram obtidas por meio do espectro, a composição química superficial de cobre, níquel e nióbio, bem como o mapeamento desses componentes a fim de verificar a dispersão destes elementos na superfície das amostras.

4.2.8 Área metálica - Decomposição quimissorviva de N₂O e Quimissorção de H₂

Para quantificar a área metálica, tamanho médio de partícula e dispersão, uma unidade multipropósito Chembet da Quantachrome Instruments foi utilizada. Cerca de 100 mg de amostra foram previamente tratadas sob fluxo de 30 mL/min de N₂ a 300 °C para remoção de adsorbatos. A fase metálica foi previamente reduzida sob fluxo de 5% H₂/N₂, a 10 °C/min até 500 °C, mantidas por 1 h nessa temperatura e resfriadas sob fluxo de N₂ puro, 90 mL/min até 35 °C. Para a área de cobre metálico, N₂O a uma vazão de 75 mL/min foi utilizado durante 30 min, e logo após, o sistema foi purgado com N₂ para remoção da fração fisissorvida. Um segundo TPR-H₂ foi realizado sobre a amostra, nas mesmas condições que o da ativação, e o consumo de H₂ foi atribuído à redução da monocamada de CuO formada devido à decomposição de N₂O. A quantificação foi realizada utilizando-se padrão de CuO puro.

Para o níquel, o mesmo procedimento foi realizado nas amostras até a etapa de ativação. Pulsos de 5% H₂/N₂ foram realizados sobre a amostra reduzida para uma quimissorção seletiva de monocamada de H₂ sobre o níquel. Após a saturação da superfície, o sistema foi também purgado com N₂ e a dessorção da fração quimissorvida acompanhada a uma taxa de 10 °C/min, de 35 a 700 °C. O tamanho médio de partículas, de acordo com ANDERSON (1975), foi então estimado segundo a Equação 24, onde a_m e v_m são quantidade de átomo por área e átomo por volume. Para o cobre, têm-se $a_m = 1,47 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ e $v_m = 1,42 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$; para o níquel, $a_m = 1,54 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ e $v_m = 1,52 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. A dispersão de cada fase, D, foi estimada de acordo com a Equação 25.

$$d_{\text{partícula metálica}} = \frac{6 \left(\frac{a_m}{v_m} \right)}{D} \quad (24)$$

$$D = \frac{\text{átomos de metal na superfície, calculado pela quimissorção}}{\text{átomos de metal bulk, determinado por absorção atômica}} \quad (25)$$

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Descrição da Unidade Reacional

Os testes reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo de aço inox em formato de U ($D_{in} = 4$ mm e $D_{ex} = 6$ mm, $L = 40$ cm). O sistema permite ajuste de temperatura, vazão de alimentação, razão molar de reagentes na alimentação e massa de catalisador. Os testes foram divididos em duas etapas: reator diferencial (baixo tempo de contato, baixo W/F_{A0}) utilizando bomba peristáltica, e reator integral (elevado tempo de contato, alto W/F_{A0}) com sistema de arraste por inerte com saturadores. Em todos os testes, os dados cinéticos foram obtidos em estado estacionário, durante 2 h de reação, conforme demonstrado em trabalhos anteriores (ALVES DA SILVA et al., 2016), e a carga de catalisador foi sempre renovada. Para cada teste, a conversão X foi calculada de acordo com a Equação 26, onde F_{A0} e F_A são as vazões molares: inicial e final de etanol.

$$X = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (26)$$

A seletividade média da espécie i , S_i foi calculada pela Equação 27, que relaciona a vazão molar de uma dada espécie à soma de todas as outras formadas.

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (27)$$

Em todos os testes, o produto gasoso foi recolhido usando uma ampola gasométrica de vidro, de 37 mL, com auxílio de kit de transferência em aço inox, e injetado em cromatógrafo Trace ThermoFinnigan (coluna de aço inox 3 m \times 1/8" com Poropak N 80/100 mesh em série com uma peneira molecular 13X, com DCT e Ar na fase móvel); a fração líquida foi analisada também em cromatógrafo gasoso, Varian 3300 (coluna 10% Carbowax 20M em CHR Chromosorb W HP, 3 m \times 1/8", equipado com DCT e He de fase móvel). Na Figura 5 é apresentado um esquema da unidade reacional utilizada.

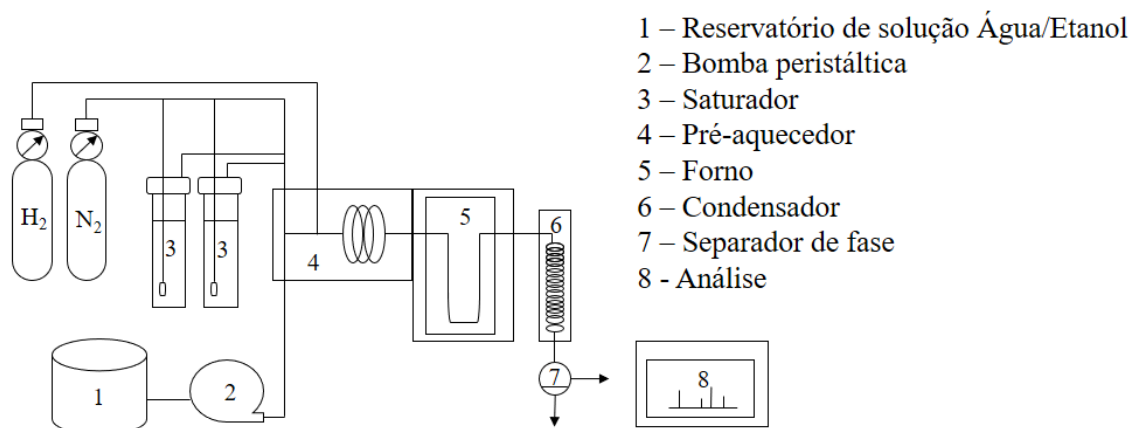


Figura 5 – Esquema da unidade reacional

4.3.2 Reator diferencial e Efeito do tempo de contato

Foram utilizados 10 mg de catalisador, com tamanho médio de partículas entre 0,075 e 0,150 mm, sílica inerte na proporção catalisador:sílica de 1:10 (m:m), com ativação prévia *in situ* usando H₂ como gás redutor na vazão de 30 mL/min, com aquecimento a 10 °C/min até 500 °C e mantido por 1 h. Então o sistema foi purgado e mantido na temperatura da reação utilizando N₂. A seguir, a vazão mássica de reagentes foi ajustada com o uso de bomba peristáltica e a vazão volumétrica de N₂ com um bolhômetro. Após vaporização dos reagentes a 200 °C, a mistura H₂O/C₂H₅OH/N₂ seguiu para o reator mantido em um forno, equipado com termopar tipo K. O leito catalítico foi mantido a 450 °C. Na saída do reator, um condensador, resfriado a 7 °C com uso de banho termostático, foi usado para recuperar a fase não reagida e produtos líquidos. A condição de regime diferencial foi obtida aumentando-se progressivamente a vazão total, mantendo a composição de alimentação, até que a conversão de etanol fosse inferior a 10%. A partir desta condição, as taxas de reação foram calculadas de acordo com a Equação 28, onde W é a massa de catalisador e \bar{X} a conversão média (obtida como a média aritmética de quatro alíquotas por teste catalítico, a cada 30 min), e F_{A0} a vazão molar inicial de etanol.

$$r_A = \frac{F_{A0}\bar{X}}{W} \quad (28)$$

Previamente ao levantamento dos dados de taxa de reação, a análise de resistência à transferência de massa externa foi realizada com diferentes velocidades de escoamento, mantendo a razão W/F_{A0} constante. Para verificar a existência de resistência

interna, a taxa de reação foi obtida usando partículas nas faixas de tamanho de $0,045 < \varphi < 0,075$ mm, $0,075 < \varphi < 0,104$ e $0,104 < \varphi < 0,150$ mm.

Para o estudo cinético, os dados foram obtidos a diferentes composições de água/etanol na alimentação, ainda em condição diferencial, e a velocidade de reação diretamente obtida na saída do reator. Tais testes foram realizados em triplicata, e os valores médios de taxa de reação de etanol com os respectivos desvios-padrões amostrais (delimitado pelas barras de erros superior e inferior) foram considerados nos resultados. Os testes foram realizados com razões molares nominais água:etanol de 3; 1,66; 1,25; 0,83; 1; 1,8; e 2,4 em triplicata, de tal forma que o regime cinético diferencial fosse garantido em função do baixo tempo de contato empregado.

4.3.3 Reator integral

Para o levantamento de dados com elevado tempo de contato, foi utilizado um sistema de arraste da mistura reagente por saturação, que permite desconsiderar efeitos de expansão ao longo da reação devido à elevada quantidade de inerte. Dois saturadores encamisados, de aço inox e volume aproximadamente de 1 L, contendo água deionizada e etanol (Anidrol, 99,5%), foram mantidos às temperaturas T1 e T2 com o auxílio de dois banhos termostáticos. Dois termopares tipo J, no interior de cada saturador, foram utilizados para verificar as temperaturas. A vazão do gás de arraste foi controlada independentemente para cada saturador. Após ajustada a vazão em cada saturador (aproximadamente 30 mL/min), a mistura C₂H₅OH/H₂O/N₂ foi aquecida em pré-aquecedor a 200 °C e seguiu para o reator, no qual foram utilizados 200 mg de catalisador previamente ativados com H₂ (30 mL/min, 500 °C por 1 h). Nessa etapa, os testes catalíticos foram realizados em triplicata, com a mesma vazão e composição de reagentes, variando-se a temperatura de 400 °C a 500 °C. As temperaturas T1 e T2, referentes à água e etanol, respectivamente, foram determinadas a partir da Equação de Antoine, para uma dada razão de pressões parciais água:etanol:inerte, conforme as Equações 29 e 30.

$$\ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}(\text{kPa}) = 16,3872 - \frac{3885,7}{230,17 + T1(^{\circ}\text{C})} \quad (29)$$

$$\ln P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{V}}(\text{kPa}) = 16,8958 - \frac{3795,17}{230,918 + T2(^{\circ}\text{C})} \quad (30)$$

Nesta etapa, foi mantida uma razão molar 1:10 de etanol:água, e portanto, os saturadores foram mantidos a 18 e 83 °C, respectivamente para etanol e água.

4.4 Ajuste de parâmetros cinéticos

O ajuste dos parâmetros cinéticos dos modelos foi realizado de duas formas. Para o modelo de Potências, o método dos mínimos quadrados na regressão linear foi utilizado (Apêndice A). Para os modelos mecanísticos, foi utilizado o método de regressão não-linear implementado pelo software Maple 18, onde a rotina *NonlinearRegression with LLSolve* utilizada busca minimizar o desvio padrão residual, considerando os quadrados das diferenças entre os valores preditos e observados como função objetivo.

4.4.1 Análise dos modelos cinéticos com adição de C₂H₄O, CH₄, CO, H₂ e CO₂

Os subprodutos da reação de reforma, C₂H₄O, CH₄ e CO, além dos produtos finais H₂ e CO₂ foram adicionados na alimentação do sistema para efeito de comparação dos resultados experimentais com os preditos pelos modelos cinéticos. Foram avaliadas quatro diferentes composições de alimentação destas cinco espécies, em triplicata. Para isto, os testes foram realizados em regime diferencial, com 10 mg de catalisador previamente reduzidos *in situ* (30 mL/min de H₂, 500 °C por 1 h), a 450 °C. A razão molar H₂O:C₂H₅OH foi mantida constante na proporção 3:1 e N₂ foi utilizado no balanço para manter a mesma vazão total em todos os testes. A composição de saída e taxa de reação de etanol foram obtidos na saída do reator, conforme as Equações 27 e 28.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Análise Termogravimétrica

Na Figura 6 é apresentado o perfil de ATG/CDE para o catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y. A linha de perda de massa comprova a eliminação completa dos sais precursores utilizados na síntese do catalisador no processo de calcinação a 500 °C por 5 h. Uma redução na massa de aproximadamente 2% foi observada, que se inicia a 25 °C e se estende até próximo de 100 °C, podendo ser atribuída à perda de água adsorvida.

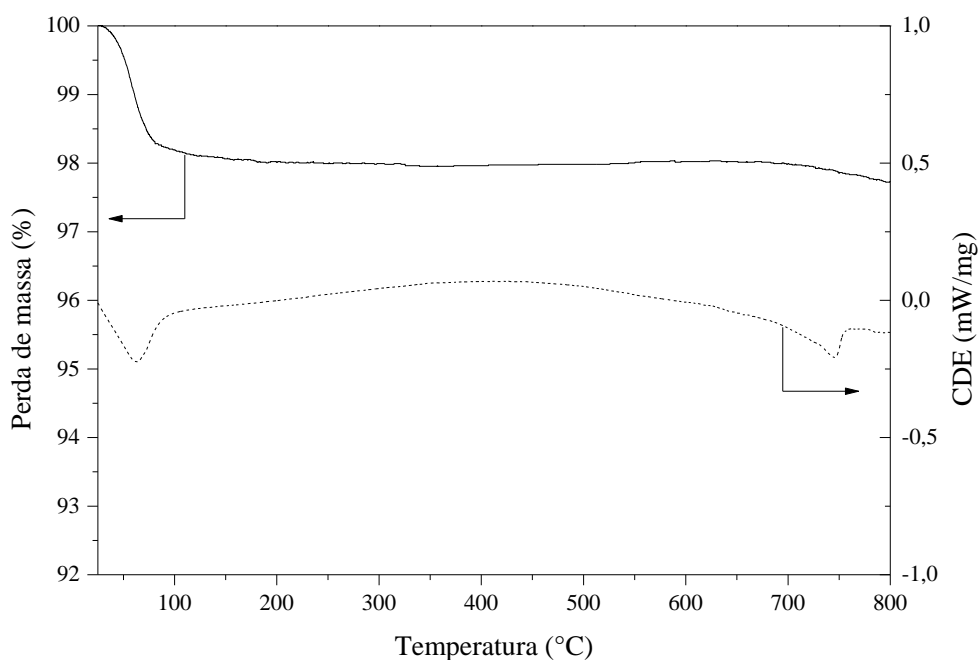


Figura 6 – Perfil de ATG/DSC para catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

A ausência de picos na curva de DSC indica que houve completa transformação do HY-340, utilizado na síntese do catalisador, e não ocorrem transições da fase cristalina do suporte na faixa de 500 °C a 800 °C.

A partir destes perfis, pode-se afirmar que o procedimento empregado na calcinação do catalisador foi suficiente para remoção de umidade e resíduos

provenientes dos precursores utilizados na síntese. Além disso, o material demonstrou elevada estabilidade térmica, garantindo que não há mudanças estruturais ou reações entre as fases sólidas em função da temperatura.

5.1.2 Teor metálico por absorção atômica

A composição química do catalisador foi obtida para verificar se o processo de coprecipitação metálica foi efetivo na recuperação total dos íons presentes em solução. Na Tabela 1 estão apresentados os valores obtidos, em fração mássica, para cada metal que compõe o catalisador.

Tabela 1 – Quantificação metálica obtida por espectrofotometria de absorção atômica

Catalisador	Metal	Teor nominal	Teor real
Cu-Ni/Nb _x O _y	Cu	1%	1,27%
	Ni	5%	5,79%

Uma variação entre o teor nominal e real foi observado, com um erro de 27% a mais para o cobre e 16% para o níquel. Tais variações podem ter ocorrido por uma mudança no teor nominal de água no precursor HY-340. Mesmo com tais diferenças, o método de preparo foi satisfatório e os teores sugerem que todas as fases precipitam de forma equivalente.

5.1.3 Análise textural por adsorção-dessorção de N₂

Os perfis de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K estão apresentados na Figura 7. Para o suporte puro Nb_xO_y, obtido pelo mesmo método de preparo que o catalisador, conforme classificação da IUPAC, a isoterma se apresentou como do tipo IV com histerese similar a H4, característica de sólidos mesoporosos e poros estreitos tipo fenda (SING et al., 1985).

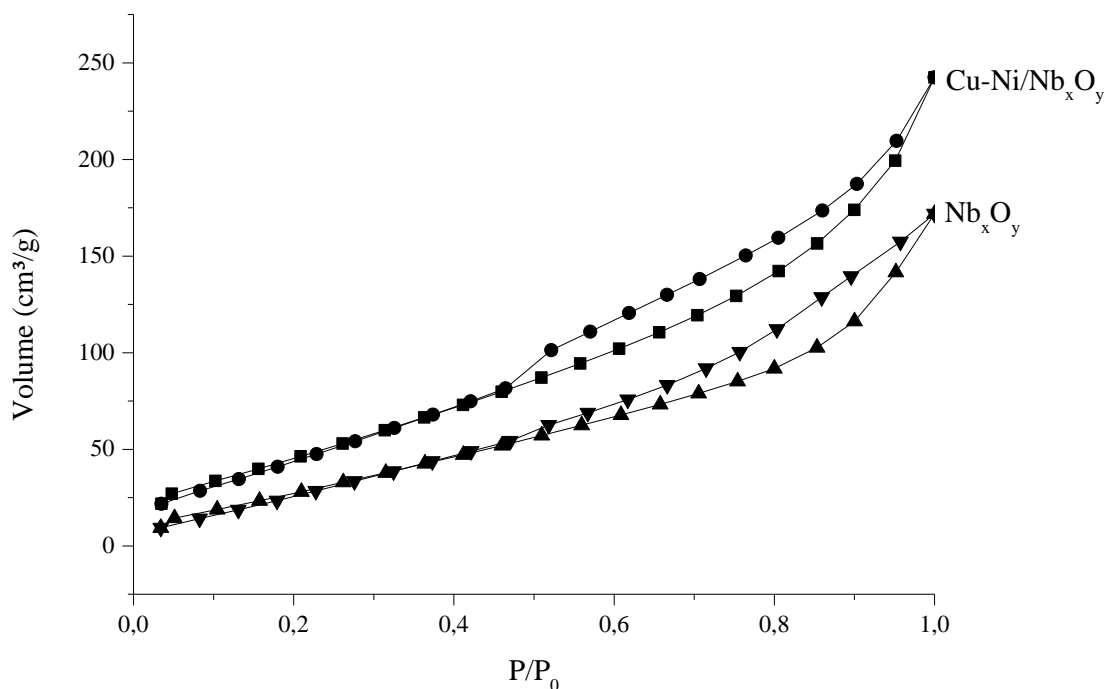


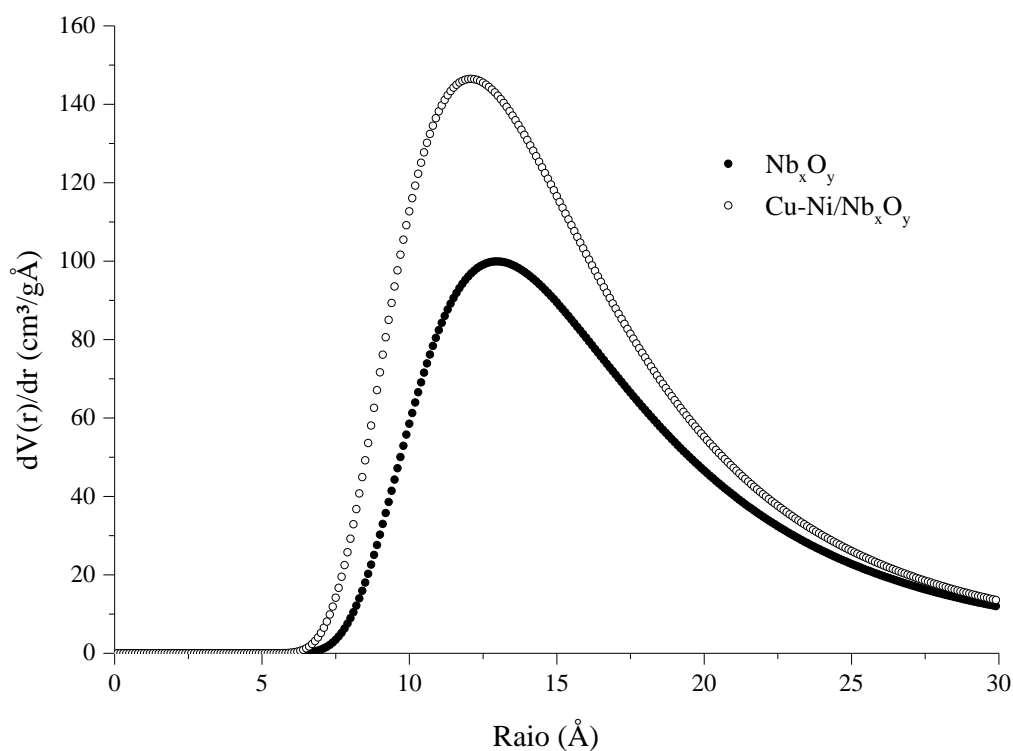
Figura 7 – Isotherma de adsorção-desorção de N_2 para catalisador e suporte.

O mesmo tipo de isoterma foi observado para a amostra $Cu-Ni/Nb_xO_y$, característica de sólido essencialmente mesoporoso, porém com volume maior de N_2 adsorvido. Houve também aumento no volume de poros após a coprecipitação dos metais com o suporte de nióbio, diferentemente dos processos típicos de impregnação, onde a redução do volume específico é acompanhada pela diminuição do tamanho médio de poros devido à obstrução pela fase ativa. O aumento na porosidade do catalisador em relação ao óxido de nióbio pode ter ocorrido em função do método de preparo. No processo de coprecipitação, a formação de hidróxidos metálicos pela hidratação dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} acarreta em maiores aglomerados que, após a calcinação, geram os óxidos na matriz do suporte, aumentando a porosidade (HAN et al., 2016).

A distribuição de tamanho de poros segundo modelo DA, apresentada na Figura 8, mostra uma distribuição monomodal com máximo na região mesoporosa, conforme indicando também pelos valores de diâmetro médio na Tabela 2. O aumento de área específica e volume de poros de forma proporcional indica aumento da porosidade pela presença dos óxidos de cobre ou níquel, misturados na estrutura do catalisador com óxidos de nióbio.

Tabela 2 – Propriedades texturais do suporte e catalisador

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)	Constante C (método BET)
Nb _x O _y	14,4	0,027	37,7	8,9
Cu-Ni/Nb _x O _y	21,1	0,038	37,6	14,4

**Figura 8** – Distribuição de tamanho de poros segundo modelo DA.

O tamanho médio de poros foi obtido pela distribuição do modelo BJH, apresentada na Figura 9. As curvas apresentam máximos para valores muito próximos de tamanho de poros do suporte puro e catalisador, e indicam que não há bloqueio da estrutura porosa do suporte pelos óxidos da fase ativa.

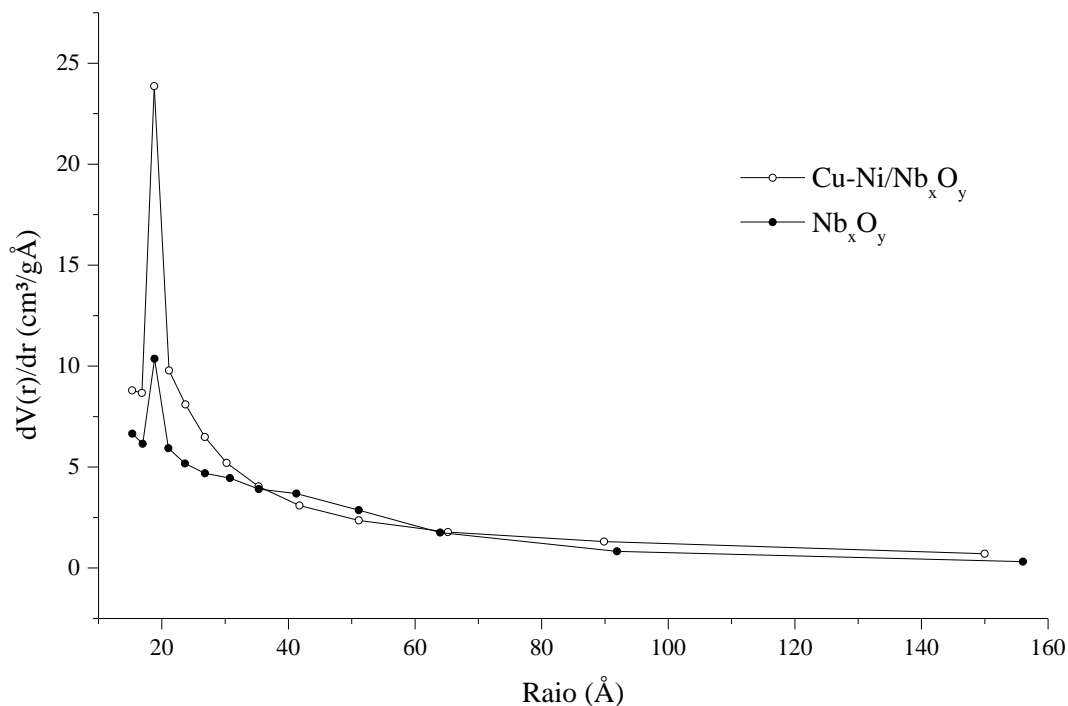


Figura 9 – Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH.

5.1.4 Análise estrutural

A análise estrutural foi realizada pelo método de difração de raios X nas amostras em forma de pó. Os difratogramas obtidos foram então comparados entre si e com os padrões disponíveis do ICDD (International Conference on Diffraction Data). Na Figura 10, os difratogramas de nióbio hidratado (HY-340), Nb₂O₅ e Nb_xO_y calcinados a 500 °C por 5 h estão apresentados.

Para a forma hidratada HY-340 não foi observado nenhum pico de difração, o que é característico de materiais amorfos. Após sua calcinação, a organização da estrutura levou à formação de Nb₂O₅ cristalino em estrutura hexagonal, com os principais planos de difração identificados pelas linhas da ficha catalográfica PDF#07-0061.

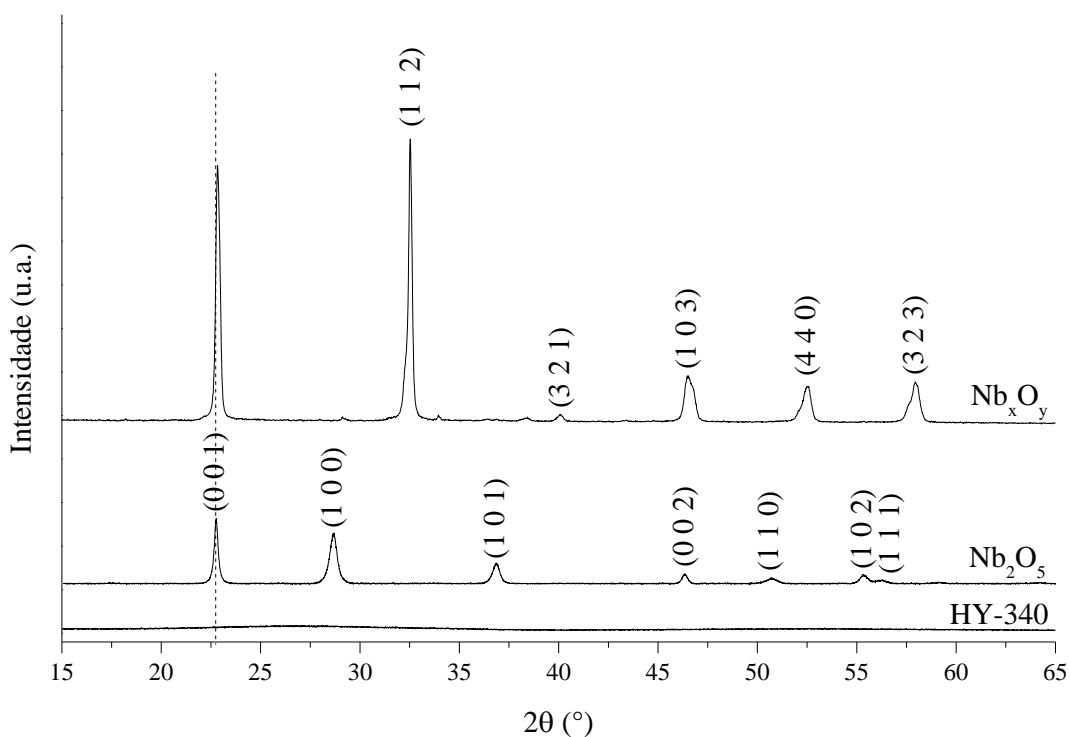


Figura 10 – Difratoograma de raios X das amostras HY-340, Nb₂O₅ e Nb_xO_y.

Para a amostra precipitada, Nb_xO_y, somente o plano cristalino (001) de Nb₂O₅ foi observado. Os outros picos de difração são característicos de NbO₂ tetragonal, de acordo com as linhas da ficha PDF #76-1095. Devido à presença de duas estruturas de nióbio, este material foi denominado por Nb_xO_y. Além da mudança na estrutura, a cristalinidade para o suporte Nb_xO_y foi superior em relação ao Nb₂O₅, observada pelas intensidades dos difratogramas.

Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de CuO e NiO, obtidos a partir da calcinação direta dos sais de nitrato precursores a 500 °C por 5 h. Também são apresentados os difratogramas dos metais Cu e Ni, obtidos pela redução *in-situ* dos óxidos de cobre e níquel.

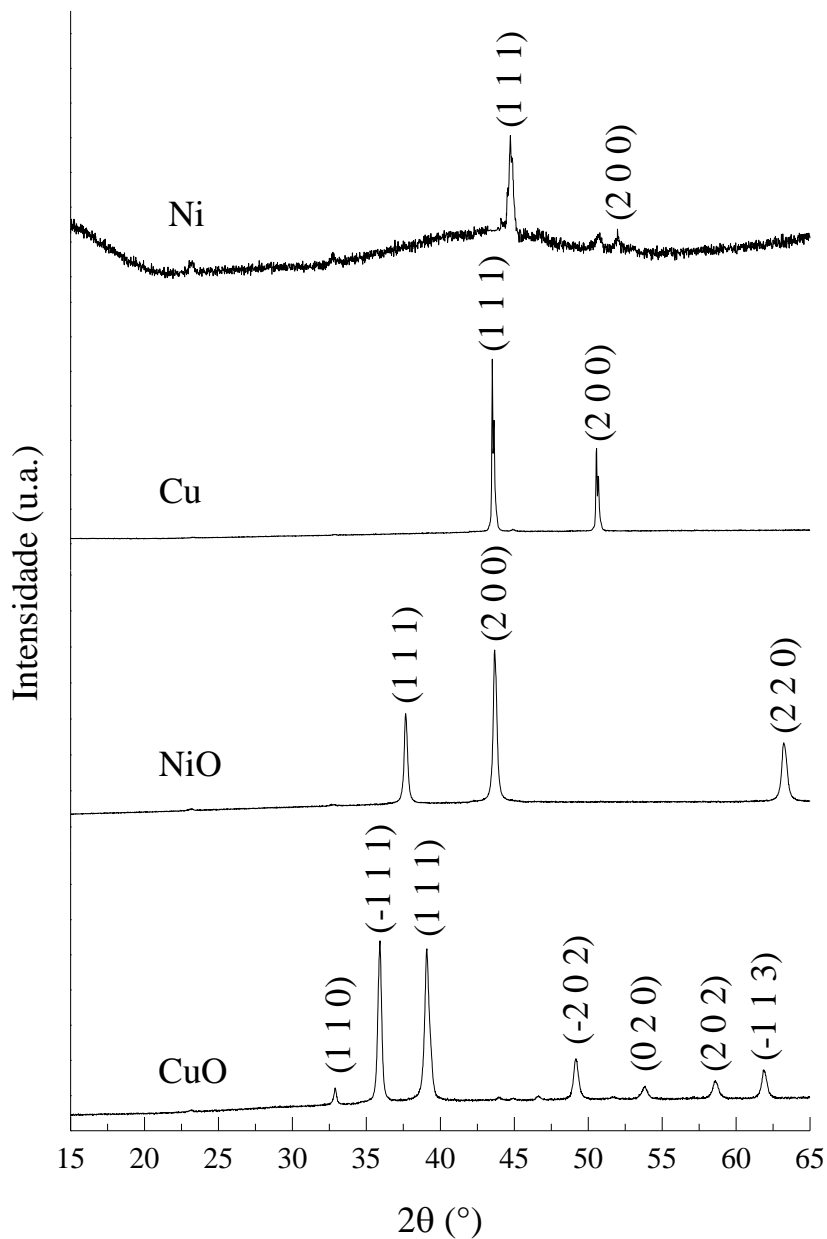


Figura 11 – Difratoograma de CuO, NiO, Cu e Ni com redução *in situ*.

Os difratogramas demonstram que todas as amostras possuem elevada cristalinidade, com exceção da amostra de níquel metálico. Entretanto, os picos de difração foram bem definidos e sem sobreposição entre as fases oxidadas e reduzidas de cada metal.

Para CuO foram identificados os planos cristalográficos referentes à estrutura monoclinica a partir das linhas de difração do padrão PDF #01-1117. Em relação ao NiO, o difratograma apresentado é característico de sua estrutura cúbica (PDF #01-1239). Ambos os óxidos apresentaram planos cristalinos de elevada e baixa coordenação, o que sugere irregularidade da superfície, relacionada à formação de degraus, quinas e bordas na estrutura (FAJÍN et al., 2009). Estes difratogramas foram utilizados como referências na análise da amostra do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y oxidado.

Na Figura 12, o difratograma obtido para a amostra Cu-Ni/Nb_xO_y apresentou picos bem definidos, característicos de material com elevada cristalinidade.

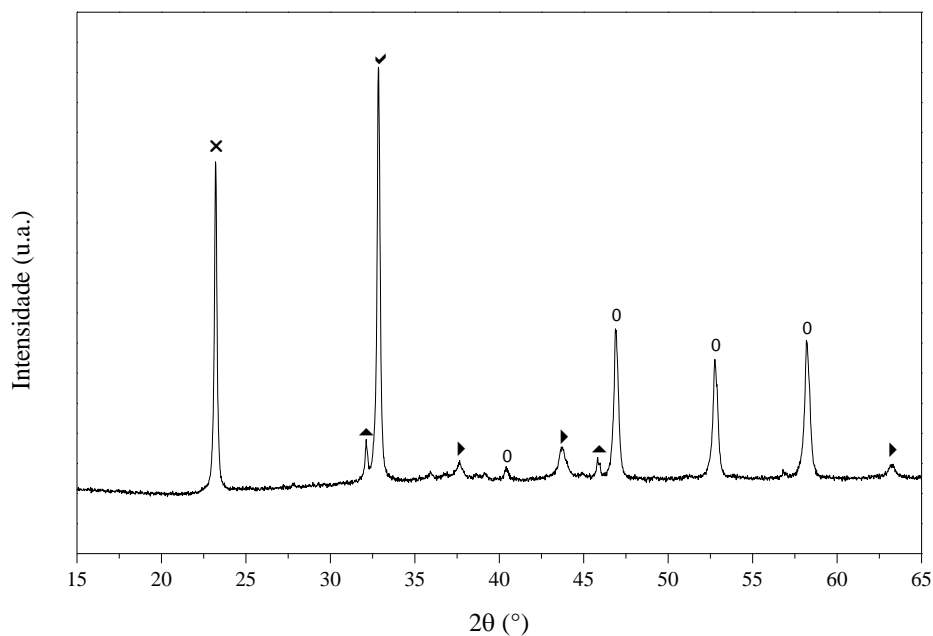


Figura 12 – Difratograma do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y oxidado. ▶ : NiO; ▲ : CuNb₂O₆; ✓ : CuNbO₃; x: Nb₂O₅; 0: NbO₂

A coprecipitação metálica não alterou a maior parte da estrutura do suporte, com os mesmos picos de Nb₂O₅ e NbO₂ compondo sua matriz. Entretanto, a incorporação dos metais levou à formação de óxidos dispersos sobre a superfície, bem como de óxidos mistos. Foram observados picos de difração para NiO em estrutura cristalina cúbica. Tais picos podem ser atribuídos a cristálicos de óxidos de níquel dispersos na superfície do catalisador. Para o cobre, não foram obtidos picos de difração de CuO, indicando pequeno tamanho de partículas ou formação de óxidos amorfos. Ou

ainda, com baixo teor de cobre no catalisador e a formação de óxidos mistos pode não haver CuO de forma livre.

Entretanto, a formação de óxidos mistos, identificados pelas linhas de difração de CuNb_2O_6 com estrutura ortorrômbica (PDF #82-0417) e CuNbO_3 (PDF #24-0368) monoclinico, indicam elevado efeito de interação metal-suporte, e tais estruturas podem ser atribuídas à inserção de íons Cu^{2+} no suporte (NURUNNABI et al., 2005). Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros da estrutura cristalina e tamanho de cristalitos.

Tabela 3 – Parâmetros de rede das estruturas cristalinas de NbO_2 , NiO , CuNbO_3 e CuNb_2O_6

Óxido	Estrutura	Ângulo de Difração (2θ)	Parâmetros de rede (Å)			Tamanho de cristalito (nm) _(h k l)
			a	b	c	
NbO_2 ¹	Tetragonal	32,5288	9,6930	9,6930	5,9850	50,5 _(1 1 2)
NiO	Cúbico	43,2869	4,1710	4,1710	4,1710	32,6 _(2 0 0)
CuNbO_3	Monoclinico	32,8209	3,8360	10,4320	5,5460	55,2 _(0 0 2)
CuNb_2O_6	Ortorrômbico	32,1198	14,0190	5,6230	5,1070	87,7 _(3 1 1)

¹: Valores obtidos a partir do difratograma do suporte puro.

A diferença entre os valores dos parâmetros de rede da amostra NbO_2 e óxidos CuNbO_3 e CuNb_2O_6 indicam que não há formação de solução sólida (SOUZA et al., 2016). Estes óxidos mistos apresentaram maior tamanho comparados a NbO_2 puro, o que corrobora a hipótese da inserção do metal na estrutura. Para a fase ativa de cobre, os tamanhos de cristalitos foram superiores aos de níquel provavelmente devido a aglomeração das partículas de CuO com NbO_2 , gerando os óxidos CuNbO_3 e CuNb_2O_6 .

O difratograma do catalisador após redução *in-situ* é apresentado na Figura 13. Não houve alteração da estrutura do suporte, tampouco dos óxidos mistos formados, confirmando a elevada interação metal-suporte. Os picos referentes a NiO desapareceram, dando lugar a picos de difração que caracterizam Ni metálico (PDF #87-0712), e que se superpõem aos picos de níquel da Figura 11, de mesma estrutura do tipo cúbica.

Entretanto, foi observado um pico identificado pela linha de difração de Cu metálico (PDF #03-1018). Embora a Figura 12 não apresente picos de difração de

CuO, devido a pequenos tamanhos que não são detectados por DRX, a redução pode ter provocado a aglomeração de partículas de cobre que passaram a ser observadas no difratograma.

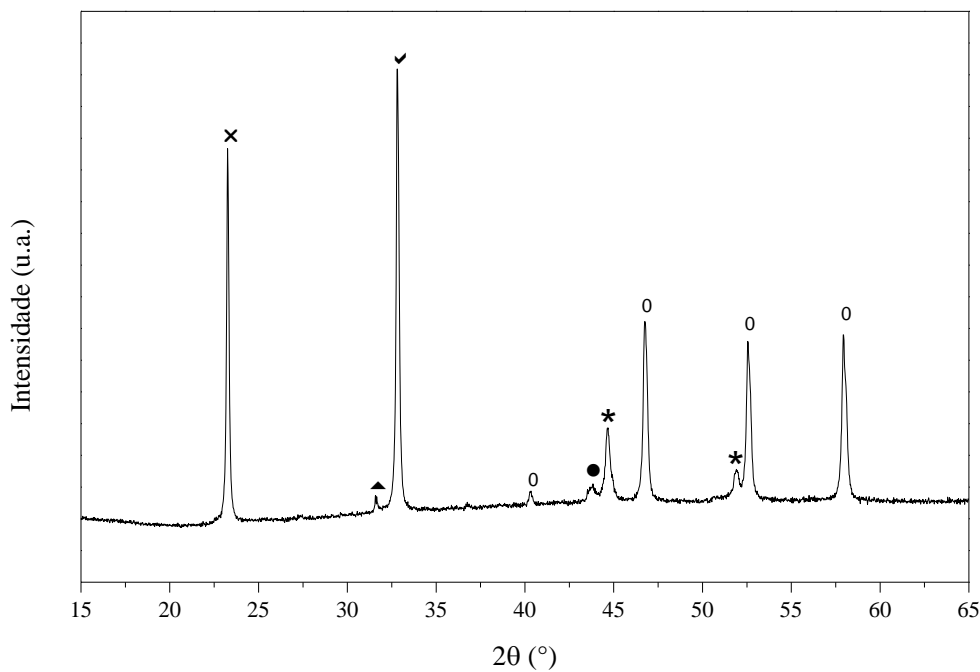


Figura 13 - Difratograma de raios X para catalisador Cu-Ni/NbxOy após redução *in situ*. ●: Cu; *: Ni; ▲ : CuNb₂O₆; ∇ : CuNbO₃; x: Nb₂O₅; 0 NbO₂

Na Tabela 4 os tamanhos de cristalitos das fases ativas após redução são apresentados. Não houve significativo aumento do tamanho de cristalito de Ni comparado a NiO (Tabela 3), portanto, os efeitos de sinterização deste metal, durante a ativação, não foram observados.

Tabela 4 – Parâmetros estruturais da fase ativa reduzida do catalisador Cu-Ni/NbxOy

Metal	Estrutura	Ângulo de Difração (2θ)	Parâmetros de rede (Å)			Tamanho de cristalino (nm) _(h k l)
			a	b	c	
Cu	Cúbico	43,7604	3,6077	3,6077	3,6077	22,9 ₍₁₁₁₎
Ni	Cúbico	51,8398	3,5238	3,5238	3,5238	33,7 ₍₂₀₀₎

A técnica de difração de raios X foi fundamental para concluir que o método de coprecipitação gerou uma matriz composta por dois estados de oxidação do nióbio. Além disso, a caracterização com redução *in situ* evidenciou as fases cristalinas presentes durante a reação, com destaque para os óxidos mistos formados entre fase ativa e suporte, característica de materiais com elevada interação metal-suporte, que não sofreram redução.

5.1.5 Redução à temperatura programada

A análise dos óxidos formados foi também realizada observando o perfil de redução à temperatura programada. Na Figura 14 são observados diferentes picos de redução, após deconvolução do perfil de redução. O emprego da deconvolução utilizando curvas gaussianas, apesar de não possuir fundamentação teórica e química com os perfis de redução, possibilita inferir sobre a presença de óxidos com diferentes interações com o suporte, bem como as temperaturas na qual a redução é máxima.

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, $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$; a mesma intensidade dos dois primeiros picos sugere redução do cobre em duas etapas (ALVES DA SILVA et al., 2016).

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. A literatura apresenta a redução de NiO puro para valores acima de 500 °C (WURZLER et al., 2016). Entretanto, o deslocamento do pico de redução para menores valores de temperatura ocorre devido à presença do cobre no catalisador, que provavelmente gera um efeito sinérgico entre os metais, favorecendo a redução dos cristalitos de níquel (ALVES DA SILVA et al., 2016).

O perfil de redução mostra intensidades de consumo de H₂ superior para a fase de níquel em relação ao cobre, uma vez que há mais níquel do que cobre no catalisador. Além disso, a formação de óxidos mistos CuNbO₃ e CuNb₂O₆ que não sofrem redução diminui o consumo de H₂ relacionado à fase de cobre.

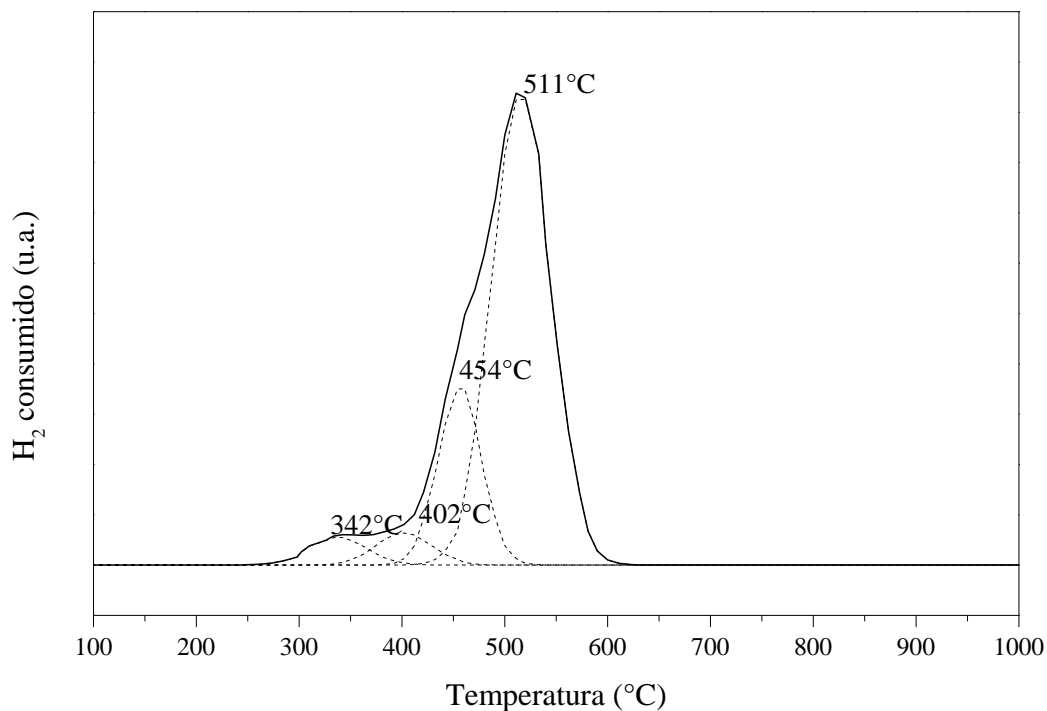


Figura 14 – RTP do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

Na Tabela 5 são apresentadas as frações reduzidas de cada metal. Para o cobre, somente 25,7% desta fase se reduz, e foi relacionado aos cristalitos de CuO dispersos sobre o catalisador. A ausência dos picos de difração de CuO (Figura 12) confirmam o reduzido tamanho deste óxido e que grande parte do cobre está na forma de óxidos mistos com o nióbio que não são reduzidos. Para níquel, a formação de cristalitos de NiO *bulk*, observados no difratograma de raios X, favoreceu sua redução.

Tabela 5 – Fração metálica reduzida por RTP-H₂

Fase ativa	Fração reduzida
Cobre	25,7 %
Níquel	87,4 %

5.1.6 Dessorção à temperatura programada (DTP-NH₃ E DTP-CO₂)

As características ácido-básicas da superfície do catalisador foram analisadas em termos dos perfis de dessorção termoprogramada de NH₃ e CO₂ apresentados na Figura 15.

A dessorção de amônia foi observada em uma faixa de temperatura que se inicia próximo a 460 °C e se estende até 600 °C. Apesar do grande intervalo de temperatura, somente um máximo foi observado, o que indica que apenas um tipo de sítio ácido se apresenta neste catalisador. Por outro lado, não houve adsorção/dessorção de CO₂, o que sugere a ausência de sítios básicos.

Na Tabela 6 são apresentadas as quantificações da acidez e a temperatura máxima de dessorção, que caracteriza a força do sítio ácido. O catalisador apresentou uma acidez superior comparado ao Nb₂O₅ hexagonal puro, cuja acidez foi 0,0126 mmol NH₃/g_{cat}. Entretanto, a temperatura máxima observada durante a dessorção foi de 415 °C, o que sugere uma força intermediária do sítio ácido (ALVES DA SILVA et al., 2016).

Tabela 6 – Análise quantitativa da acidez do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y

Catalisador	NH ₃ dessorvida (mmol/g)	Temperatura máxima de dessorção (°C)
Cu-Ni/Nb _x O _y	0,1408	415

Devido à intermediária força dos sítios ácidos, caracterizada pela temperatura de dessorção da amônia, os produtos de reações de desidratação ao longo dos testes catalíticos provavelmente não são favorecidos em condições experimentais de baixa concentração de etanol (e/ou razão H₂O:C₂H₅OH superior a 3). Isto também sugere que a estabilidade do catalisador se deve ao fato da reação de formação de coque por polimerização de etileno ser evitada (Equação 13). Por outro lado, a ausência de dessorção de CO₂, relativo aos sítios básicos, sugere que o material possui fraca basicidade.

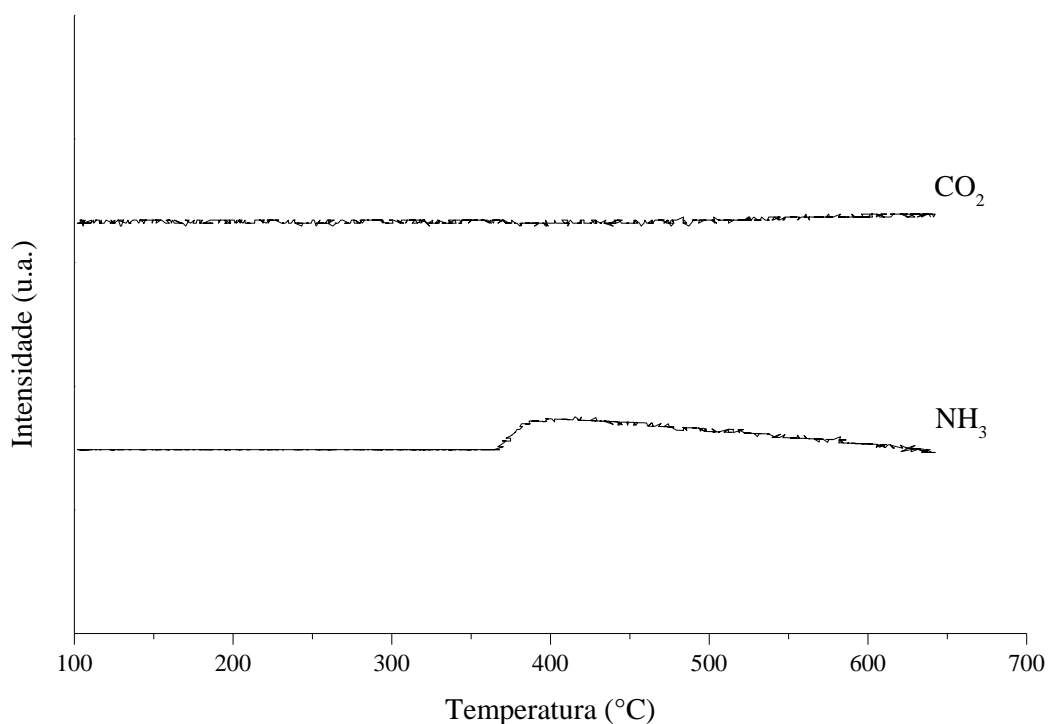


Figura 15 – Perfis de DTP-NH₃ e DTP-CO₂ para catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

De modo geral, fica claro a partir do perfil de desorção que a adição dos metais por coprecipitação não ocasionou a ocupação e/ou recobrimento dos sítios ácidos característicos de óxidos de nióbio, além de não ocorrer formação de estruturas de elevada basicidade. Estes resultados ajudam a explicar a distribuição de produtos para o catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y, bem como propor um mecanismo para a reação de reforma de etanol com vapor d'água.

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

Na Figura 16 é apresentada a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do catalisador. Observa-se que as partículas formadas são irregulares, porém com estruturas semelhantes, sugerindo que a composição química da superfície seja homogênea. Isto demonstra que a precipitação metálica foi isomórfica, como sugerido na análise de teor metálico.

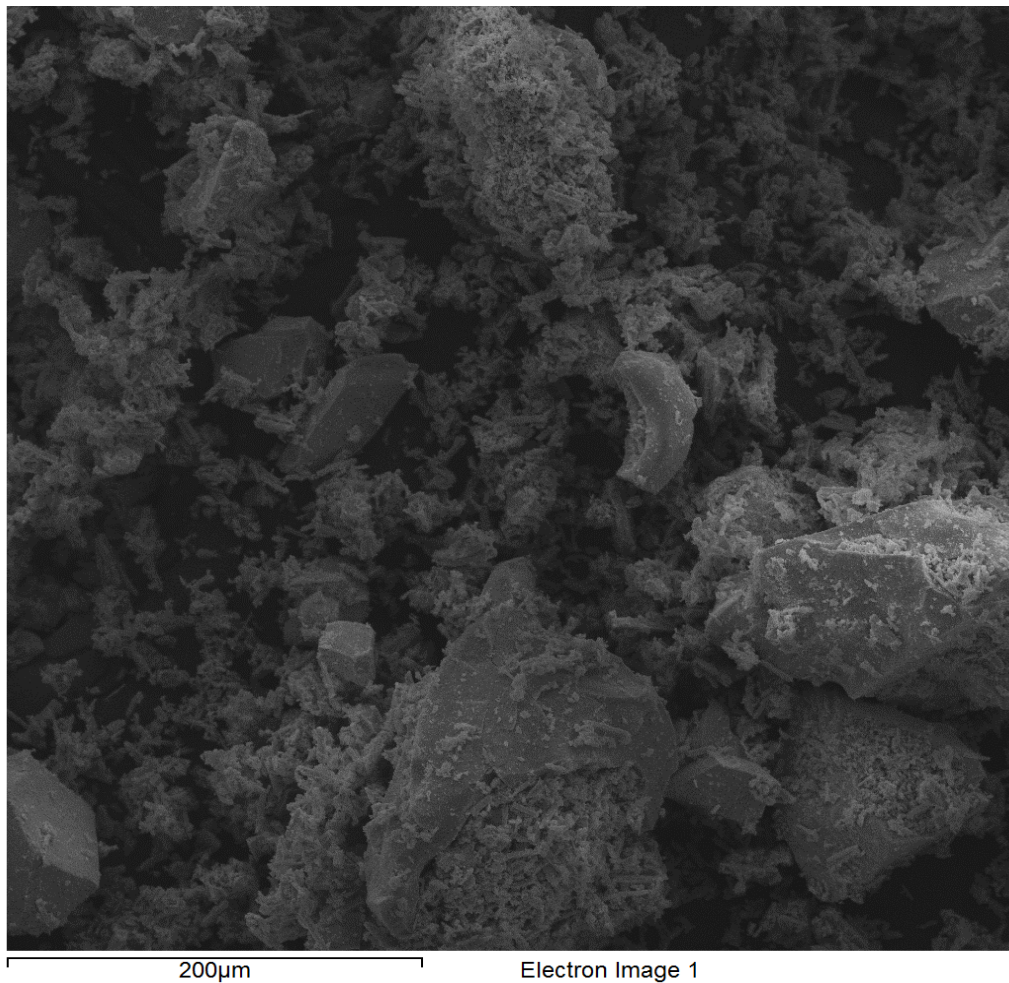


Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura para Cu-Ni/Nb_xO_y.

A boa distribuição e misturas de espécies que constituem o catalisador podem ser vista na Figura 17. Observa-se que não houve formação de aglomerados isolados de cobre ou níquel e, portanto, ambos se encontram bem dispersos sobre o suporte. Na Figura 18, onde pontos em verde representam o cobre, em vermelho o níquel e azul nióbio, o mapeamento simultâneo dos três elementos também evidenciou uma elevada dispersão da fase ativa.

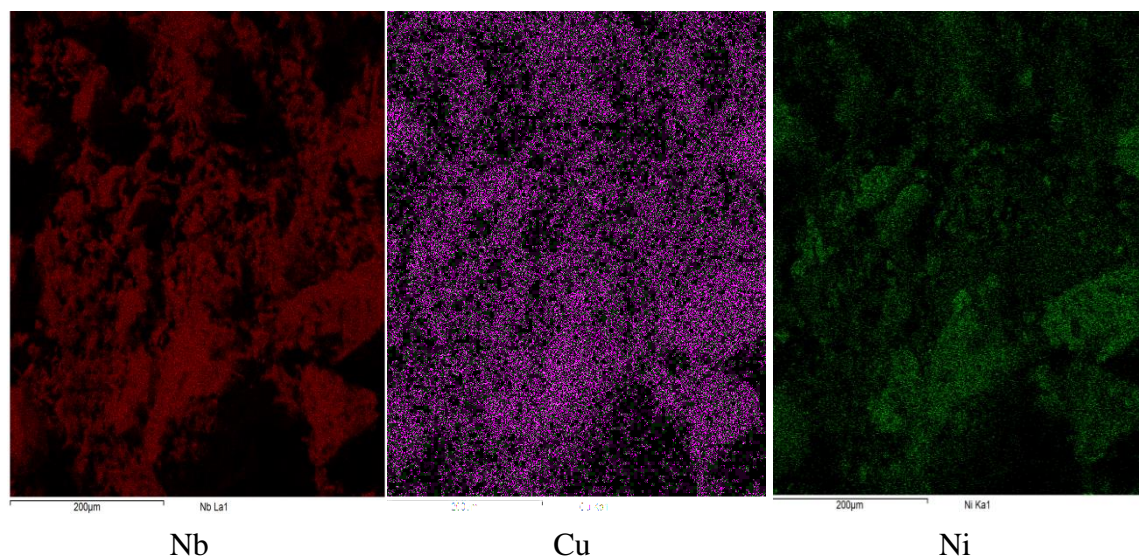


Figura 17 – Mapeamento isolado de cobre, níquel e nióbio obtido por MEV/EDX em catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

A análise quantitativa da composição química superficial do catalisador foi obtida pela espectroscopia dispersiva de raios X em três diferentes regiões da amostra, conforme indicado na Figura 19. A composição elementar está apresentada na Tabela 7.

A composição elementar obtida pela análise de EDX evidencia que a distribuição não é realmente homogênea como o mapeamento pareceu mostrar; a composição de cada região da amostra, de acordo com a Figura 19, mostra que a estrutura local leva a diferenças no resultado do EDX. Os espectros obtidos para as regiões (*spectrum*) 2 e 4 são representativos de superfícies mais lisas, enquanto o espectro 3 foi obtido em uma superfície com partículas de menores tamanhos, o que pode estar associado à diferença das composições da Tabela 7. Assim, os espectros confirmam que a composição química superficial é dependente da dispersão do metal. Entretanto, o valor médio está próximo dos resultados de absorção atômica. Por outro lado, o resultado obtido por abertura das amostras indicou a fração de cada elemento total (*bulk*), o que explica a diferença entre os resultados das Tabelas 1 e 7. Além disso, as regiões de obtenção dos espectros demonstram que a composição é ligeiramente dependente da posição na superfície do catalisador. Destaca-se ainda que a presença de sódio possa ser de resíduos da solução usada no processo de precipitação metálica.

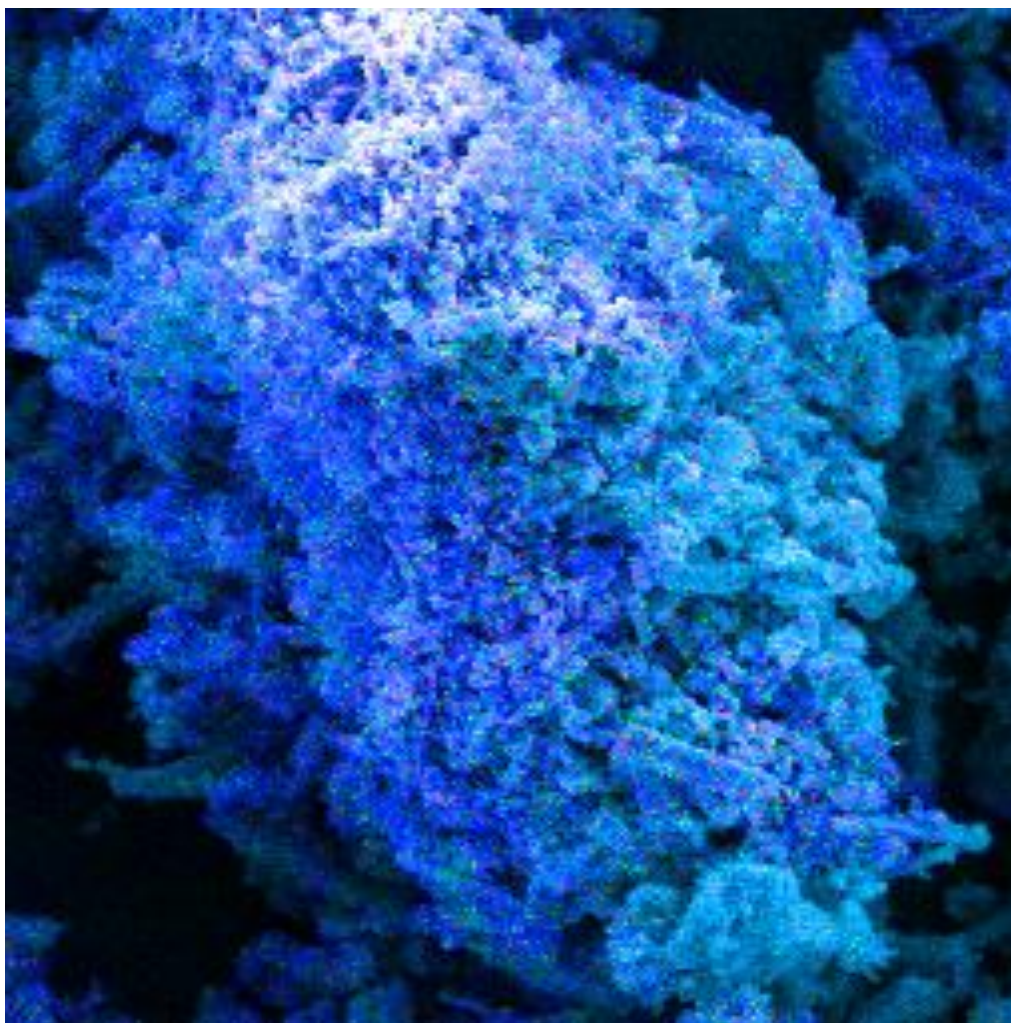


Figura 18 – Mapeamento múltiplo de Cu, Ni e Nb a partir de MEV/EDX sobre superfície do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

Tabela 7 – Análise quantitativa elementar por EDX*

Espectro	O	Na	Cu	Ni	Nb	Total
<i>Spectrum 2</i>	37,41	11,08	0,69	2,69	48,13	100,00
<i>Spectrum 3</i>	26,94	8,32	3,05	5,70	55,99	100,00
<i>Spectrum 4</i>	34,20	10,47	0,88	3,59	50,86	100,00
Média	32,85	9,95	1,54	3,99	51,66	100,00
Desvio padrão	5,37	1,45	1,31	1,55	3,99	

*Valores em porcentagem mássica

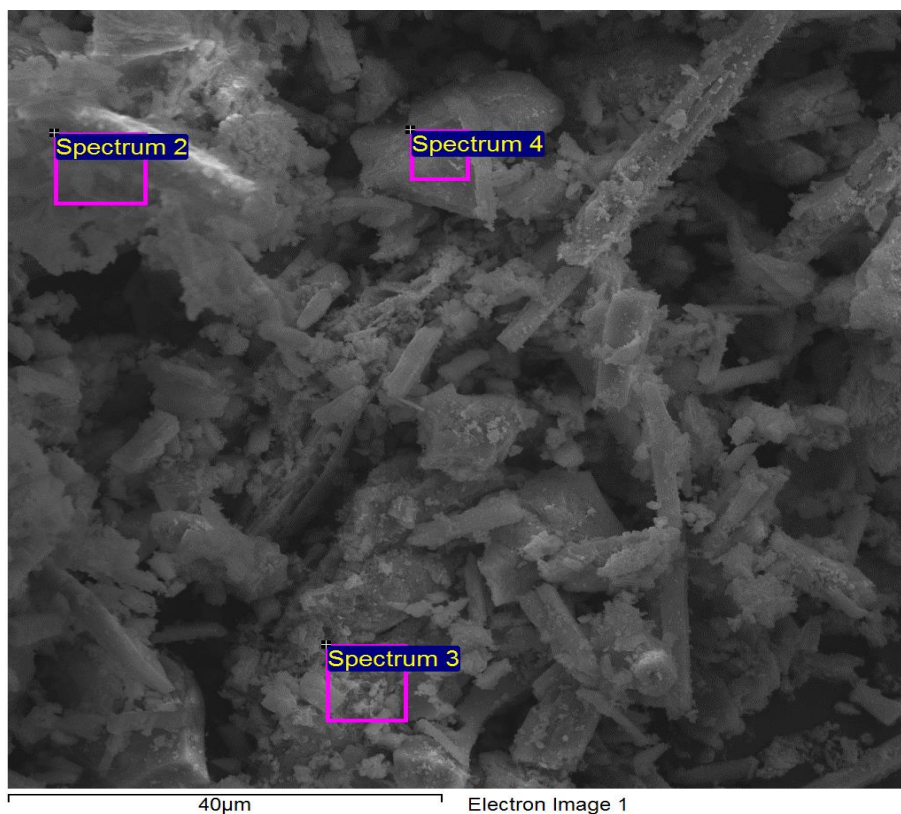


Figura 19 – MEV e localização do EDX para superfície de catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y.

Esta técnica de caracterização foi útil para demonstrar que o catalisador possui morfologia quase homogênea por toda superfície. A formação de óxidos com elevada dispersão foi confirmada por meio das imagens de microscopia e mapeamento em EDX, e auxiliaram na confirmação dos resultados sugeridos por DRX, TPR e teor metálico por absorção atômica.

5.1.8 Área metálica - Decomposição quimissortiva de N₂O e Quimissorção de H₂

Além da área específica total, obtida por adsorção-dessorção de N₂, foram determinadas: a área metálica, a dispersão e o tamanho médio de cristalitos para cada componente da fase ativa. A decomposição de N₂O foi utilizada como método de quantificação da área de cobre, enquanto que para a quantificação da área de níquel utilizou-se a quimissorção de H₂. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Área metálica, dispersão e tamanho médio de partículas obtidos por quimissorção

Elemento	Cu	Ni
Área (m ² /g)	4,43	1,32
Dispersão (%)	69,06	3,96
Tamanho médio de partícula (nm)	1,50	25,53

Apesar da maior razão elementar Ni/Cu deste catalisador, foi observado que a fase de cobre possui maior área específica comparada à de níquel. Em função da dispersão, o tamanho médio de partícula para cobre foi conseqüentemente menor que o de níquel, o que justifica a ausência dos picos de difração de CuO no difratograma de raios X (Figura 12). Os resultados de mapeamento pelo MEV da Figura 17 também comprovam a maior dispersão para a fase de cobre comparado à de níquel.

A menor dispersão da fase de níquel foi atribuída à formação dos cristalitos de NiO de maiores tamanhos, já destacados no perfil de TPR. O maior teor de níquel, associado à baixa área específica do material, são propriedades que conferem a baixa dispersão desta fase no catalisador. Valores elevados de tamanho de partícula são geralmente reportados pela literatura a este metal (HAN et al., 2016; LIGTHART et al., 2011). Entretanto, vale destacar que o catalisador apresentou elevada interação metal-suporte, de acordo com o perfil de TPR e DRX com redução *in situ*, o que garante que efeitos de sinterização metálica não são favorecidos, e não há uma tendência no aumento do tamanho de cristalitos.

De forma geral, a técnica de decomposição de N₂O e quimissorção de H₂ (além de apresentar os resultados de área metálica, úteis para explicar a atividade catalítica) auxiliaram a explicar os resultados anteriormente apresentados, como de DRX e RTP. Os valores apresentados por esta caracterização apontam boa dispersão para o cobre, enquanto o níquel se encontra em partículas de maiores tamanhos, e conseqüentemente, menos disperso.

5.2 TESTES CATALÍTICOS

5.2.1 Reator diferencial e mecanismo de reação

Os dados utilizados no ajuste dos modelos cinéticos foram obtidos em um reator diferencial, de tal forma que a taxa de reação do componente etanol é imediatamente obtida na saída do reator. Esta condição possibilita que o ajuste de parâmetros seja realizado diretamente aos modelos, sem necessidade de integração ou algoritmos.

Na Figura 20 é apresentada a influência da vazão total (GHSV) na conversão. Como esperado, a conversão inicial de etanol sofreu uma diminuição com o aumento de GHSV, porém, conversões menores que 10% que caracterizam o regime diferencial somente foram observadas para valores superiores a 15 000 L.h⁻¹.g⁻¹. Mais especificamente, a vazão total foi de 15 845 L.h⁻¹.g⁻¹ para uma conversão de 0,058 (5,8%).

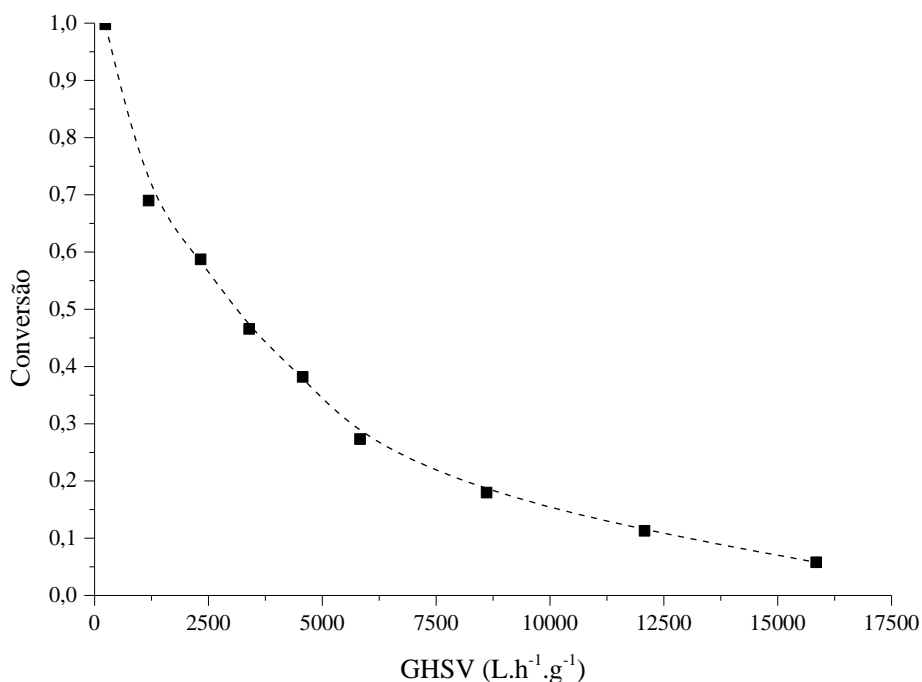


Figura 20 – Conversão em função da vazão total: 10 mg de catalisador, 450 °C, H₂O:C₂H₅OH:N₂ = 3:1:4.

A diminuição da conversão também pode ser entendida em termos do tempo de contato entre reagente e massa de catalisador, através da grandeza W/F_{A0} . Na Figura 21 é apresentada a curva de conversão em função deste fator, que se comporta de forma oposta àquela em função de GHSV.

A condição de regime diferencial, de acordo com o fator W/F_{A0} , somente é atingida para pequenos valores de tempo de contato. Para GHSV de $15\ 845\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e conversão de 5,8%, mostrados anteriormente, o valor de W/F_{A0} correspondente foi de $1,8\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta é a condição máxima de tempo de contato para que o reator opere em condições diferenciais; valores de W/F_{A0} inferiores a $1,8\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ possibilitam o levantamento de dados de velocidade de reação diretamente na saída do reator. Para valores de W/F_{A0} superiores, o regime cinético diferencial não pode ser garantido.

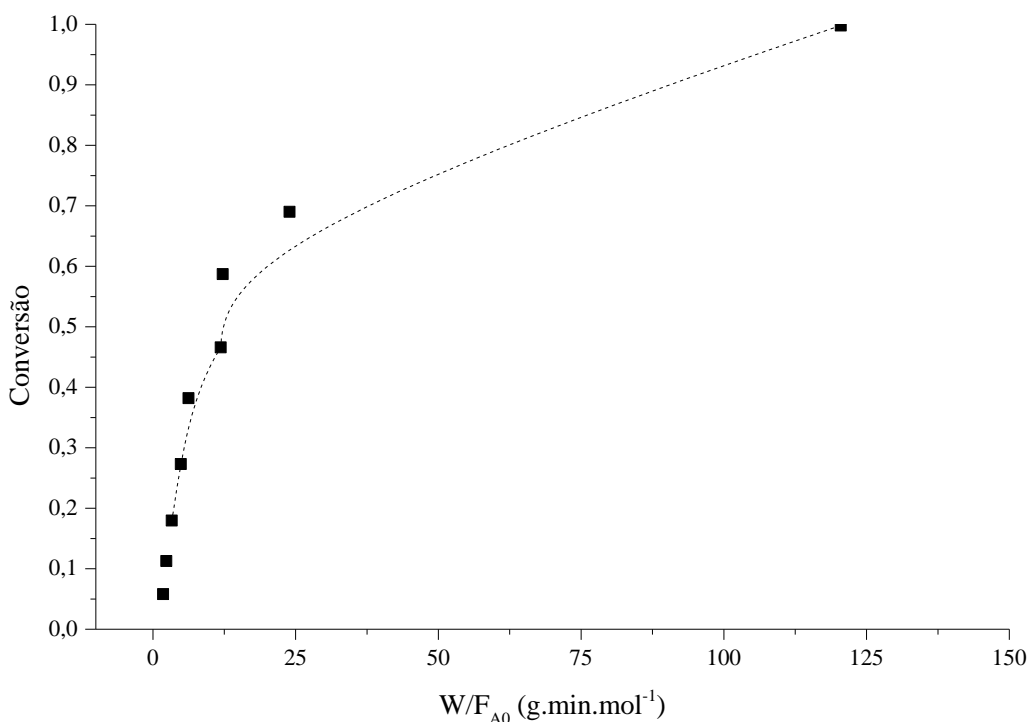


Figura 21 – Conversão em função do tempo de contato W/F_{A0} : 10 mg de catalisador, $450\ ^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{N}_2 = 3:1:4$.

Na Figura 22 observa-se a fração molar média dos produtos (em base isenta de inerte) obtida na faixa de tempo de contato de $1,8$ a $120,50\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$. A redução do fator W/F_{A0} ocasionou uma diminuição na fração molar média dos produtos finais da REV, como observado pelo decréscimo na produção de CO_2 . Simultaneamente, há um aumento na fração molar de acetaldeído, indicando que, para baixos tempos de

contato, acetaldeído é obtido como principal produto a partir da desidrogenação primária do etanol (Equação 14).



A diminuição da fração molar de CH_4 e CO , na Figura 22, em função da redução do tempo de contato, demonstra que tais subprodutos são obtidos de reações secundárias. Nesse sentido, a decomposição do acetaldeído (Equação 15) pode ser atribuída como principal responsável pela formação de CH_4 e CO . Isto se confirma com o simultâneo aumento na fração molar de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ para baixos valores de W/F_{A0} , indicando que não há tempo de contato suficiente para que a decomposição ocorra.

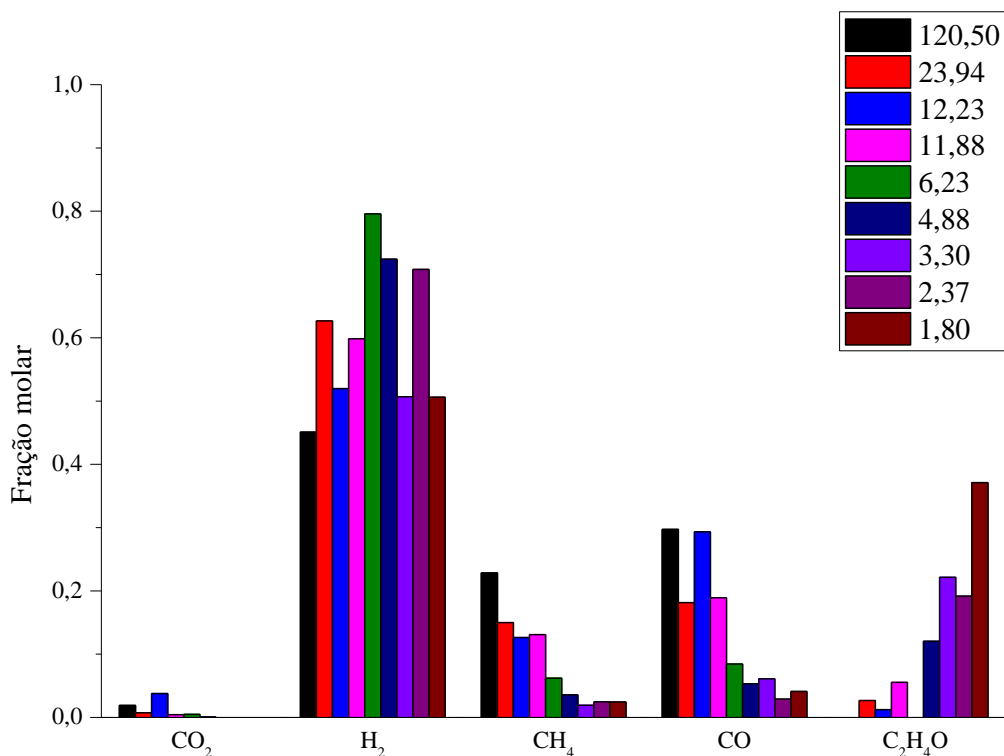


Figura 22 – Fração molar média de produtos como função do tempo de contato. 10 mg de catalisador, 450 °C, $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{N}_2 = 3:1:4$. Valores de W/F_{A0} na legenda em unidades de $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A redução na produção de CO_2 para menores tempos de contato mostra que este produto não é obtido de reações primárias. A oxidação de CO pela reação *shift*

(Equação 18) é uma rota que pode ser entendida como responsável pela obtenção de CO₂, visto que para elevados tempos de contato e condições experimentais adequadas, este catalisador garante completa eliminação de CO nos produtos (ALVES DA SILVA et al., 2016). Entretanto, observa-se que esta reação não ocorre para baixos valores de conversão de etanol. Em termos de progresso de reação, pode-se dizer que há uma sequência de etapas até chegar-se a CO₂ e H₂, sendo a *shift*, portanto, a etapa final para obtenção dos produtos. Destaca-se ainda que a ausência de CO₂ para baixos valores de tempo de contato indica que a rota de formação deste produto via decomposição de espécies acetato, característica de materiais com elevada basicidade, não é favorecida (KUMAR et al., 2016). Neste sentido, os resultados de fração molar em função de W/F_{A0} são coerentes com o exposto pelo TPD-CO₂, que indicou uma fraca basicidade do catalisador.



A produção de hidrogênio de forma não-estequiométrica em relação a acetaldeído, observada de acordo com a Figura 22, também sugere que uma reforma parcial direta do intermediário acetaldeído pode ocorrer, de acordo com a Equação 31, o que contribui para o aumento na seletividade deste produto.

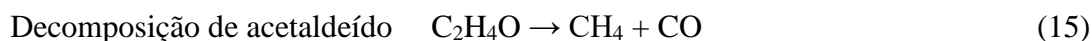
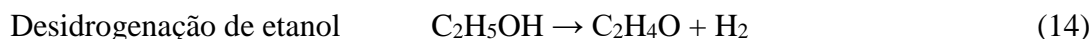


Vale destacar que todos os experimentos até esta etapa foram realizados com as mesmas condições iniciais, ou seja, massa de catalisador, razão entre reagentes e temperatura. Com isso, a mudança na composição dos produtos obtidos, conforme mostrado na Figura 22, é causada estritamente pela mudança da vazão e/ou tempo de contato reagentes-catalisador. Este resultado permite representar o progresso da reação em termos de reações parciais, que somadas, representam o processo global de reforma de etanol.

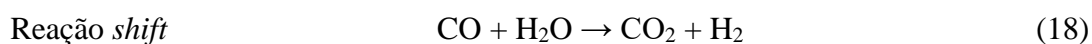
Segundo Zeng et al. (2016), as etapas iniciais do processo de reforma de etanol com vapor d'água são a desidrogenação e/ou desidratação, seguidas pela decomposição de acetaldeído e reforma com vapor das espécies intermediárias (metano e monóxido de carbono), o que se assemelha ao apresentado no atual sistema em estudo, de acordo com a Figura 22. Adicionalmente, Kumar et al. (2016) estudaram o mecanismo desta reação em catalisadores bimetálicos de Cu/Ni por infra-vermelho *in situ*, e

concluíram que superfícies de cobre favorecem a desidrogenação inicial de etanol, enquanto níquel rapidamente atua na quebra da ligação C-C. Os espectros demonstraram a presença de etanol adsorvido, que possibilita a formação de acetaldeído via espécies etóxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$) ou 1-hidroxietil ($\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot$); além disso, a presença de níquel no catalisador impediu a formação de grupos acetato, pois segundo os autores, há uma migração do grupamento etóxi do cobre para o níquel, onde ocorre a formação de $\cdot\text{CH}_3$ e $\text{HCO}\cdot$ adsorvidos.

Nesse sentido, considerando a composição apresentada pela Figura 22 e o exposto na literatura, o processo de REV sobre o catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y pode ser descrito pelas seguintes reações consecutivas:



Adicionalmente, a formação de CO_2 advém da reação de deslocamento gás-água:



Esta rota de reação representa os resultados obtidos experimentalmente, embora outras reações eventualmente possam acontecer em função das propriedades locais do catalisador, como composição e estrutura. Em função das condições experimentais empregadas e do catalisador utilizado, não foi observado uma redução na produção de CH_4 para maiores tempos de contato, o que sugere que este subproduto é estável nas condições experimentais utilizadas e não se decompõe quando desorvido na sequência reacional. A reação de reforma de metano, portanto, não foi favorecida, o que corrobora os dados de conversão de equilíbrio desta reação nesta temperatura (MAIER et al., 2011). Porém, para o processo global, o esquema é satisfatório. No entanto as reações anteriormente apresentadas não são consideradas elementares, uma vez que etapas de adsorção de reagentes e dessorção de produtos também devem ser consideradas. Cada uma das etapas, portanto, pode ser detalhadamente escrita em termos de reações elementares, indicando um possível mecanismo da reação.

Para cada uma das reações que compõem o processo global de reforma, etapas elementares considerando adsorção e dessorção foram propostas. No total, 18

etapas elementares foram utilizadas para descrever a reação, baseando-se em informações da literatura já apresentadas (SIVARAMAKRISHNAN et al., 2010; MAIER et al., 2011; FAJÍN et al., 2009; KUMAR et al., 2016). Além disso, o método de Langmuir-Hinshelwood foi utilizado, e apenas um tipo de sítio ativo foi considerado, denotado por (*), conforme apresentado pelo seguinte mecanismo:

1. $C_2H_5OH_{(g)} + * \rightarrow C_2H_5OH^*$
2. $C_2H_5OH^* + * \rightarrow C_2H_5O^* + H^*$
3. $C_2H_5O^* + * \rightarrow C_2H_4O^* + H^*$
4. $C_2H_4O^* + * \rightarrow CH_3^* + HCO^*$
5. $CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4^* + *$
6. $CH_3^* + * \rightarrow CH_2^* + H^*$
7. $CH_2^* + * \rightarrow CH^* + H^*$
8. $H_2O_{(g)} + * \rightarrow H_2O^*$
9. $H_2O^* + * \rightarrow OH^* + H^*$
10. $CH^* + OH^* \rightarrow COH^* + H^*$
11. $COH^* + * \rightarrow CO^* + H^*$
12. $CO^* + OH^* \rightarrow CO_2^* + H^*$
13. $CO_2^* \rightarrow CO_{2(g)} + *$
14. $2H^* \rightarrow H_2^* + *$
15. $H_2^* \rightarrow H_{2(g)} + *$
16. $C_2H_4O^* \rightarrow C_2H_4O_{(g)} + *$
17. $CH_4^* \rightarrow CH_{4(g)} + *$
18. $CO^* \rightarrow CO_{(g)} + *$

Na Figura 23 é apresentado o esquema para este mecanismo. Como já destacado, outras reações elementares podem acontecer sobre a superfície do catalisador, entretanto, foram adotadas apenas aquelas que levam à formação dos produtos estáveis

responsáveis pela formação de CO_2 . Estas etapas representam, isoladamente, o mecanismo da reação *shift*.

Os radicais H^* obtidos tanto da desidrogenação do etanol quanto do radical CH_3 , além daquele originado na ativação da molécula de água (etapa 9) sofrem uma rápida recombinação para formação de H_2 (etapa 14). Finalmente, para todas as espécies estáveis, as etapas 13, 15, 16, 17 e 18 representam as dessorções que podem ocorrer, regenerando os sítios ativos do catalisador.

A proposição do mecanismo acima representa satisfatoriamente a reação de reforma de etanol sobre a superfície do catalisador $\text{Cu-Ni/Nb}_x\text{O}_y$ uma vez que envolve todos os intermediários estáveis observados nos testes catalíticos, além do consumo e regeneração dos sítios ativos. Outros fenômenos superficiais podem ocorrer ao longo do processo, o que possibilita a proposição de diferentes mecanismos para a mesma reação. Entretanto, o mecanismo da Figura 23 representa satisfatoriamente os dados obtidos experimentalmente.

5.2.2 Efeito da composição de alimentação

O ajuste do modelo cinético da REV foi realizado com dados de reação operando em regime diferencial. Diferentes composições água:etanol foram utilizadas na alimentação do reator e os dados de taxa de reação de etanol obtidos na saída. Previamente ao levantamento dos dados cinéticos, o estudo da resistência à transferência de massa externa e intrapartícula foi realizado, de forma a minimizar – ou eliminar – a contribuição destes fenômenos na taxa de reação. Para tanto, a condição diferencial foi mantida com a vazão de escoamento total GHSV de $15\ 845\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, W/F_{A0} constante de $1,8\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ e temperatura de $450\ ^\circ\text{C}$.

Para a resistência à difusão externa, os dados de taxa de reação foram obtidos com diferentes massas de catalisador e vazões molares de etanol (F_{A0}), porém com a razão W/F_{A0} constante. Nesta etapa, foram avaliadas as proporções $W/F_{A0} = 2W/2F_{A0} = 3W/3F_{A0} = 4W/4F_{A0}$, conforme apresentado na Tabela 9. Os dados da taxa de reação para cada massa de catalisador podem ser observados na Figura 24.

Não houve variação significativa da taxa de reação de etanol para diferentes massas de catalisador (ou diferentes vazões molares) para o regime de escoamento utilizado; as ligeiras oscilações observadas são atribuídas a flutuações da unidade experimental, mas que confirmam que não há uma tendência crescente ou

decrecente nos dados, demonstrada pela linha tracejada. Portanto, os efeitos de difusão externa podem ser desprezados frente aos dados da taxa de reação. Isso significa dizer que a vazão de gás que atravessa o leito reacional possui velocidade suficientemente alta para evitar a formação de camada limite de concentração, ou ainda que o regime de escoamento impeça a geração de gradientes de concentração entre o fluido e a partícula (WANG et al., 2014).

Tabela 9 – Condições experimentais utilizadas no estudo de resistência à difusão externa

Massa de catalisador (mg)	Vazão molar de etanol - F_{A0} (mmol/min)	W/F_{A0} (g.min.mol⁻¹)
10,1	5,6	1,80
7,6	4,2	1,80
5,3	3,0	1,80
2,5	1,4	1,80

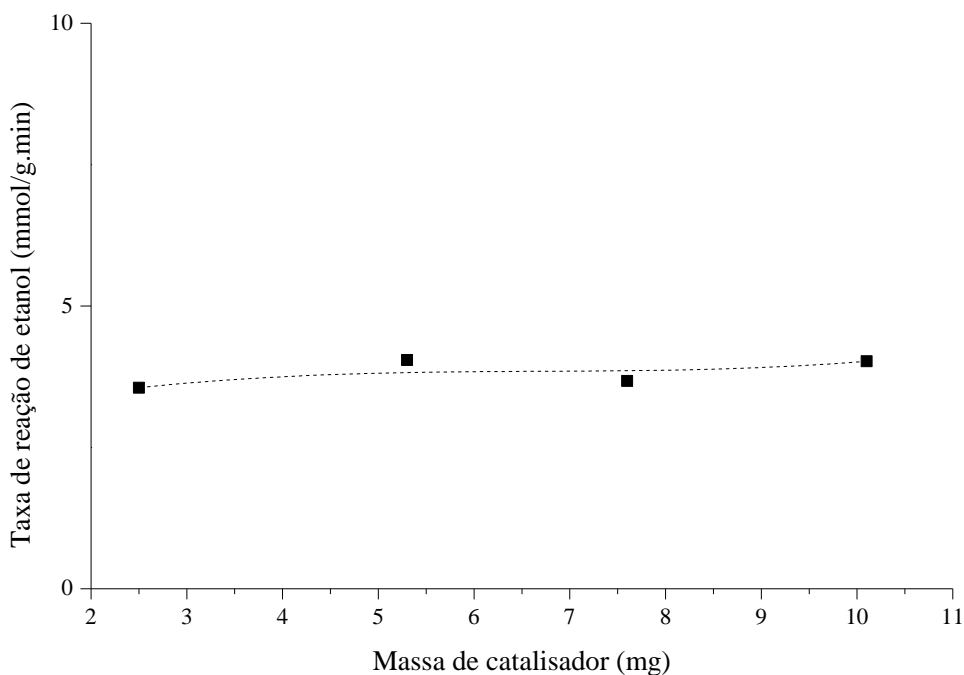


Figura 24 – Análise de difusão externa: taxa de reação de etanol em função da massa de catalisador.

A partir destes resultados, a análise do efeito da difusão intrapartícula foi realizada e o perfil de taxa de reação como função do tamanho de partícula está mostrado na Figura 25. Os diferentes diâmetros médios de partícula foram obtidos a partir da seleção em peneiras granulométricas, com $0,045 < \varphi < 0,075$ mm, $0,075 < \varphi < 0,104$ mm e $0,104 < \varphi < 0,150$ mm.

Analogamente à difusão externa, não houve mudança considerável na taxa de reação de etanol quando o tamanho de partícula foi alterado. Isso indica ausência – ou pouca influência – de uma resistência à transferência de massa intra-partícula (WANG et al., 2014). As pequenas variações observadas podem ser atribuídas a erros experimentais, bem como a variações que ocorrem inerentes ao sistema reacional.

A análise das resistências à transferência de massa externa e interna permitiu concluir que tais efeitos são desprezíveis nestas condições, ou seja, os dados obtidos na saída do reator são intrínsecos à cinética. Assim, o regime de escoamento de $15\ 845\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e tamanho de partícula $0,045 < \varphi < 0,075$ mm foi definido como padrão para levantamento dos dados cinéticos em regime diferencial.

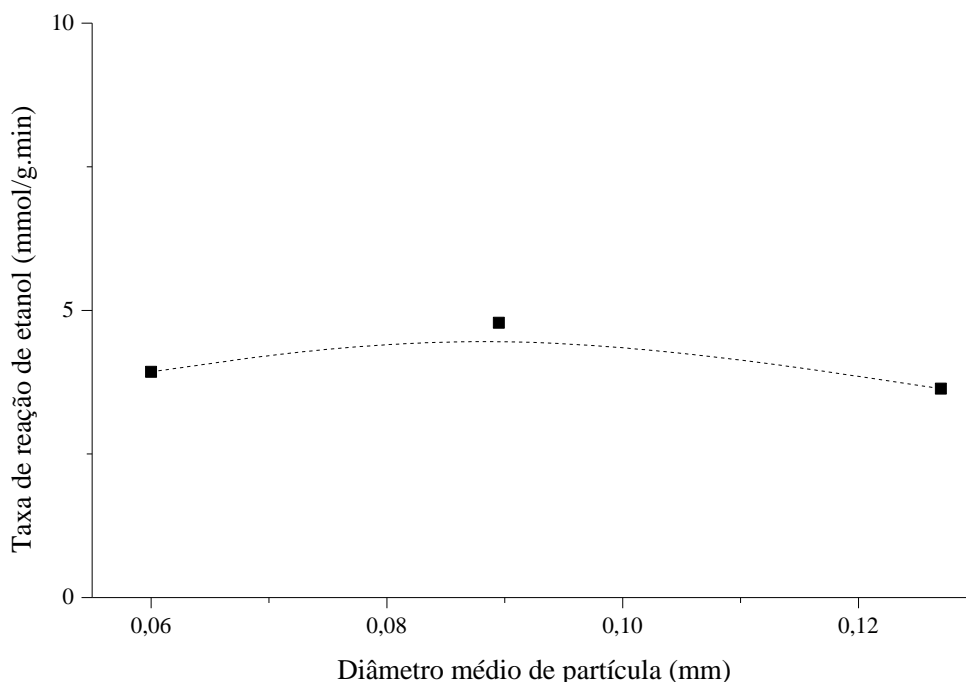


Figura 25 – Análise de difusão intrapartícula: taxa de reação ou consumo de etanol em função do diâmetro médio de partículas.

Na Tabela 10 são apresentados os valores das condições iniciais utilizadas para levantamento dos dados cinéticos. As composições iniciais de água e etanol, entretanto, foram diferentes das teoricamente adotadas, e estas mudanças foram atribuídas às limitações da unidade experimental e às ligeiras flutuações das vazões de nitrogênio.

As condições experimentais foram definidas respeitando-se a condição de regime de escoamento diferencial. Em todos os testes catalíticos da Tabela 10, a vazão total foi de $15\ 845\ \text{L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Ainda na Tabela 10, os valores na coluna Experimento de 1 a 7 indicam as primeiras corridas de testes catalíticos para cada composição água:etanol estabelecida, enquanto os valores 8 a 14 indicam as duplicatas, e os experimentos 15 a 21 as triplicatas. Para os testes com variação da vazão de entrada de etanol, o tempo de contato W/F_{A0} não foi constante. Por outro lado, a influência da água foi avaliada mantendo-se o valor de $1,80\ \text{g.min.mol}^{-1}$. Na Figura 26 é apresentado o gráfico da taxa de reação de etanol em função de sua composição na entrada do reator.

Tabela 10 – Condições reacionais utilizadas para levantamento dos dados cinéticos

Experimento	Massa (mg)	Vazão molar de etanol - F_{A0} (mmol/min)	Fração molar (y)		
			y_{EtOH}	y_{H_2O}	y_{N_2}
1	10,2	5,60	0,16	0,49	0,35
2	10,5	9,80	0,23	0,46	0,30
3	10,5	14,0	0,32	0,40	0,28
4	10,4	20,8	0,42	0,34	0,24
5	10,2	5,60	0,23	0,24	0,53
6	10,6	5,80	0,20	0,37	0,43
7	10,3	5,80	0,18	0,42	0,39
8	10,6	5,90	0,16	0,49	0,35
9	10,2	9,90	0,25	0,44	0,31
10	10,4	13,6	0,31	0,40	0,29
11	10,7	21,1	0,41	0,36	0,24
12	10,2	5,80	0,24	0,24	0,24
13	10,6	6,10	0,21	0,36	0,44
14	10,4	5,90	0,18	0,42	0,39
15	10,6	5,80	0,16	0,48	0,36
16	10,5	10,1	0,24	0,45	0,31
17	10,5	13,9	0,32	0,40	0,28
18	10,4	20,5	0,40	0,35	0,25
19	10,5	5,70	0,24	0,25	0,51
20	10,6	5,90	0,20	0,37	0,43
21	10,1	5,60	0,18	0,43	0,40

Os dados da Figura 26 mostram que há uma dependência direta do consumo inicial de etanol com o aumento de sua pressão parcial. De acordo com o mecanismo proposto, a adsorção do etanol nos sítios ativos do catalisador é a primeira etapa do processo e, portanto, o aumento da pressão parcial favorece a adsorção deste componente e posterior desidrogenação e/ou decomposição (VICENTE et al., 2014). Para a faixa de composição avaliada, não foi observado um efeito inibitório do aumento da concentração de etanol.

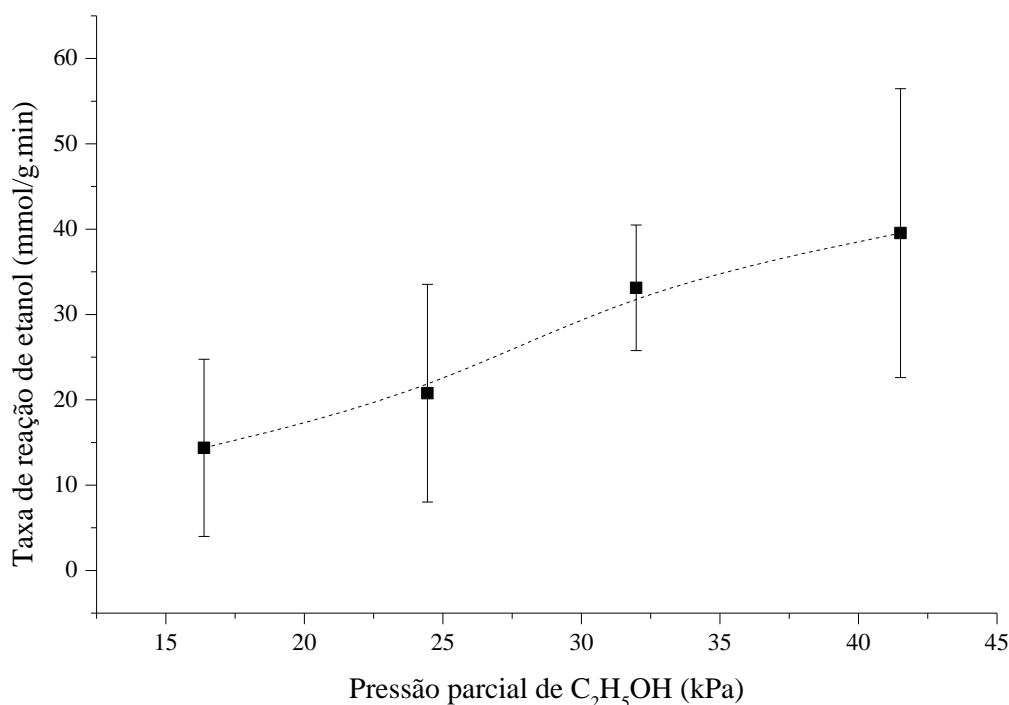


Figura 26 – Taxa de reação de etanol inicial para diferentes pressões parciais de C₂H₅OH na alimentação.

Em função do aumento na taxa de conversão de etanol, houve maior produção de acetaldeído e hidrogênio, atribuídos à desidrogenação primária, conforme mostrado na Figura 27. A vazão molar de produtos mostra que, devido ao baixo tempo de contato, não há formação de CO₂, produto final da REV. Nesse caso, somente CH₄ e CO foram observados, além de H₂ e C₂H₄O, e que foram atribuídos à reação de decomposição de C₂H₄O adsorvido na superfície do catalisador. Por outro lado, o aumento na pressão parcial de etanol (também visto como diminuição da razão água:etanol) levou à formação de etileno, proveniente da desidratação intermolecular que ocorre paralelamente à desidrogenação; tal produção também pode ser vista em termos de equilíbrio químico, na qual a diminuição da razão água:etanol na alimentação do sistema favoreceu a obtenção de C₂H₄. Embora o resultado de DTP-NH₃ (Tabela 6) tenha destacado a presença de sítios ácidos, esta reação pode ser atribuída principalmente à condição experimental de elevada pressão parcial de etanol, ou baixa concentração de água (ZENG et al., 2015).

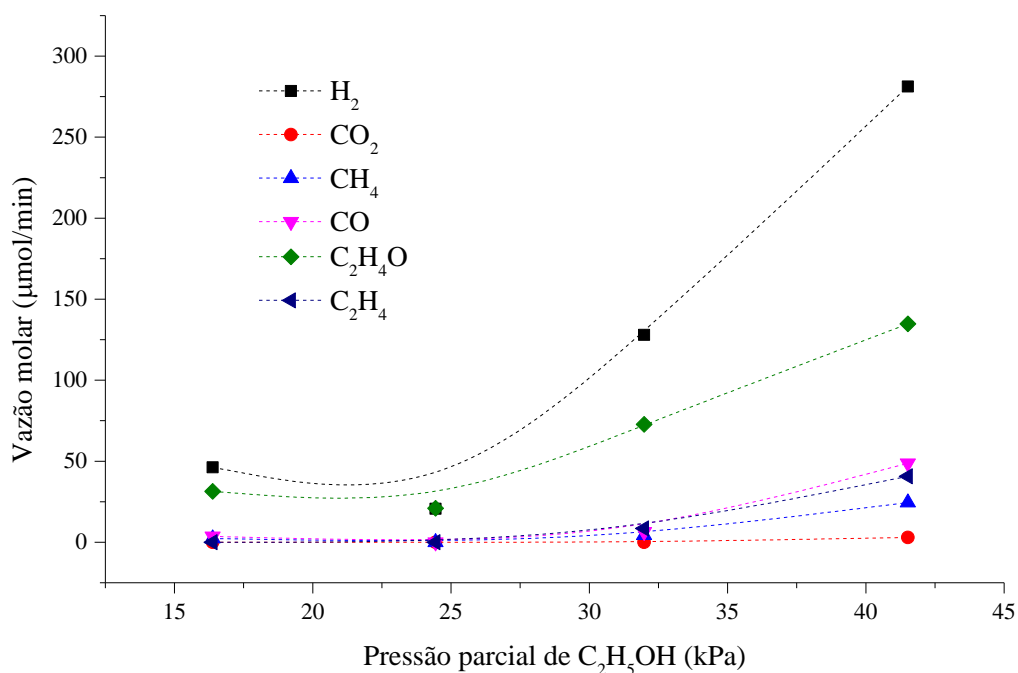


Figura 27 – Vazão molar média de produtos para diferentes pressões parciais de C_2H_5OH na alimentação.

Em relação à água, não houve a mesma tendência observada para o etanol, conforme indicado na Figura 28. Para baixos valores de pressão parcial de água, há um ligeiro aumento da taxa de reação do etanol, e a partir de um dado valor de concentração deste componente, há um decaimento no consumo inicial de etanol. O perfil da taxa de reação em função da pressão parcial da água sugere, portanto, que há diferentes ordens de reação para a água. Para elevadas pressões parciais da água, a redução da taxa de reação de etanol indica que pode haver uma adsorção competitiva entre etanol e água (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). Segundo Kalamaras et al. (2009), o aumento da concentração de água em catalisadores de cobre favorece a ativação de sua molécula (levando à formação de espécies H e OH adsorvidas), consequentemente, há redução da adsorção de outras espécies presentes no sistema, o que está de acordo com o perfil do catalisador Cu-Ni/ Nb_xO_y .

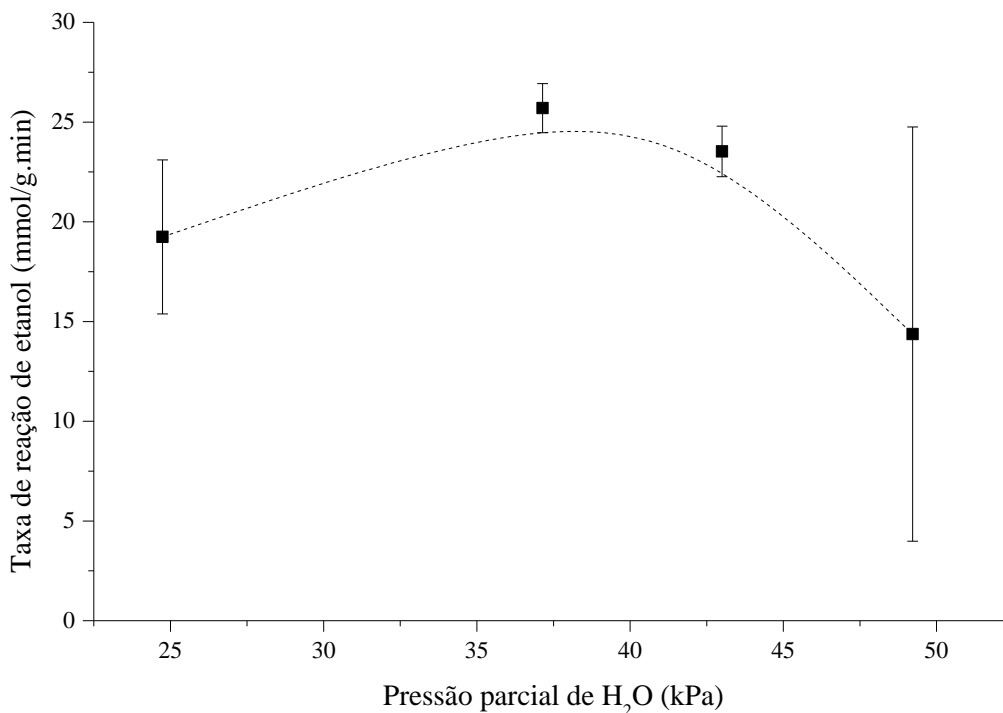


Figura 28 – Taxa de reação para o etanol em diferentes pressões parciais de H₂O na alimentação.

Considerando a flutuação do resultado da Figura 28, pode-se também inferir que há uma tendência à estabilização na taxa de reação para maiores pressões parciais de água.

O aumento na concentração de água também desfavoreceu a reação de desidratação do etanol, uma vez que não houve formação de etileno nos produtos de reação; aqui, dois motivos ajudam a explicar este comportamento. A primeira hipótese é de que a água se adsorve no mesmo sítio ativo no qual ocorre a reação de desidratação, ou seja, em sítios ácidos do catalisador. A segunda, por outro lado, sugere que há um deslocamento do equilíbrio químico da reação de desidratação, desfavorecendo a obtenção de etileno e conseqüentemente, com menor conversão de etanol (CHRISTIANSEN et al., 2015). Tal análise também pode ser feita em termos da razão molar entre água e etanol; o aumento da pressão parcial de água ocasiona um aumento desta razão e uma diminuição da taxa de reação de etanol, indicada na Figura 29.

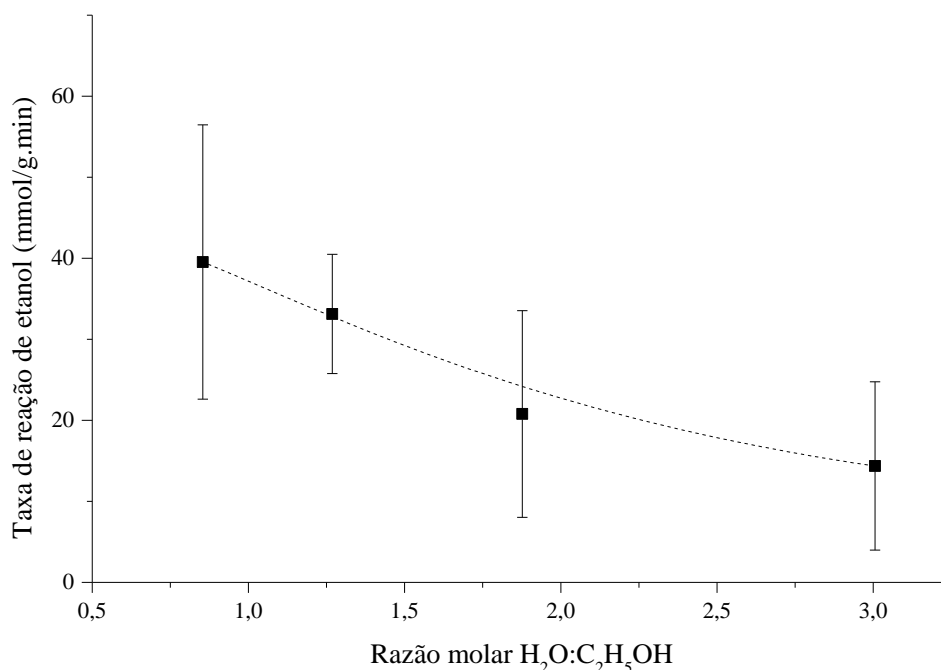


Figura 29 – Taxa de reação de etanol em função da razão molar inicial H₂O:C₂H₅OH.

Na Figura 29 é observado que o aumento da razão água:etanol na alimentação levou à redução no consumo de etanol, possivelmente devido a uma adsorção competitiva entre estas espécies (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). Conseqüentemente, houve uma queda na vazão molar de acetaldeído e hidrogênio, produtos obtidos no início do processo de reforma, conforme indicado na Figura 30. Além disso, também houve menor formação de CH₄ e CO, atribuído à menor taxa de decomposição secundária de acetaldeído. A ausência de CO₂ sugere que a reação *shift* não ocorreu nessas condições experimentais. Embora o aumento da pressão parcial de água levou à diminuição da taxa de reação do etanol, é importante destacar que esta variável desfavoreceu a formação de etileno nos produtos de reação, evidenciando que a reação de desidratação é fortemente dependente das condições experimentais utilizadas.

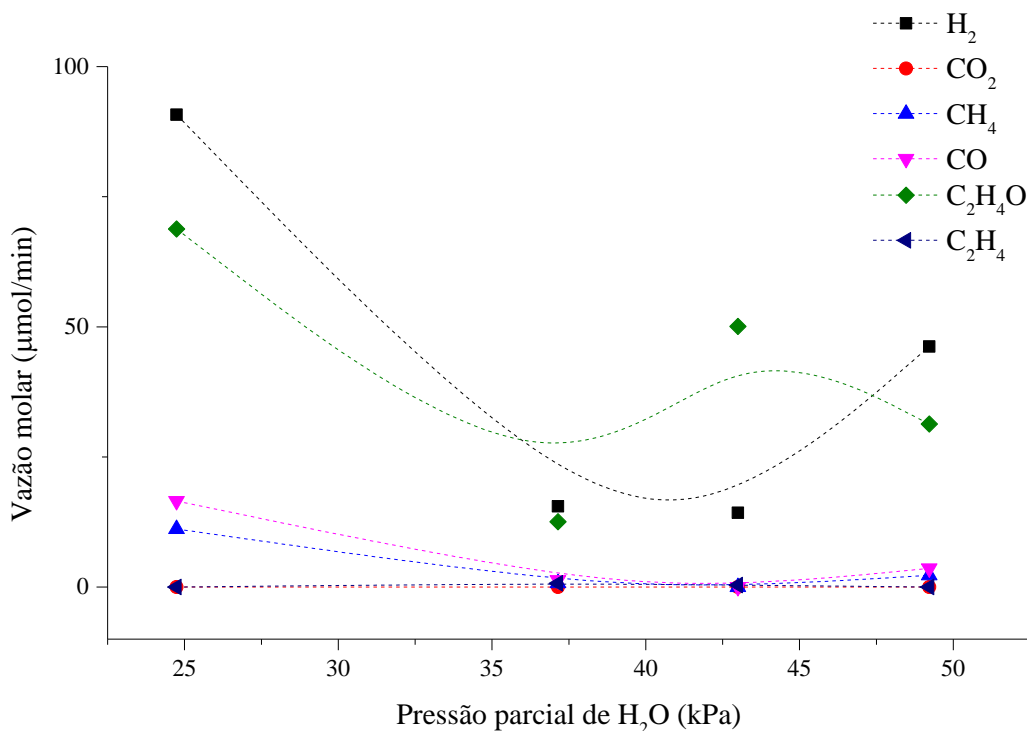


Figura 30 – Vazão molar média de produtos para diferentes pressões parciais de H₂O.

O aumento na taxa de reação para maiores valores de pressão parcial de etanol sugere uma ordem de reação positiva para este componente na expressão da velocidade, favorecendo as reações de desidrogenação, decomposição, e eventualmente desidratação. Em relação à água, a mudança no perfil da taxa de reação indicou que a ordem aparente para esta espécie é num primeiro momento positiva, mas um efeito inibitório ocorreu a partir de uma dada concentração.

Destaca-se que os desvios-padrão apresentado nas barras de erros das Figuras 26 e 28 ocorrem em função das variações de vazão associadas à unidade experimental, dificultando a reprodutibilidade dos testes catalíticos. O balanço material (Apêndice B) também demonstra as variações nas medidas de vazões, o que contribui para o aumento no intervalo de erro dos dados experimentais.

5.2.2 Modelos cinéticos e ajuste de parâmetros

A cinética da reação de reforma de etanol foi obtida por dois modelos gerais: para o primeiro caso, o modelo de Lei de Potências foi utilizado considerando todas as espécies estáveis envolvidas no processo de baixo tempo de contato: etanol, água,

acetaldeído, metano, monóxido de carbono e hidrogênio. Para o segundo, os modelos foram derivados do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood considerando diferentes etapas determinantes. Os dados cinéticos utilizados no ajuste dos parâmetros foram obtidos variando-se a composição de alimentação água:etanol, como descrito anteriormente, e as condições de saída estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11– Dados de concentração e taxa de reação de etanol utilizados para ajuste dos modelos cinéticos

Taxa de reação (mol/g.min)	Concentração (mol/L)					
	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	C ₂ H ₄ O	CH ₄	CO	H ₂
2,46.10 ⁻³	2,12.10 ⁻³	6,49.10 ⁻³	2,53.10 ⁻⁵	2,35.10 ⁻⁶	3,50.10 ⁻⁶	3,76.10 ⁻⁵
6,94.10 ⁻³	3,67.10 ⁻³	7,37.10 ⁻³	1,68.10 ⁻⁵	0,00	0,00	1,03.10 ⁻⁵
2,76.10 ⁻²	5,19.10 ⁻³	6,75.10 ⁻³	5,27.10 ⁻⁵	4,94.10 ⁻⁶	7,24.10 ⁻⁶	1,08.10 ⁻⁴
3,19.10 ⁻²	7,81.10 ⁻³	6,38.10 ⁻³	1,06.10 ⁻⁶	2,65.10 ⁻⁵	5,28.10 ⁻⁵	2,42.10 ⁻⁴
1,71.10 ⁻²	2,05.10 ⁻³	2,34.10 ⁻³	3,60.10 ⁻⁶	6,07.10 ⁻⁷	8,07.10 ⁻⁷	5,86.10 ⁻⁶
2,54.10 ⁻²	2,09.10 ⁻³	4,41.10 ⁻³	6,29.10 ⁻⁶	3,93.10 ⁻⁷	3,29.10 ⁻⁷	4,57.10 ⁻⁶
2,21.10 ⁻²	2,12.10 ⁻³	5,22.10 ⁻³	4,81.10 ⁻⁵	0,00	0,00	7,02.10 ⁻⁷
1,91.10 ⁻²	2,15.10 ⁻³	6,95.10 ⁻³	4,34.10 ⁻⁶	2,30.10 ⁻⁷	5,83.10 ⁻⁷	6,32.10 ⁻⁶
2,34.10 ⁻²	3,65.10 ⁻³	6,96.10 ⁻³	6,93.10 ⁻⁶	0,00	0,00	6,62.10 ⁻⁶
4,15.10 ⁻²	5,00.10 ⁻³	7,07.10 ⁻³	9,07.10 ⁻⁶	0,00	0,00	1,80.10 ⁻⁵
5,89.10 ⁻²	7,74.10 ⁻³	7,57.10 ⁻³	2,32.10 ⁻⁵	1,35.10 ⁻⁶	1,82.10 ⁻⁶	4,04.10 ⁻⁵
1,69.10 ⁻²	2,12.10 ⁻³	2,24.10 ⁻³	3,43.10 ⁻⁶	4,71.10 ⁻⁶	8,36.10 ⁻⁶	4,44.10 ⁻⁵
2,70.10 ⁻²	2,19.10 ⁻³	4,18.10 ⁻³	0,00	3,13.10 ⁻⁷	1,04.10 ⁻⁶	5,77.10 ⁻⁶
2,40.10 ⁻²	2,12.10 ⁻³	5,41.10 ⁻³	0,00	0,00	0,00	2,20.10 ⁻⁶
2,15.10 ⁻²	2,11.10 ⁻³	6,57.10 ⁻³	5,95.10 ⁻⁶	0,00	0,00	8,58.10 ⁻⁶
3,21.10 ⁻²	3,69.10 ⁻³	7,37.10 ⁻³	0,00	0,00	0,00	6,61.10 ⁻⁶
3,03.10 ⁻²	5,15.10 ⁻³	6,93.10 ⁻³	2,09.10 ⁻⁵	0,00	0,00	1,92.10 ⁻⁵
2,78.10 ⁻²	7,66.10 ⁻³	6,92.10 ⁻³	2,38.10 ⁻⁵	0,00	6,54.10 ⁻⁷	3,75.10 ⁻⁵
2,37.10 ⁻²	2,07.10 ⁻³	2,45.10 ⁻³	4,03.10 ⁻⁵	7,36.10 ⁻⁶	9,62.10 ⁻⁶	5,29.10 ⁻⁵
2,46.10 ⁻²	2,12.10 ⁻³	4,33.10 ⁻³	7,96.10 ⁻⁶	1,59.10 ⁻⁷	1,61.10 ⁻⁷	7,27.10 ⁻⁶
2,45.10 ⁻²	2,04.10 ⁻³	5,33.10 ⁻³	8,81.10 ⁻⁶	0,00	0,00	1,33.10 ⁻⁵

5.2.2.1 Lei de Potências

A expressão da taxa de reação do etanol considerando o modelo de Lei de Potências com as espécies envolvidas foi escrita como apresentado na Equação 32, na qual os coeficientes nas potências representam a ordem aparente de cada componente na cinética da reação, e k (velocidade específica da reação) a constante que engloba a dependência da velocidade de reação com a temperatura. Os dados experimentais obtidos em condições de regime diferencial não demonstraram a formação de CO_2 , e por este motivo esta espécie não foi considerada nesta equação.

$$r_{\text{EtOH}} = k \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^\beta \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^\gamma \cdot C_{\text{CH}_4}^\delta \cdot C_{\text{CO}}^\epsilon \cdot C_{\text{H}_2}^\zeta \quad (32)$$

Para este modelo cinético, os parâmetros foram obtidos por regressão linear com o método dos mínimos quadrados (Apêndice A). Para tanto, a Equação 32 foi linearizada, conforme apresentada na Equação 33, e foi realizada a regressão linear do modelo aos dados experimentais da Tabela 11. Os pontos experimentais em que a concentração de uma dada espécie foi nula não foram considerados para o ajuste do modelo. Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros cinéticos ajustados, e a Equação 34 representa o modelo de Lei de Potências com os valores dos parâmetros cinéticos obtidos.

$$\ln(r_{\text{EtOH}}) = \ln k + \alpha \cdot \ln C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \beta \cdot \ln C_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma \cdot \ln C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + \delta \cdot \ln C_{\text{CH}_4} + \epsilon \cdot \ln C_{\text{CO}} + \zeta \cdot \ln C_{\text{H}_2} \quad (33)$$

Tabela 12– Parâmetros cinéticos do modelo de Lei de Potências

Parâmetro	Valor ajustado
k	1,0026
α	3,53
β	-2,04
γ	1,29
δ	1,74
ϵ	-1,90
ζ	-1,77

$$r_{\text{EtOH}} = 1,0026 \cdot \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{3,53} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^{1,29} \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,74}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^{2,04} \cdot C_{\text{CO}}^{1,90} \cdot C_{\text{H}_2}^{1,77}} \quad (34)$$

Todos os componentes apresentaram ordens de reação com valores não inteiros. Para a água, monóxido de carbono e hidrogênio, os valores negativos de suas potências mostram que tais espécies reduzem a conversão inicial de etanol, provavelmente devido à adsorção competitiva entre tais espécies (ÖRÜCÜ et al., 2008). Este comportamento é condizente com o perfil da taxa de reação em função da pressão parcial de água (Figura 28), em que, para elevadas concentrações de água, há uma diminuição da conversão de etanol. Em relação aos subprodutos acetaldeído e metano, os valores dos parâmetros positivos indicam que ambas as espécies favorecem a conversão de etanol. De acordo com o mecanismo proposto, o aumento na concentração de etanol, acetaldeído e metano desloca os equilíbrios químicos das reações de desidrogenação (etapa 2), decomposição (etapa 4) e reforma de metano (etapa 10) no sentido dos produtos, sendo que todas estas etapas são responsáveis pelo aumento na produção de hidrogênio. Por outro lado, as ordens de reação aparentes para $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e CH_4 inferiores àquela para $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ indicam que a maior contribuição na taxa de reação ocorre em função do próprio etanol. O valor da constante k , que representa o efeito da temperatura na velocidade da reação, ficou próximo à unidade ($k = 1,0026 \text{ mol}^{0,16} \cdot \text{L}^{0,86} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Na Figura 31 são apresentados os valores de velocidade de reação experimentais e preditos pelo modelo de Lei de Potências. Observa-se uma boa correlação para pequenos valores de taxa de reação. Entretanto, os valores teóricos se distanciam dos obtidos experimentalmente para maiores valores de taxa de reação. Isso sugere que tal modelo não é satisfatório para representar os dados experimentais em toda faixa de composição estudada, o que evidencia a fragilidade e dependência deste modelo para/com as condições experimentais (ÖRÜCÜ et al., 2008; WANG et al., 2014).

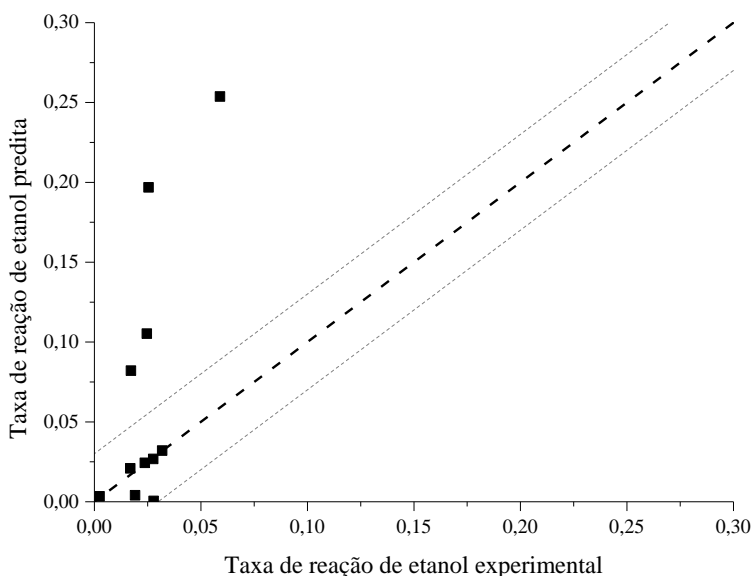
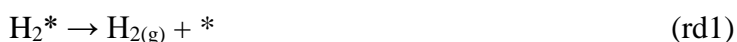
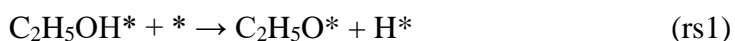
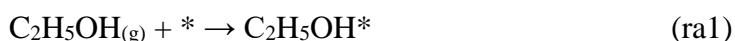


Figura 31 – Dados de taxa de reação para etanol experimental versus predito pelo modelo de Lei de Potências.

5.2.2.2 Modelo mecanístico obtido para desidrogenação como etapa determinante

A expressão da cinética de REV foi obtida a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, considerando a desidrogenação de etanol para formação de acetaldeído (EDH) como etapa determinante. Foram consideradas seis etapas elementares a partir do mecanismo proposto, como indicadas nas expressões (ra1) a (rd2), em que os termos (rai) indicam adsorção, (rsi) reação na superfície e (rdi) etapas de dessorção.



Para a etapa determinante da reação, a velocidade de reação pode ser escrita como na Equação 35, onde o subscrito EDH indica a desidrogenação de etanol

como etapa lenta. Devido à baixa conversão do sistema, não foi considerado reversibilidade da etapa determinante.

$$r_{EDH} = k[C_2H_5O^*][*] \quad (35)$$

Segundo as hipóteses do modelo de Langmuir-Hinshelwood, todas as etapas anteriores à assinalada como determinante estão em equilíbrio. Nessa análise também foram consideradas em equilíbrio as equações posteriores à etapa determinante, o que permite escrever:

$$K_{a1} = \frac{[C_2H_5OH^*]}{[C_2H_5OH][*]}$$

$$K_{s1} = \frac{[C_2H_5O^*][H^*]}{[C_2H_5OH^*][*]}$$

$$K_{s2} = \frac{[H_2^*][*]}{[H^*]^2}$$

$$K_{d1} = \frac{[H_2][*]}{[H_2^*]}$$

Os intermediários instáveis apresentados ao longo do mecanismo não são diretamente mensuráveis experimentalmente. Entretanto, a combinação das expressões de equilíbrio permite derivar expressões para a quantificação destas espécies. As Equações 36, 37 e 38 indicam a concentração de cada intermediário adsorvido ao longo do mecanismo.

$$[C_2H_5OH^*] = K_{a1}[C_2H_5OH][*] \quad (36)$$

$$[C_2H_5O^*] = \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}[C_2H_5OH][*]}{\sqrt{[H_2]}} \quad (37)$$

$$[H^*] = \frac{\sqrt{[H_2][*]}}{\sqrt{K_{s2}K_{d1}}} \quad (38)$$

A Equação 39 apresenta a C_T^{EDH} (concentração total de sítios ativos) na superfície do catalisador, considerando que as espécies C_2H_5OH , C_2H_5O e H se encontram adsorvidas e que $[*]$ representa a concentração de sítios vazios.

$$C_T^{EDH} = [*] + [C_2H_5OH*] + [C_2H_5O*] + [H*] \quad (39)$$

A substituição das Equações 36, 37 e 38, referentes à concentração das espécies adsorvidas, na Equação 39, resulta em uma expressão que permite inferir a concentração de sítios total, Equação 40, porém em termos de propriedades passíveis de serem determinadas experimentalmente, como a concentração das espécies estáveis.

$$C_T^{EDH} = [*] + K_{a1}[C_2H_5OH][*] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}[C_2H_5OH][*]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{\sqrt{[H_2]}[*]}{\sqrt{K_{s2}K_{d1}}} \quad (40)$$

Neste sentido, o termo $[*]$ pode ser isolado algebricamente da Equação 40, levando então à expressão que define a concentração de sítios vazios do catalisador, considerando diferentes espécies adsorvidas, como mostrado na Equação 41, e envolve as constantes de adsorção e dessorção.

$$[*] = \frac{C_T^{EDH}}{1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}[C_2H_5OH]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s2}K_{d1}}}} \quad (41)$$

Incorporando a concentração total de sítios C_T^{EDH} à velocidade específica da reação, k , a substituição das Equações 37 e 41 na Equação 35 resulta na expressão da velocidade de reação, Equação 42, considerando a desidrogenação como etapa do mecanismo determinante.

$$r_{EDH} = \frac{kK_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}[C_2H_5OH]}{\sqrt{[H_2]} \left(1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}[C_2H_5OH]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s2}K_{d1}}} \right)^2} \quad (42)$$

Na Equação 42, os termos referentes às concentrações das espécies C_2H_5OH e H_2 são diretamente determinados experimentalmente juntamente aos dados de velocidade de reação, o que permite ajustar valores dos parâmetros.

Na Tabela 13 são apresentados os valores para cada grupo de parâmetros cinéticos da Equação 42 obtidos por regressão não-linear. Os parâmetros do modelo foram ajustados considerando os 21 resultados experimentais apresentados na Tabela 11.

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos do modelo mecanístico de desidrogenação.

Parâmetro	Unidade	Valor ajustado
k	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	4,75
K_{a1}	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	8,25
$K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}$	$\text{L}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$	403,10
$\frac{1}{\sqrt{K_{s2}K_{d1}}}$	$\text{mol}^{1/2}\cdot\text{L}^{-1/2}$	0,07

O valor de $k = 4,75 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ representa a velocidade específica de consumo de etanol, a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, que difere do valor obtido para o modelo de Lei de Potências, pois neste último, o parâmetro engloba em uma única constante o efeito da temperatura. O valor de K_{a1} mostra que a adsorção de etanol é favorecida, enquanto o termo $1/\sqrt{K_{s2}K_{d1}}$ indica que a dessorção de H^* é desfavorecida e, portanto, esta espécie se mantém adsorvida na superfície do catalisador para formação de H_2 . Para a espécie intermediária, que possui constante de equilíbrio $K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s2}K_{d1}}$, o valor indica que a reação se desloca para os produtos, ou seja, no sentido da desidrogenação da espécie etóxi, levando à formação de acetaldeído adsorvido.

Na Figura 32, dados de taxa de reação de etanol preditos pelo modelo cinético de desidrogenação são plotados versus os valores experimentais. O desvio-padrão residual foi de 0,022, indicando um bom ajuste do modelo. Observa-se que há um aumento do desvio para valores de taxa de reação elevados; nestes casos, os valores preditos pelo modelo são inferiores aos dados experimentais, o que sugere que o modelo não é adequado. A formação de subprodutos, como CH_4 e CO , sugere que a decomposição

do acetaldeído também ocorre, no entanto, este fato não é considerado neste modelo cinético. Portanto, a introdução de etapas posteriores à desidrogenação no mecanismo, e consequentemente, na cinética da reação, pode ser mais adequada na representação dos dados experimentais.

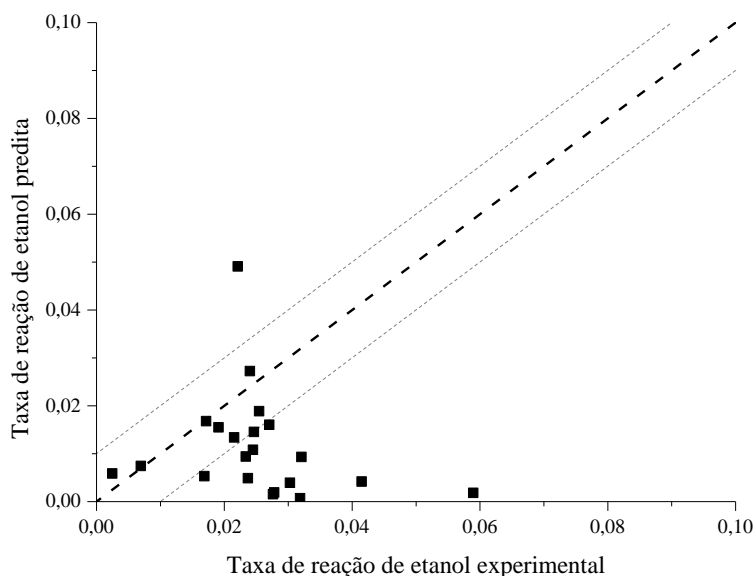
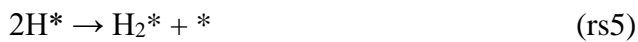
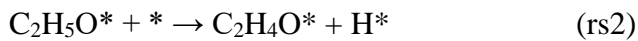
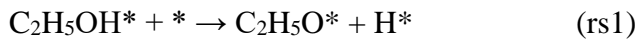
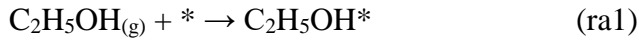


Figura 32 – Dados experimentais e teóricos de taxa de reação considerando o modelo de desidrogenação na etapa determinante.

5.2.2.3 Modelo mecanístico obtido para decomposição do acetaldeído como etapa determinante

Diferentes etapas determinantes podem ser adotadas ao longo do mecanismo da reação de reforma de etanol. A literatura reporta que em alguns catalisadores a ruptura da ligação C-C se apresenta como a etapa lenta (ROY et al., 2012). A mesma consideração foi feita no mecanismo proposto, e uma expressão diferente da taxa de reação foi então obtida.

As reações (ra1) a (rd3) abaixo mostram as etapas do mecanismo da reação considerando que a decomposição de acetaldeído (EDC) para formação das espécies CH_3 e HCO adsorvidas é a etapa lenta. Novamente, os índices (rai) representam etapas elementares de adsorção, (rsi) são reações na superfície e (rdi) indicam as dessorções das espécies estáveis.



Por se tratarem de reações elementares, a expressão da velocidade de reação para a etapa determinante é escrita como na Equação 43.

$$r_{\text{EDC}} = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*][*] \quad (43)$$

Na Equação 43 a concentração de acetaldeído adsorvido, bem como sítios ativos vazios no catalisador, foi substituída em função de grandezas mensuráveis. Considerando que todas as etapas, exceto a determinante, se encontram em equilíbrio, tem-se:

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][*]}$$

$$K_{\text{s1}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*][\text{H}^*]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*][*]}$$

$$K_{\text{s2}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^*][\text{H}^*]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*][*]}$$

$$K_{s5} = \frac{[H_2^*][*]}{[H^*]^2}$$

$$K_{d1} = \frac{[H_2][*]}{[H_2^*]}$$

A combinação das equações de equilíbrio acima permite descrever a concentração dos intermediários adsorvidos/instáveis do mecanismo de decomposição em termos dos produtos estáveis, conforme as Equações 44 a 47.

$$[C_2H_5OH^*] = K_{a1}[C_2H_5OH][*] \quad (44)$$

$$[C_2H_5O^*] = \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}[C_2H_5OH][*]}{\sqrt{[H_2]}} \quad (45)$$

$$[C_2H_4O^*] = \frac{K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}[C_2H_5OH][*]}{[H_2]} \quad (46)$$

$$[H^*] = \frac{\sqrt{[H_2][*]}}{\sqrt{K_{s5}K_{d1}}} \quad (47)$$

Analogamente, o balanço de sítios foi realizado considerando todas as espécies adsorvidas até a etapa limitante. Para a concentração total de sítios C_T^{ED} , a Equação 48 representa a distribuição total de sítios livres e ocupados na superfície do catalisador.

$$C_T^{ED} = [*] + [C_2H_5OH^*] + [C_2H_5O^*] + [H^*] \quad (48)$$

A partir das Equações 44, 45 e 47, a concentração total de sítios, expressa de acordo com a Equação 48, pode ser reescrita em termos das concentrações de espécies estáveis e das constantes de equilíbrio de adsorção/dessorção, como apresentado na Equação 49.

$$C_T^{EDC} = [*] + K_{a1} [C_2H_5OH][*] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}[C_2H_5OH][*]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}[C_2H_5OH][*]}{[H_2]} + \frac{\sqrt{[H_2]}[*]}{\sqrt{K_{s5}K_{d1}}} \quad (49)$$

Finalmente, a concentração de sítios livres na reação de decomposição é dada pela Equação 50, obtida ao isolar algebricamente o termo [*] da Equação 49.

$$[*] = \frac{C_T^{EDC}}{1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}[C_2H_5OH]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}[C_2H_5OH]}{[H_2]} + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s5}K_{d1}}}} \quad (50)$$

A substituição das Equações 46 e 50, que indicam a concentração de acetaldeído adsorvido e sítios ativos livres, na Equação 43, fornece uma expressão para a taxa de reação do etanol considerando a decomposição como etapa determinante no mecanismo da reação, r_{EDC} , como mostrado na Equação 51. Novamente, C_T^{EDC} foi incorporada à velocidade específica da reação, k .

$$r_{EDC} = \frac{kK_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}[C_2H_5OH]}{[H_2] \left(1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}[C_2H_5OH]}{\sqrt{[H_2]}} + \frac{K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}[C_2H_5OH]}{[H_2]} + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s5}K_{d1}}} \right)^2} \quad (51)$$

O aumento do número de etapas elementares descritas pelo mecanismo de decomposição acarretou na adição de fatores no denominador da expressão, que caracterizam as espécies adsorvidas na superfície do catalisador. O número de constantes de equilíbrio, portanto, também aumenta em função do número de espécies. Na Tabela 14 são apresentados os valores dos parâmetros do modelo cinético de EDC após regressão não-linear do modelo aos dados experimentais da Tabela 11.

Tabela 14 – Parâmetros do modelo cinético de decomposição de acetaldeído como etapa determinante.

Parâmetro	Unidade	Valor ajustado
k	$\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$	7,50
K_{a1}	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	121,72
$K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}$	$\text{L}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$	$8,90\cdot 10^8$
$K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}$	Adimensional	$6,47\cdot 10^8$
$\frac{1}{\sqrt{K_{s5}K_{d1}}}$	$\text{L}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$	$2,95\cdot 10^{-5}$

Comparando-se os dados das Tabelas 14 e 15, observa-se que a velocidade específica da reação de decomposição foi superior à de desidrogenação. As diferenças nos valores das constantes de equilíbrio sugerem que a adsorção do etanol (caracterizado por K_{a1}) e a decomposição dos intermediários instáveis (conforme previsto pelas constantes $K_{s1}K_{a1}\sqrt{K_{s5}K_{d1}}$ e $K_{s1}K_{a1}K_{s5}K_{d1}$) são favorecidas. Por outro lado, a dessorção do hidrogênio adsorvido H^* é menos favorecida. Para o ajuste deste modelo, o desvio padrão residual foi de 0,032, e de acordo com a Figura 33, onde os valores preditos e experimentais de taxa de reação são comparados, o modelo cinético se apresentou satisfatório.

Novamente, os maiores desvios foram observados para valores de taxa de reação de etanol elevados, onde o modelo apresentou valores inferiores aos experimentalmente obtidos. Isto sugere que nestes casos o modelo de decomposição isoladamente não é suficiente para representar a cinética da reação.

De forma geral, o modelo cinético obtido considerando a decomposição como etapa determinante foi satisfatório para representar os dados experimentais. Apesar do aumento do desvio padrão residual comparado ao modelo de desidrogenação, os valores preditos se ajustaram mais adequadamente aos obtidos experimentalmente.

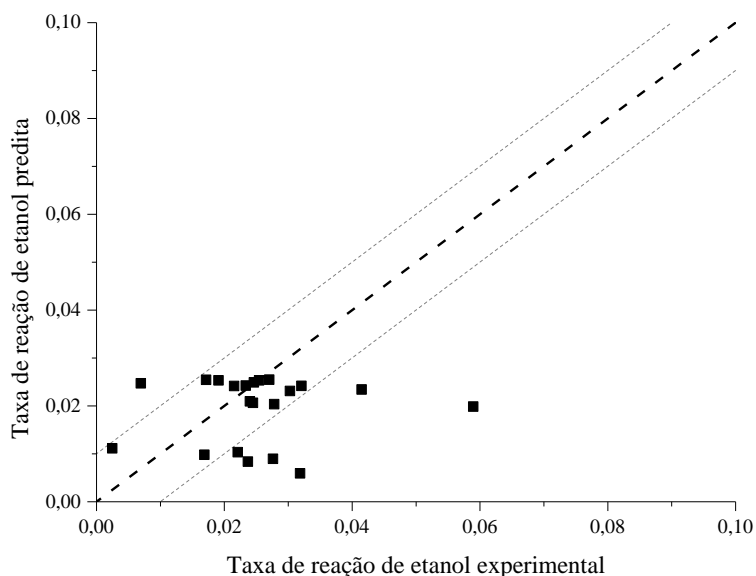
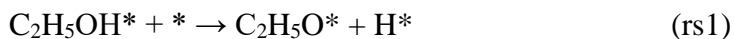
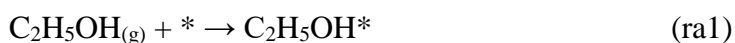


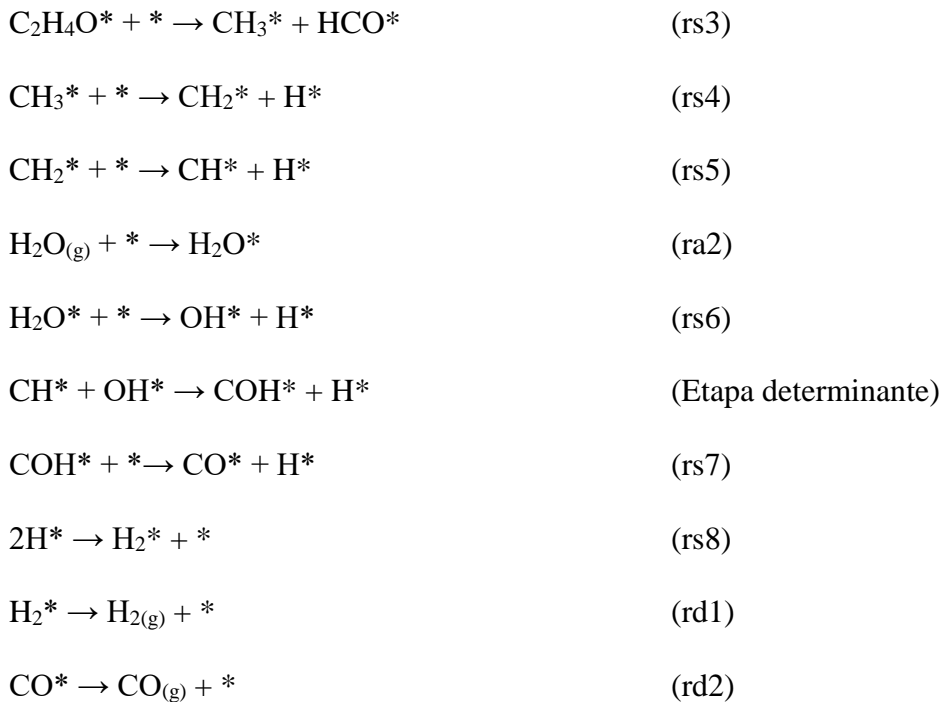
Figura 33– Dados de taxa de reação de etanol experimental versus predito pelo modelo de decomposição.

5.2.2.4 Oxidação do intermediário reativo CH como determinante na expressão da velocidade de reação

A expressão da velocidade de reação foi também avaliada a partir do mecanismo adotando a oxidação do intermediário reativo CH (OIR) como uma etapa determinante. Esta espécie reativa é formada a partir das desidrogenações consecutivas de CH_3 , que por sua vez é proveniente da decomposição do acetaldeído, de acordo com o mecanismo proposto. Este mecanismo foi adotado em função da possível reforma parcial de acetaldeído que pode ocorrer, de acordo com a Equação 31.

Neste sentido, o mecanismo utilizado para obtenção do modelo cinético considerando a oxidação do intermediário CH está representado pelas etapas (ra1) a (rd2) a seguir, e foi baseado na distribuição de produtos em função do efeito do tempo de contato. Os termos rai e rdi representam as etapas elementares de adsorções e dessorções, enquanto rsi são reações superficiais.





As etapas de (ra1) a (rs2) são idênticas àquelas apresentadas no modelo de decomposição de acetaldeído. Na sequência, o mecanismo descreve as etapas sucessivas de desidrogenação do intermediário CH_3 adsorvido, levando à formação de CH^* , espécie que sofre oxidação na presença de água para formação de CO ; esta etapa é considerada como uma possível determinante na reforma de metano devido à barreira energética associada (MAIER et al., 2011). Destaca-se que, para o desenvolvimento deste modelo, não foi considerada a hidrogenação reversível da espécie CH_3 adsorvida para formação de CH_4 . Tal suposição foi realizada em função da estabilidade do metano em fase gasosa, que, portanto, facilmente pode se dessorver da superfície do catalisador quando formado. De acordo com Robinson et al. (2013), somente para elevadas pressões parciais de CH_4 ocorre sua adsorção na superfície do catalisador, e conseqüentemente, sua desidrogenação para formação de CH_3 e posteriores etapas envolvidas na reforma de CH_4 com vapor d'água.

A expressão da velocidade de reação está apresentada na Equação 52, onde a oxidação do intermediário reativo CH adsorvido foi considerada como etapa determinante.

$$r_{\text{OIR}} = k[\text{CH}^*][\text{OH}^*] \quad (52)$$

Assim como nos modelos de desidrogenação e decomposição, a suposição de uma etapa como a determinante da reação implica na condição de equilíbrio para as demais. Nesse sentido, as constantes de equilíbrio são:

$$K_{a1} = \frac{[C_2H_5OH^*]}{[C_2H_5OH][^*]}$$

$$K_{s1} = \frac{[C_2H_5O^*][H^*]}{[C_2H_5OH^*][^*]}$$

$$K_{s2} = \frac{[C_2H_4O^*][H^*]}{[C_2H_5O^*][^*]}$$

$$K_{s3} = \frac{[CH_3^*][HCO^*]}{[C_2H_4O^*][^*]}$$

$$K_{s4} = \frac{[CH_2^*][H^*]}{[CH_3][^*]}$$

$$K_{s5} = \frac{[CH^*][H^*]}{[CH_2][^*]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_2O^*]}{[H_2O][^*]}$$

$$K_{s6} = \frac{[OH^*][H^*]}{[H_2O^*][^*]}$$

$$K_{s8} = \frac{[H_2^*][^*]}{[H^*]^2}$$

$$K_{d1} = \frac{[H_2][^*]}{[H_2^*]}$$

$$K_{d2} = \frac{[CO][^*]}{[CO^*]}$$

Tanto a expressão da velocidade de reação, quanto o balanço de sítios ativos foram estabelecidos em termos de quantidades mensuráveis no processo, como a concentração dos reagentes, intermediários e produtos estáveis. A partir das equações de equilíbrio, as concentrações de espécies adsorvidas foram reescritas e estão apresentadas nas Equações 53 a 61.

$$[C_2H_5OH^*] = K_{a1}[C_2H_5OH][^*] \quad (53)$$

$$[C_2H_5O^*] = \frac{K_{a1}K_{s1}\sqrt{K_{s8}K_{d1}}[C_2H_5OH][^*]}{\sqrt{[H_2]}} \quad (54)$$

$$[C_2H_4O^*] = \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}[C_2H_5OH][^*]}{[H_2]} \quad (55)$$

$$[CH_4^*] = \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}[C_2H_5OH][^*]}{[H_2][CO]} \quad (56)$$

$$[CO^*] = \frac{[CO][^*]}{K_{d2}} \quad (57)$$

$$[H_2O^*] = K_{a2}[H_2O][^*] \quad (58)$$

$$[H^*] = \frac{\sqrt{[H_2][^*]}}{\sqrt{K_{s8}K_{d1}}} \quad (59)$$

$$[CH^*] = \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}(K_{s8}K_{d1})^{5/2}K_{d2}[C_2H_5OH][^*]}{[H_2]^{5/2}[CO]} \quad (60)$$

$$[OH^*] = \frac{K_{a2}K_{s6}\sqrt{K_{s8}K_{d1}}[H_2O][^*]}{\sqrt{[H_2]}} \quad (61)$$

O balanço de sítios foi realizado considerando seis intermediários adsorvidos sobre a superfície do catalisador: C_2H_5OH , C_2H_4O , CH_4 , CO , H_2O e H . Os intermediários CH_3 , CH_2 e CH não foram incluídos neste balanço, pois de acordo com Maier et al. (2011), estas espécies rapidamente sofrem desidrogenação para formação de

CH* e H* adsorvidas e, portanto, podem ser desconsideradas, reduzindo assim o número de parâmetros a serem estimados. Dada uma concentração de sítios total C_T^{OIR} , a Equação 62 representa o balanço de espécies adsorvidas e sítios livres.

$$C_T^{OIR} = [*] + [C_2H_5OH^*] + [C_2H_4O^*] + [CH_4^*] + [CO^*] + [H_2O^*] + [H^*] \quad (62)$$

As concentrações das espécies adsorvidas em termos de propriedades mensuráveis, de acordo com as Equações 53, 55, 56, 57, 58 e 59, foram substituídas no balanço total da Equação 62. As Equações 63 e 64 apresentam, portanto, a concentração total de sítios ativos e sítios livres, respectivamente.

$$C_T^{OIR} = [*] + K_{a1}[C_2H_5OH][*] + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}[C_2H_5OH][*]}{[H_2]} + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}[C_2H_5OH][*]}{[H_2][CO]} + \frac{[CO][*]}{K_{d2}} + K_{a2}[H_2O][*] + \frac{\sqrt{[H_2][*]}}{\sqrt{K_{s8}K_{d1}}} \quad (63)$$

$$[*] = \frac{C_T^{OIR}}{1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}[C_2H_5OH]}{[H_2]} + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}[C_2H_5OH]}{[H_2][CO]} + \frac{[CO]}{K_{d2}} + K_{a2}[H_2O] + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s8}K_{d1}}}} \quad (64)$$

As Equações 60, 61 e 64 foram substituídas na Equação 52, resultando na equação final da taxa de reação apresentada na Equação 65. O valor de C_T^{OIR} foi incorporado à velocidade específica da reação, reduzindo o número de parâmetros. A maior complexidade desta expressão, comparada aos modelos de desidrogenação e decomposição, advém do número de intermediários envolvidos até a etapa determinante considerada. Entretanto, este é o único modelo derivado do mecanismo que considera a presença da água na taxa de reação do etanol (exceto para o modelo de Lei de Potência, que apresentou um efeito negativo da concentração de água na velocidade de reação).

$$r_{OIR} = \frac{kK_{a1}K_{a2}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s6}(K_{s8}K_{d1})^3K_{d2}[C_2H_5OH][H_2O]}{[H_2]^3[CO] \left(1 + K_{a1}[C_2H_5OH] + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}[C_2H_5OH]}{[H_2]} + \frac{K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}[C_2H_5OH]}{[H_2][CO]} + \frac{[CO]}{K_{d2}} + K_{a2}[H_2O] + \frac{\sqrt{[H_2]}}{\sqrt{K_{s8}K_{d1}}} \right)^2} \quad (65)$$

A Equação 65 mostra que a ordem de reação para etanol e água é igual à unidade e isso pressupõe uma relação direta entre a velocidade de reação e o aumento de suas concentrações. Entretanto, a presença de água no denominador da expressão representa um efeito inibitório, assim como a concentração de CO. Os dados experimentais da Figura 28 demonstram um aumento da taxa de reação com o aumento da pressão parcial da água, mas acima de um dado valor, este efeito se torna negativo ou até mesmo constante, considerando o erro. Neste sentido, para determinados valores de concentração de água, o termo no denominador - $K_{a2}[H_2O]$ - apresenta ordem de grandeza superior à concentração da água no numerador da expressão. Este efeito já fora apresentado por Robinson et al. (2013) sobre o catalisador Ni/Mg/K/Al₂O₃ da cinética de reforma de CH₄, em que diferentes ordens de reação aparentes foram obtidas para a água.

Os dados dos parâmetros cinéticos para este modelo de OIR estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Parâmetros cinéticos finais do modelo de oxidação de intermediário reativo CH como etapa determinante na velocidade de reação.

Parâmetro	Unidade	Valor ajustado
$kK_{a1}K_{a2}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s6}(K_{s8}K_{d1})^3K_{d2}$	$\text{mol}^3.\text{L}^2.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$	$7,08.10^{-10}$
K_{a1}	$\text{L}.\text{mol}^{-1}$	$5,54.10^{-3}$
$K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}$	Adimensional	$6,31.10^{-8}$
$K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}$	$\text{mol}.\text{mol}^{-1}$	$6,30.10^{-6}$
$\frac{1}{K_{d2}}$	$\text{mol}.\text{mol}^{-1}$	0,10
K_{a2}	$\text{L}.\text{mol}^{-1}$	10,01
$\frac{1}{\sqrt{K_{s8}K_{d1}}}$	$\text{mol}^{1/2}.\text{L}^{-1/2}$	0,01

Devido à desconsideração dos intermediários CH_x (x=2-4) no balanço de sítios, não foi possível estimar o valor da velocidade específica da reação, k , por isso o conjunto de todas as constantes do numerador foi determinado simultaneamente. O valor de K_{a1} sugere que a adsorção de etanol não é favorecida, o que discorda dos valores experimentais obtidos. Além disso, os valores dos termos $K_{a1}K_{s1}K_{s8}K_{d1}$ e $K_{a1}K_{s1}K_{s2}K_{s3}K_{s8}K_{d1}K_{d2}$ mostram que as etapas de reação anteriores à etapa

determinante não são favorecidas no sentido dos produtos. O mesmo se pode concluir para a dessorção de CO, caracterizada pela constante $\frac{1}{K_{d2}}$.

O ajuste da Equação 65 aos dados experimentais apresentou um desvio-padrão residual de 0,037, superior aos outros modelos. Neste sentido, o maior número de parâmetros do modelo de OIR não foi satisfatório para melhor representar os dados experimentais. Vale destacar que este modelo considera uma etapa determinante na velocidade de reação que se distancia da etapa de consumo inicial de etanol, o que pode estar associado à invalidade da expressão.

Na Figura 34 são apresentados os valores dos dados experimentais e preditos de taxa de reação de etanol pelo modelo de OIR. Não houve uma correlação satisfatória no emprego deste modelo, visto que os dados teóricos diferem muito dos obtidos experimentalmente, sugerindo, portanto, que a oxidação do intermediário CH não é adequada para representar a etapa determinante da reação de reforma de etanol.

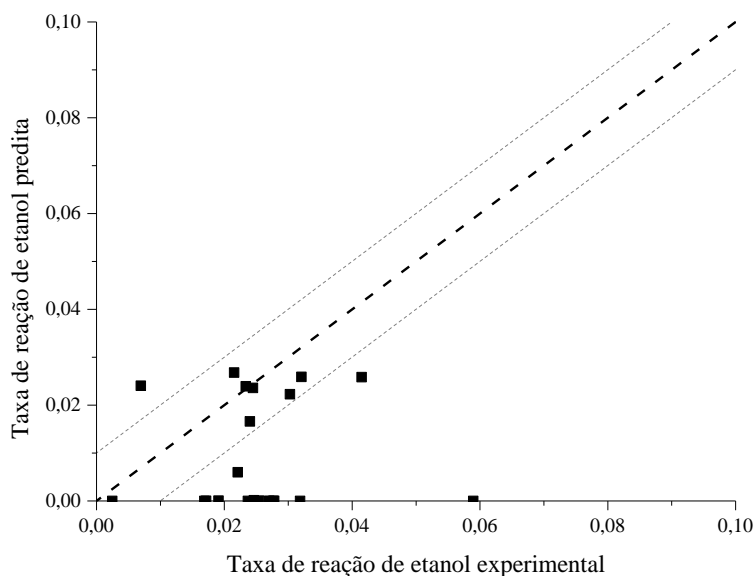


Figura 34 – Dados experimentais e preditos de taxa de reação de etanol para o modelo cinético de oxidação de intermediário reativo CH.

5.2.3 Análise dos modelos cinéticos

A adição dos subprodutos e produtos finais da reação foi realizada de modo a confrontar os valores de taxa de reação de etanol experimentais com os modelos

(devido ao desvio apresentado pelo modelo baseado na oxidação do intermediário reativo CH, tal expressão foi desconsiderada). Para isto, diferentes composições dos subprodutos e produtos da reação de reforma de etanol foram adicionadas à alimentação do sistema e a taxa de reação foi obtida experimentalmente. Nesta etapa, a vazão volumétrica total e o tempo de contato foram os mesmos utilizados para a condição de regime diferencial ($GHSV = 15\ 845\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e $W/F_{A0} = 1,8\ \text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$), mantidas a razão estequiométrica água:etanol de 3 e temperatura de 450 °C.

5.2.3.1 Efeito da adição dos subprodutos C₂H₄O, CH₄ e CO

Diferentes concentrações de acetaldeído foram introduzidas juntamente aos reagentes da reação de reforma de etanol e o progresso da reação foi avaliado em termos da taxa de reação e da distribuição de produtos. Na Tabela 16 são apresentadas as composições experimentais no início da reação.

Tabela 16 – Composição inicial experimental em reações com adição de acetaldeído

Fração molar (y)			
Y _{C₂H₅OH}	Y _{H₂O}	Y _{C₂H₄O}	Y _{N₂}
0,16	0,49	0	0,35
0,19	0,45	0,02	0,35
0,16	0,48	0,03	0,34
0,15	0,49	0,04	0,32
0,14	0,49	0,06	0,31

Na Figura 35 observa-se que, com a adição de acetaldeído a velocidade da reação para o etanol passou por um máximo, com tendência à estabilização, ficando independente da concentração de acetaldeído, a partir de fração de acetaldeído igual a 0,04.

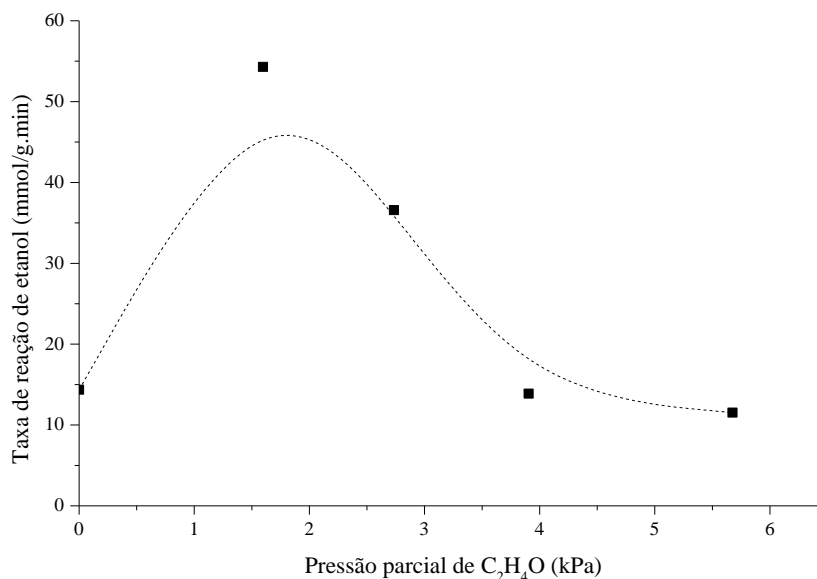


Figura 35 – Taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de C₂H₄O na alimentação.

De acordo com a tendência dos pontos experimentais (linha tracejada) apresentada na Figura 35, a adição de pequenas concentrações de acetaldeído resulta em aumento da taxa de reação do etanol, atribuído tanto a desidrogenação quanto a decomposição. Para elevadas concentrações de acetaldeído na alimentação, não foi observado o mesmo efeito satisfatório, provavelmente devido a uma saturação parcial dos sítios ativos do catalisador, levando a redução na taxa de conversão inicial de etanol.

A mesma interpretação pode ser realizada baseada na Figura 36, onde estão apresentadas as vazões molares líquidas de produtos da reação em função da pressão parcial de acetaldeído na alimentação. A adição de acetaldeído no início da reação favoreceu a conversão de etanol, levando a formação principalmente de C₂H₄O e H₂, conforme previsto pelo modelo cinético de desidrogenação, e traços de CH₄ e CO, provenientes da decomposição, para uma pressão parcial de acetaldeído na alimentação igual a 1,60 kPa. Entretanto, o progressivo aumento da composição de C₂H₄O na alimentação impediu a formação de CH₄ e CO, indicando que somente a desidrogenação ocorreu nestas condições. Portanto, ambos os modelos de desidrogenação e decomposição são úteis na representação dos dados experimentais.

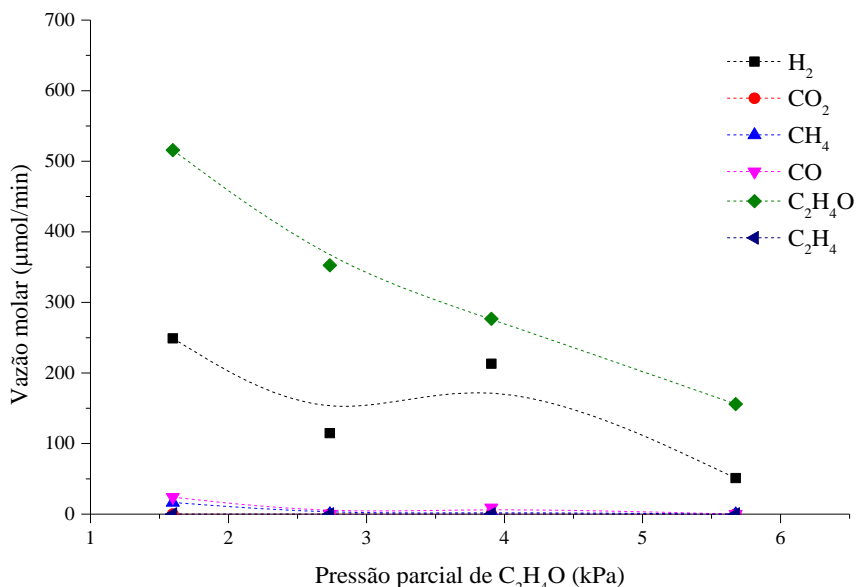


Figura 36 – Vazão molar de produtos em função da pressão parcial de C₂H₄O na alimentação.

Com relação à adição dos subprodutos CH₄ e CO, na Tabela 17 estão indicadas as composições utilizadas no início dos testes catalíticos, e os resultados mostraram que não houve significativa alteração na taxa de reação de etanol experimental, conforme apresentado nas Figuras 37a e 37b.

Tabela 17– Composição experimental inicial* nos testes catalíticos com adição de CH₄ e CO.

CH ₄				CO			
Fração molar (y)				Fração molar (y)			
y _{EtOH}	y _{H₂O}	y _{CH₄}	y _{N₂}	y _{EtOH}	y _{H₂O}	y _{CO}	y _{N₂}
0,16	0,49	0,02	0,33	0,16	0,49	0,03	0,33
0,16	0,48	0,08	0,27	0,16	0,49	0,10	0,25
0,16	0,48	0,09	0,26	0,16	0,49	0,15	0,21
0,16	0,48	0,15	0,20	0,16	0,48	0,16	0,19

* Valores médios de composição; testes realizados em triplicata.

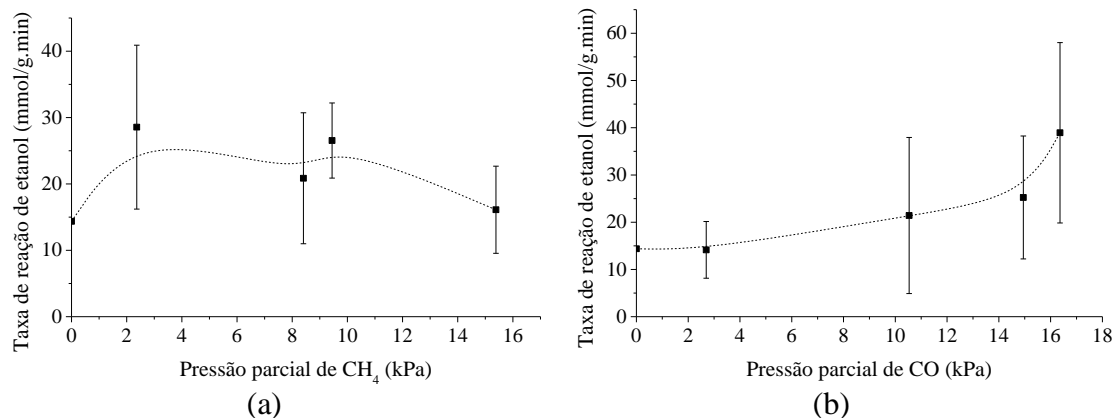


Figura 37 – Taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de (a) CH₄ e (b) CO.

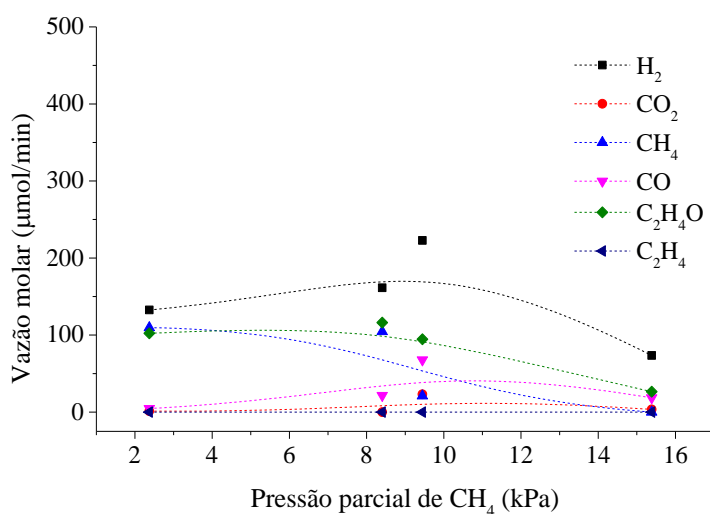
Ligeiras oscilações foram observadas para o caso com adição de CH₄, mas que de forma geral, não apresentou uma tendência crescente ou decrescente. Para o CO, pode-se considerar que também não há uma tendência crescente ou decrescente dos dados experimentais (considerando o desvio padrão). Somente para a maior pressão parcial de CO na alimentação (16,36 kPa), houve um ligeiro aumento no valor médio da taxa de reação de etanol, conforme apresentado na Figura 37b. Esses resultados evidenciam a facilidade do catalisador em análise em catalisar a reação de deslocamento gás-água.

Apesar do modelo de Potências indicar um efeito positivo da adição de CH₄ e negativo para CO na velocidade da reação, experimentalmente isto não foi observado, provavelmente devido à diferença entre as concentrações de CH₄ e CO com as quais o modelo foi obtido e as dos testes aqui apresentados. Nesse sentido, é importante destacar novamente que o modelo de Potências não se aplica à faixa de composição fora dos limites entre os quais foi ajustado, o que restringe sua aplicação.

Em relação aos modelos cinéticos de desidrogenação e decomposição, ambos foram derivados considerando-se etapas determinantes anteriormente à formação de CH₄ e CO, o que sugere que tais espécies não influenciam na velocidade de reação, concordando com o obtido experimentalmente. Além disso, uma vez que não houve redução da taxa de reação do etanol comparada ao valor sem adição destes subprodutos, infere-se que tais espécies, nesta faixa de composição, não competem com etanol no processo de adsorção. Somente para valores elevados de pressão parcial de CH₄ sua adsorção sobre o catalisador é favorecida, o que não foi observado neste intervalo de composição (ROBINSON et al., 2013).

Na Figura 38(a) são apresentados os perfis de vazão molar líquida de produtos para os testes com adição de CH_4 e, na Figura 38(b), a influência da adição de CO na vazão molar de produtos. Para ambos os casos, observa-se oscilações na produção de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, H_2 , CH_4 e CO , o que sugere que tanto a desidrogenação quanto a decomposição de etanol contribuem para o processo global. Além disso, somente para o maior valor de pressão parcial de CO há formação de CO_2 , indicando que a reação de *shift* ocorreu nesta condição, que pode estar associada a um deslocamento do equilíbrio em função do aumento na pressão parcial de CO (KALAMARAS et al., 2009).

Nesse sentido, o mecanismo de reação proposto é coerente com os resultados até aqui apresentados, e os modelos cinéticos baseados nas duas etapas determinantes – desidrogenação e decomposição – também são satisfatórios para representar os dados experimentais. Por outro lado, o modelo de Potências apresentou desvios do observado experimentalmente, principalmente em relação ao efeito da adição dos subprodutos CH_4 e CO , que não modificaram os valores de taxa de reação de etanol experimental, diferente do predito por este modelo.



(a)

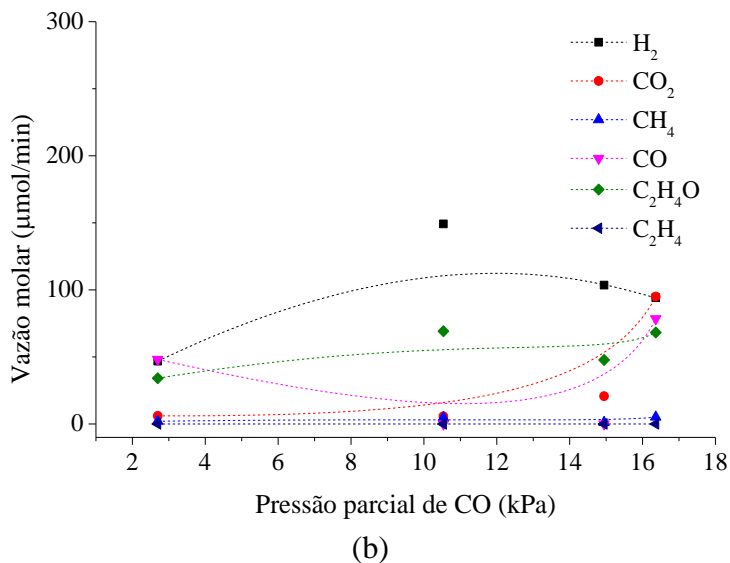


Figura 38 – Vazão molar líquida de produtos nos testes catalíticos com diferentes composições de (a) CH₄ e (b) CO na alimentação.

5.2.3.2 Efeito da adição dos produtos de reação CO₂ e H₂

Em relação aos produtos finais da reação, as composições médias utilizadas nos testes catalíticos com adição de H₂ e CO₂ na alimentação estão apresentadas na Tabela 18. Nessa faixa, não houve grandes variações na taxa de reação de etanol, conforme indicado nas Figuras 39a e 39b.

Novamente, a faixa de composição utilizada de CO₂ e H₂ é diferente das condições experimentais na qual o modelo de Potências foi ajustado. Isso justifica a diferença entre o resultado que a expressão deste modelo indica e o observado experimentalmente; para hidrogênio, uma diminuição na velocidade de reação com o aumento de sua concentração era esperada, em função da ordem aparente negativa ($\zeta = -1,77$), o que difere do resultado demonstrado pela Figura 39b. Para o CO₂, este modelo não prevê a influência deste produto na taxa de reação de etanol. Os valores experimentais de taxa de reação também sugerem que a adsorção de ambas as espécies H₂ e CO₂ não contribuem para uma adsorção competitiva com o etanol.

Tabela 18 – Composição inicial* dos testes catalíticos com adição de CO₂ e H₂.

CO ₂				H ₂			
Fração molar (y)				Fração molar (y)			
Y _{EtOH}	Y _{H₂O}	Y _{CO₂}	Y _{N₂}	Y _{EtOH}	Y _{H₂O}	Y _{H₂}	Y _{N₂}
0,16	0,50	0,02	0,33	0,16	0,49	0,03	0,32
0,16	0,49	0,05	0,30	0,16	0,49	0,07	0,28
0,16	0,49	0,10	0,25	0,16	0,49	0,11	0,24
0,16	0,49	0,14	0,21	0,16	0,49	0,12	0,23

* Valores médios de composição; testes realizados em triplicata.

Para os modelos cinéticos de desidrogenação e decomposição, ambos não consideram a adsorção de CO₂ no balanço de sítios, o que está de acordo os valores de taxa de reação de etanol da Figura 39a. Em relação à adição de H₂, embora os dois modelos mecanísticos considerem a contribuição desta espécie, os dados experimentais demonstram que não houve redução global da taxa de reação e, portanto, H₂ não compete pelo mesmo sítio de adsorção do etanol. Segundo Fajín et al. (2009), a dessorção dos produtos CO₂ e H₂ é muito favorecida, em função da estabilidade das moléculas em fase gasosa; neste sentido, ambas espécies pouco influenciam as etapas de reação superficial do mecanismo proposto, o que está de acordo com o observado experimentalmente.

A distribuição de produtos da Figura 40 mostrou que, na presença de CO₂, a formação exclusiva de H₂ e C₂H₄O ocorreu em função da reação de desidrogenação. Por outro lado, a formação de CH₄ e CO, de acordo com a Figura 40b, mostra que tanto a desidrogenação quanto a decomposição acontecem paralelamente, independente da composição de H₂ presente no sistema. Claramente, a ausência de CO₂ nos produtos mostra que a reação *shift* não acontece, em função das condições experimentais empregadas e do baixo tempo de contato.

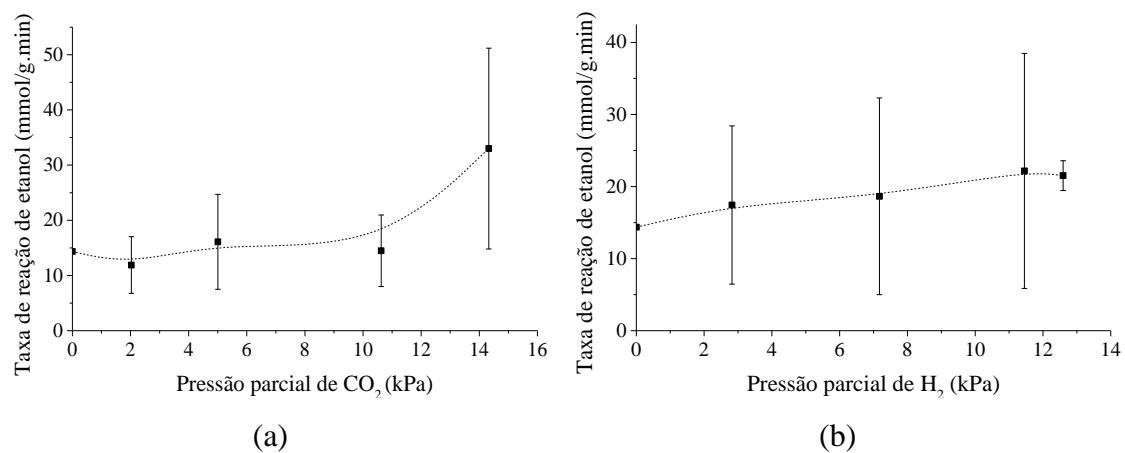
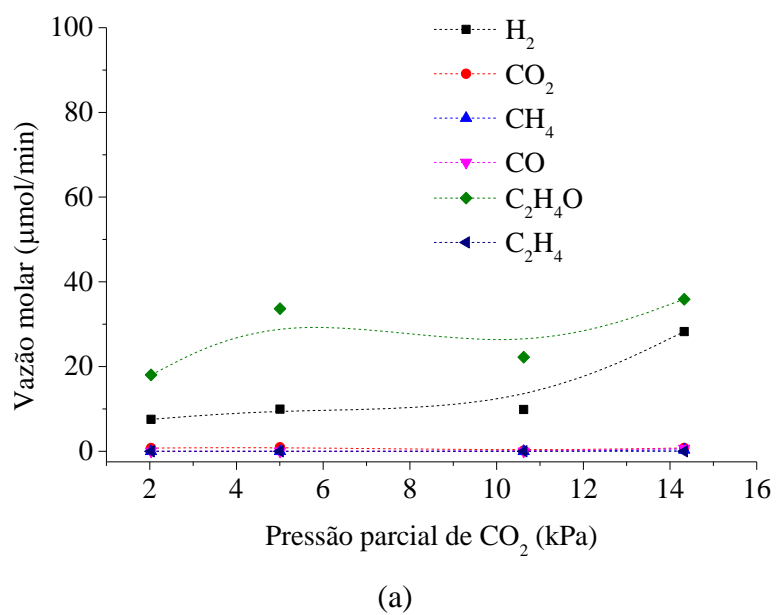


Figura 39 – Variação da taxa de reação de etanol em função da pressão parcial de (a) CO₂ e (b) H₂.



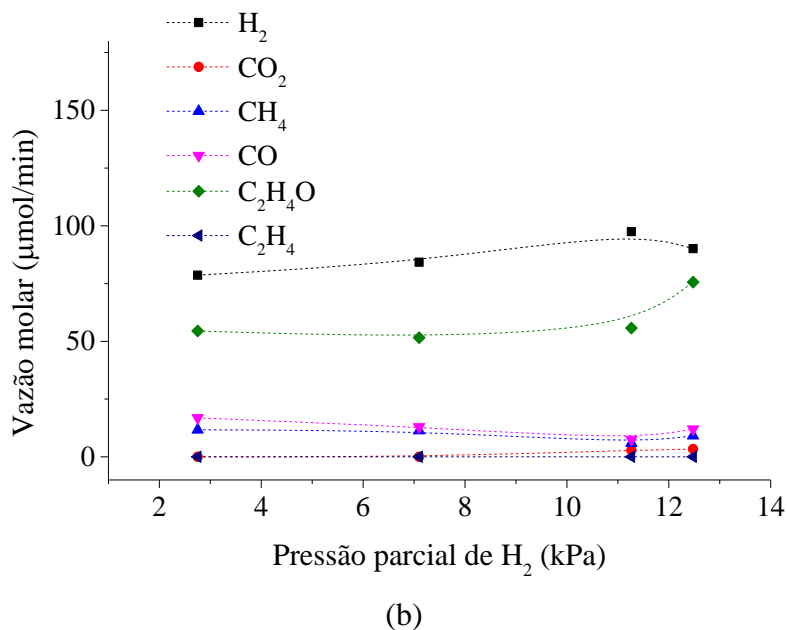


Figura 40 – Vazão molar de produtos com diferentes composições iniciais de (a) CO₂ e (b) H₂.

De forma geral, a adição de subprodutos e produtos da reação de reforma de etanol apresentou coerência entre os resultados experimentais e os modelos cinéticos derivados do mecanismo da reação. Para o modelo simplificado de Lei de Potências, como esperado, a validade da expressão foi restrita à faixa de composição na qual o ajuste foi obtido, e por este motivo tal expressão não representou os dados experimentais neste tópico.

5.2.4 Estimativa da energia de ativação

Os modelos cinéticos apresentados para a reação de reforma de etanol foram obtidos em condições isotérmicas (450 °C). Entretanto, sabe-se que a dependência da velocidade específica de reação (k) é dada pela Equação de Arrhenius (Equação 66) e é útil para estimar a energia de ativação do processo (E_A). Por outro lado, as constantes de equilíbrio são dependentes da temperatura e descritas pela Equação de van't Hoff (Equação 67), que possibilita determinar as entalpias de adsorção ou dessorção das diferentes espécies.

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (66)$$

$$\ln K_1 = \ln K_1^0 - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (67)$$

Nesta etapa, a energia de ativação global da reação foi estimada na faixa de 400 a 500 °C. Em função do número de parâmetros associados aos modelos cinéticos derivados do mecanismo da reação (desidrogenação e decomposição), tais expressões não foram consideradas. Apenas o modelo de Lei de Potências foi utilizado em função da existência de um único parâmetro dependente da temperatura.

Os testes catalíticos foram realizados em condições experimentais que favoreçam o processo completo de reforma de etanol, levando à produção dos produtos finais H₂ e CO₂, o que permite calcular a energia de ativação global. Por isso, a condição de regime diferencial não foi utilizada e a expressão integrada da taxa de reação de etanol foi considerada, de acordo com a Equação 68, onde r é dado pela expressão obtida no modelo de Lei de Potências, X a conversão, W a massa de catalisador e F_{A0} a vazão molar inicial de etanol.

$$W = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{(-r)} \quad (68)$$

As concentrações das espécies C₂H₄O, CH₄, CO, H₂ e H₂O na expressão da taxa de reação do modelo de Potências foram reescritas em termos da conversão e dos coeficientes estequiométricos. Considerando que os intermediários CH₄ e CO são obtidos a partir da reação de decomposição, que C_{A0} denota a concentração inicial de etanol e θ_i a razão da vazão molar de cada componente na alimentação em relação à vazão molar inicial de etanol, tem-se a concentração de cada espécie de acordo com as Equações 69 a 74.

$$C_{C_2H_5OH} = C_{A0}(1-X) \quad (69)$$

$$C_{C_2H_4O} = C_{A0}(\theta_{C_2H_4O} + X) \quad (70)$$

$$C_{CH_4} = C_{A0}(\theta_{CH_4} + X) \quad (71)$$

$$C_{CO} = C_{A0}(\theta_{CO} + X) \quad (72)$$

$$C_{H_2O} = C_{A0}(\theta_{H_2O} - 3X) \quad (73)$$

$$C_{H_2} = C_{A0}(\theta_{H_2} + 6X) \quad (74)$$

As Equações 69-74 foram substituídas na expressão da velocidade de reação do modelo de Potências (Equação 34), e o parâmetro k foi mantido como variável na expressão. Assim, a velocidade de reação em termos da conversão pode ser determinada pela Equação 75.

$$r = k C_{A0}^{0,84} \frac{(1-X)^{3,53}}{X^{0,65} (10-3X)^{2,04}} \quad (75)$$

Para uma operação isotérmica, o valor de k , contido na expressão de r , pode ser retirado da integral, e a combinação das Equações 68 e 75 resulta na Equação 76.

$$k = \frac{F_{A0}}{C_{A0}^{0,84} W} \int_0^X \frac{X^{0,65} (10-3X)^{2,04}}{(1-X)^{3,53}} dX \quad (76)$$

A Equação 76 indica uma forma de se estimar a velocidade específica de reação considerando o modelo de Potências definido anteriormente. Para uma dada massa de catalisador, a conversão X obtida experimentalmente pode ser utilizada no cálculo da integral da taxa de reação, e então o valor de k é extrapolado para as condições de reator integral.

Na Tabela 19 são apresentadas as condições utilizadas nos testes catalíticos para estimar os valores de velocidade específica de reação. A integração da expressão da velocidade de reação foi realizada numericamente pela Regra de Simpson utilizando o software Maple 18. A partir deste resultado, os valores de k foram calculados pela Equação 76.

Tabela 19 – Condições experimentais para estimativa da energia de ativação.

Variável	Valor experimental
Massa de catalisador (g)	0,200
C_{A0} (valor médio)	0,44 mmol.L ⁻¹
F_{A0} (valor médio)	0,009 mmol.min ⁻¹
$\theta_{C_2H_4O} = \theta_{CH_4} = \theta_{CO} = \theta_{H_2}$	0
θ_{H_2O}	10

Na Tabela 20 são apresentadas as conversões obtidas experimentalmente na faixa de 400 a 500 °C, e o valor da velocidade específica de reação em cada temperatura. Na Figura 41, os dados de $\ln(k)$ versus $1/T$ são plotados para estimativa da energia de ativação.

Tabela 20 – Conversões e velocidades específicas de reação em função da temperatura.

T (°C)	T (K)	Conversão	k (calculado) ($\text{mol}^{0,16} \cdot \text{L}^{0,86} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$\ln(k)$
400	673,15	0,9713	$7,37 \cdot 10^4$	11,21
425	698,15	0,9794	$2,12 \cdot 10^5$	12,27
450	723,15	0,9799	$3,68 \cdot 10^6$	15,12
475	748,15	0,9919	$8,81 \cdot 10^7$	18,29
500	773,15	0,9993	$1,77 \cdot 10^8$	18,99

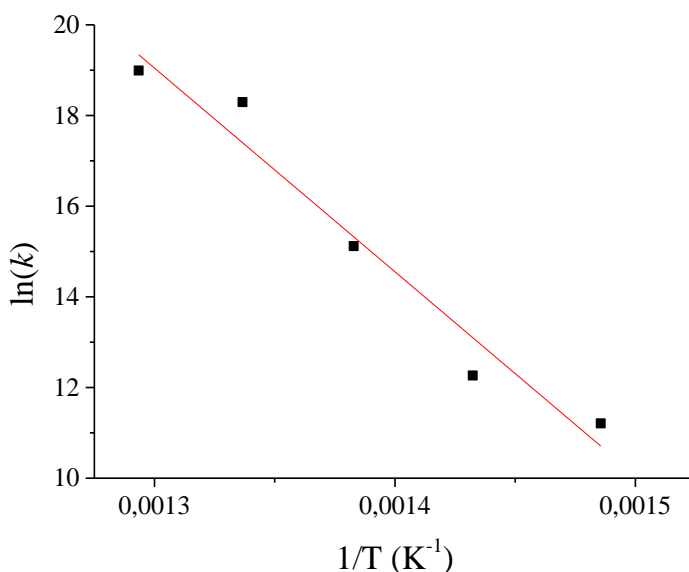


Figura 41 – Gráfico de Arrhenius para estimativa da energia de ativação.

Os dados experimentais apresentaram um bom ajuste à equação de Arrhenius linearizada, com $R^2 = 0,96$. A Equação 77 apresenta o ajuste linear obtido a partir dos dados apresentados na Figura 41.

$$\ln k = 77,45 - 44928 \cdot \frac{1}{T} \quad (77)$$

O valor da energia de ativação (E_A) global do processo, a partir do coeficiente angular $E_A/R=44928$ da Equação 77, considerando que $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, foi de 373 kJ/mol. Entretanto, apesar da boa correlação dos dados experimentais na estimativa, o valor da energia de ativação é muito superior comparado aos dados da literatura (Tabela 21).

Esta diferença no valor da energia de ativação pode estar associada à extrapolação realizada no modelo de Potências, uma vez que as condições experimentais utilizadas no cálculo da velocidade específica diferem daquelas na qual o modelo foi ajustado (ROSSETI et al., 2015). Além disso, o valor de k para o modelo de Lei de Potências, embora seja função exclusivamente da temperatura, não representa somente a velocidade específica da reação, mas sim todo o efeito da temperatura na velocidade de reação, o que pode estar relacionado ao elevado valor obtido para a energia de ativação.

Na Tabela 21 são apresentados alguns valores de energia de ativação apresentados na literatura para o processo de reforma de etanol com vapor d'água.

Tabela 21 – Dados de Energia de ativação da reação de reforma de etanol com vapor d'água.

Catalisador	E_A (kJ/mol)	Referência
Cu-Ni/Nb_xO_y	373	Este trabalho
Ru/Al ₂ O ₃	110	Lu et al. (2011)
Ru/Al ₂ O ₃	110 ± 17	Vaidya e Rodrigues (2006)
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	66,6	Patel et al. (2013)
Ni/Al-O	166,3	Llera et al. (2012)
Co/Al ₂ O ₃	71,3	Sahoo et al. (2007)
Ni/Al ₂ O ₃	88	Hou e Hughes, 2001
Ir/CeO ₂	109	Wang et al. (2014)
Ni/Mg(Al)O	110	Zeng et al. (2016)
NiO/SiO ₂	27	Bej et al. (2014)
Ni	187	Zhang et al. (2013)

A ampla faixa de valores de energia de ativação da reação apresentados ocorre devido à diferença na natureza do catalisador, além das condições experimentais e métodos empregados para o seu cálculo. Vale destacar que as referências aqui apresentadas, diferentemente deste trabalho, não empregam a metodologia de regime diferencial para estimativa dos parâmetros cinéticos, o que torna o processo mais dispendioso pelo uso de algoritmos para integração das expressões da cinética e comparação com dados de reação integral, e conseqüentemente com um possível erro associado aos parâmetros cinéticos.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÕES

A cinética da reação de reforma de etanol foi investigada sobre o catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y para produção de hidrogênio em condições diferenciais de operação, o que permitiu estimar parâmetros cinéticos diretamente pela regressão dos dados experimentais aos modelos.

Primeiramente, destaca-se que o método de preparo utilizado levou à formação de uma estrutura mista de nióbio, com diferentes estados de oxidação, além de óxidos mistos entre a fase ativa de cobre e o suporte, apresentados pelos difratogramas de raios X, o que evidenciou elevada interação metal-suporte. Os perfis de RTP também apresentaram a formação de óxidos com diferentes tamanhos e interações com o suporte, e que foram condizentes com os dados de dispersão metálica para cada fase. Este catalisador apesar de apresentar acidez média, a formação de C₂H₄ somente foi observada em condições de elevada pressão parcial de etanol e/ou baixa concentração de água, não sendo portanto devida exclusivamente à acidez do catalisador.

Os testes catalíticos em diferentes tempos de contato demonstraram que a REV se inicia pela desidrogenação de etanol para formação de acetaldeído. Este subproduto estável pode prosseguir na reação, e considerou-se que a decomposição do acetaldeído levou a intermediários reativos, que posteriormente geram CO. Por outro lado, foi observado que CH₄ também pode ser formado, e que em função das condições experimentais, este subproduto não sofre decomposição na superfície do catalisador. A reação de deslocamento gás-água foi atribuída como possível rota que aumenta o rendimento a H₂ e leva à formação de CO₂.

O mecanismo proposto para a reação, composto de dezoito etapas elementares, permitiu desenvolver expressões da taxa de reação para o etanol considerando três etapas determinantes: desidrogenação, decomposição e oxidação do intermediário CH adsorvido. Além destas, um modelo generalizado de Lei de Potências foi utilizado para ajuste dos dados experimentais.

O modelo cinético de desidrogenação se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais, e os valores dos parâmetros indicaram que as espécies intermediárias reagem rapidamente e posteriormente sofrem dessorção. O mesmo foi obtido pelo modelo de decomposição, que além de ter apresentado um bom ajuste,

corroborou a formação de CH₄ e CO nos subprodutos. Por outro lado, o modelo derivado da oxidação do intermediário CH não apresentou boa correlação com os dados experimentais.

A adição dos subprodutos permitiu demonstrar que os modelos mecanísticos foram condizentes com os resultados experimentais, e que a desidrogenação e decomposição de etanol podem ocorrer simultaneamente dependendo das condições experimentais. Além disso, a escolha da etapa determinante também se apresentou coerente, uma vez que a adição de CH₄, CO, CO₂ e H₂, espécies formadas após as etapas determinantes, não provocaram mudanças na taxa de reação de etanol experimental.

Os testes catalíticos realizados na faixa de 400 a 500 °C permitiram estimar a energia de ativação global do processo em 373 kJ/mol.

De modo geral, as expressões da cinética foram consistentes com os dados experimentais e, portanto, o mecanismo pode representar a reação global, sendo a desidrogenação para formação de acetaldeído e sua decomposição como as possíveis etapas determinantes da velocidade da reação. De acordo com a distribuição de produtos, tais reações competem na superfície do catalisador Cu-Ni/Nb_xO_y. Assim, os modelos podem ser empregados em diferentes condições experimentais a fim de maximizar a produção de H₂ e CO₂, além de contribuir para um melhor entendimento do mecanismo da reação de reforma de etanol com vapor d'água.

REFERÊNCIAS

- ALIPOUR, Z., REZAEI, M., MESHKANI, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 2858–2863, 2014.
- ALVARADO, F. D., GRACIA, F. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation. **Chemical Engineering Journal**, 165, 649–657, 2010.
- ALVES DA SILVA, F., DANCINI-PONTES, I., WURZLER, G. T., ALONSO, C. G., MEDINA-NETO, A., SCALIANTE, M. H. N. O., DeSOUZA, M., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 8111–8119, 2016.
- ANDERSON, J. R. *Structure of Metallic catalysts*. Academic Press, London, 1975.
- ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, 170, 1–12, 2007.
- BILAL, M., JACKSON, S. D. Ethanol steam reforming over Rh and Pt catalysts: effect of temperature and catalyst deactivation. **Catalysis Science & Technology**, 3, 754–766, 2013.
- BUSCA, G., CONSTANTINO, U., MONTANARI, T., RAMIS, G., RESINI, C., SISANI, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5356–5366, 2010.
- CHEN, L.-C., LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, 106, 639–649, 2011.
- CHICA, A. Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. **ISRN Chemical Engineering**, 2013, 1–19, 2013.
- CHICA, A., SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, 146, 37–43, 2009.

- CHRISTIANSEN, M., MPOURMPAKIS, G., VLACHOS, D. DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on γ -Al₂O₃ (111). **Journal of Catalysis**, 323, 121-131, 2015.
- DAN, M., MIHET, M., BIRIS, A. R., MARGINEAN, P., ALMASAN, V., BORODI, G., WATANABE, F., BIRIS, A. S., LAZAR, M. D. Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: comparison between metal additives and support modification. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 105, 173-193, 2012.
- DANCINI-PONTES, I., DeSOUZA, M., ALVES SILVA, F., SCALIANTE, M. H. N. O., ALONSO, C. G., BIANCHI, G. S., MEDINA-NETO, A., PEREIRA, G. M., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, 273, 66-74, 2015.
- DUMESIC, J. A., RUDD, D. F., APARICIO, L. M., REKOSKE, J. E. *The microkinetics of heterogeneous catalysis*. ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1993.
- ELIAS, K. F. M., LUCRÉDIO, A. F., ASSAF, E. M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 4407-4417, 2013.
- ERDOHELYI, A., RASKÓ, J., KECSKÉS, T., TÓTH, M., DÖMÖK, M., BAÁN, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, 116, 367-376, 2006.
- FAJÍN, J. L. C., CORDEIRO, M. N. D. S., ILLAS, F., GOMES, R. B. Influence of step sites in the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by copper. **Journal of Catalysis**, 268, 131-141, 2009.
- FANG, W., PIREZ, C., CAPRON, M., PAUL, S., RAJA, T., DHEPE, P. L., DUMEIGNIL, F., JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Ce-Ni mixed oxide as efficient catalyst for H₂ production and nanofibrous carbon material from ethanol in the presence of water. **RSC Advances**, 2, 9626-9634, 2012.
- FERNANDES, V. C., CUNHA, E. F., BONIFÁCIO, R. N., DRESCH, M. A., DOUBEK, G., SANTIAGO, E. I., LINARDI, M. Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão à tela para aplicação em módulos de potência de célula PEMFC. **Química Nova**, 35, 775-779, 2012.

- FINOCCHIO, E., ROSSETTI, I., RAMIS, G. Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 3213–3225, 2013.
- FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. LTC, Rio de Janeiro, 2013.
- FUELL CELL HANDBOOK. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Laboratory, Morgantown - West Virginia, 2004.
- GIUNTA, P., MOSQUERA, C., AMADEO, N., LABORDE, M. Simulation of a hydrogen purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material. **Journal of Power Sources**, 164, 336-343, 2007.
- HAN, S. J., SONG, J. H., BANG, Y., OO, J., PARK, S., KANG, K. H., SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Cu-Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 2554-2563, 2016.
- HARYANTO, A., FERNANDO, S., MURALI, N.,ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. **Energy & Fuels**, 19, 2098-2106, 2005.
- HE, Z., YANG, M., WANG, X., ZHAO, Z., DUAN, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, 194, 2–8, 2012.
- HOU, K., HUGHES, R. The kinetic of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, 82, 311-328, 2001.
- HUANG, S. C., LIN, C. H., WANG, J. H. Trends of water gas shift reaction on close-packed transition metal surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, 114, 9826-9834, 2010.
- INOKAWA, H., NISHIMOTO, S., KAMESHIMA, Y., KAMESHIMA, Y., MIYAKE, M. Difference in the catalytic activity of transition metals and their cation loaded in zeolite Y for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 11719–11724, 2010.
- INOKAWA, H., NISHIMOTO, S., KAMESHIMA, Y., MIYAKE, M. Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, 15195–15202, 2011.

- ITO, S., TOMISHIGE, K. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI). **Catalysis Communications**, 12, 157–160, 2010.
- KALAMARAS, C. M., PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D. I., EFSTATHIOU, A. M. Kinetic and mechanistic studies of the water-gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, 264, 117-129, 2009.
- KARAKAYA, C., MAIER, L., DEUTSCHMANN, O. Surface reaction kinetics of the oxidation and reforming of CH₄ over Rh Al₂O₃ catalyst. **Internation Journal of Chemical Kinetics**, 48, 144-160, 2016.
- KATIKANENI, S. P., AL-MUHAISH, F., HARALE, A., PHAM, T. On-site hydrogen production from transportation fuels: an overview and techno-economic assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 4331-4350, 2014.
- KHILA, Z., HAJJAJI, N., PONS, M. N., RENAUDIN, V., HOUAS, A. A comparative study on energetic and exergetic assessment of hydrogen production from bioethanol via steam reforming, partial oxidation and auto-thermal reforming processes. **Fuel Processing Technology**, 112, 19,27, 2013.
- KUMAR, A., ASHOK, A., BHOSALE, R. R., SALEH, M. A. H., ALMOMANI, F. A., AL-MARRI, M., KHADER, M. M., TARLOCHAN, F. In situ DRIFTS studies on Cu, Ni and CuNi catalysts for ethanol decomposition reaction. **Catalysis Letters**, 146, 778-787, 2016.
- LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance towards carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. **Applied Catalysis A: General**, 209, 200-211, 2005.
- LEVIN, D. B., PITT, L., LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 173-185, 2004.
- LIGTHART, D. A. J., PIETERSE, J. A. Z., HENSEN, E. J. M. The role of promoters for Ni catalysts in low temperature (membrane) steam methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, 405, 108-119, 2011.
- LIU, F., ZHAO, L., WANG, H., BAI, X., LIU, Y. Study on preparation of Ni-La-Ce oxide catalyst for steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 10454-10466, 2014.

- LLERA, I., MAS, V., BERGAMINI, M. L., LABORDE, M. AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. **Chemical Engineering Science**, 71, 356-366, 2012.
- LU, P. J., CHEN, T. S., CHERN, J. M. Reaction network and kinetic analysis of ethanol steam reforming over a Ru/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, 174, 17-24, 2011.
- MA, Y., HERNÁNDEZ, L., GUADARRAMA-PÉREZ, C., BALBUENA, P. B. Ethanol reforming on Co(0001) surfaces: a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemistry. A**, 116, 1409–16, 2012.
- MAIER, L., SCHÄDEL, B., DELGADO, K. H., TISCHER, S., DEUTSCHMANN, O. Steam reforming of methane over nickel: development of a multi-step surface reaction mechanism. **Topics on Catalysis**, 54, 845-858, 2011.
- MIRONOVA, E. Y., LYTKINA, A. A., ERMILOVA, M. M., EFIMOV, M. N., ZEMTSOV, L. M., OREKHOVA, N. V., KARPACHEVA, G. P., BONDARENKO, G. N., MURAVIEV, D. N., YAROSLAVTEV, A. B. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40, 3557-3565, 2015.
- MOURA, J. S., SOUZA, M. O. G., BELLIDO, J. D. A., ASSAF, E. M., OPPORTUS, M., REYES, P., RANGEL, M. D. C. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 3213–3224, 2012.
- MURADOV, N. Z., VEZIROGLU, T. N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, 30, 225-237, 2005.
- NI M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 3238-3248, 2007.
- NURUNNABI, M., LI, B., KUNIMORI, K., SUZUKI, K., FUJIMOTO, K., TOMISHIGE, K. Performance of NiO-MgO solid solution-supported Pt catalysts in oxidative steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, 292, 272-280, 2005.
- ORÜCÜ, E., GÖKALILER, F., AKSOYLU, A. E., ÖNSAN, Z. I. Ethanol steam reforming for hydrogen production over bimetallic Pt-Ni/Al₂O₃. **Catalysis Letters**, 120, 198-203, 2008.

- PADILLA, R., BENITO, M., RODRÍGUEZ, L., SERRANO, A., MUÑOZ, G., DAZA, L. Nickel and cobalt as active phase on supported zirconia catalyst for bio-ethanol reforming. Influence of the reaction mechanism on catalyst performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 8921-8928, 2010.
- PALMA, V., CASTALDO, F., CIAMBELLI, P., IAQUANIELLO, G., CAPITANI, G. On the activity of bimetallic catalysts for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 6633-6645, 2013.
- PIRES, T. C. *Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários*. Série Documentos Técnicos. Brasília, 2010.
- RABENSTEIN, G., HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: a thermodynamic analysis. **Journal of Power Sources**, 185, 1293-1304, 2008.
- RIZZO, R. C. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da produção de hidrogênio por reforma de etanol com catalisadores Cu/Nb₂O₅. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, 2, 678-682, 2001.
- ROBINSON, A. M., GIN, M. E., YUNG, M. M. Methane steam reforming kinetics on a Ni/Mg/K/Al₂O₃ catalyst. **Topics in Catalysis**, 56, 1708-1715, 2013.
- ROMERO-SARRIA, F., VARGAS, J. C., ROGER, A. C., KIENNEMANN, A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol. Study of mixed oxide catalyst Ce₂Zr_{1,5}Me_{0,5}O₈: comparison of Ni/Co and effect of Rh. **Catalysis Today**, 133, 149-153, 2008.
- ROSSETI, I., COMPAGNONI, M., TORLI, M. Process simulation and optimisation of H₂ production from ethanol steam reforming and its use in fuel cells. 1. Thermodynamic and kinetic analysis. **Chemical Engineering Journal**, 281, 1024-1035, 2015.
- ROY, B., MARTINEZ, U., LOGANATHAN, K., DATYE, A. K., LECLERC, C. A. Effect of preparation methods on the performance of Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase reforming of ethanol: Part I - catalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, 8143-8153, 2012.
- SAHOO, D. R., VAJPAI, S., PATEL, S., PANT, K. K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, 125, 139-147, 2007.

- SCHWENGBER, C. A., ALVES SILVA, F., SCHAFFNER, R. A., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., FERRACIN, R. J., BACH, V. R., ALVES, H. J. Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, 3688-3695, 2016.
- SEKINE, Y., NAKAZAWA, Y., OYAMA, K., SHIMIZU, T., OGO, S. Effect of small amount of Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 472, 113-122, 2014.
- SILVA, A. L., MALFATTI, C. F., MÜLLER, I. L. Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 4321-4330, 2009.
- SILVA, E. P. *Introdução à tecnologia e economia do hidrogênio*. Ed. da Unicamp. Campinas, 1991.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, 57, 603-619, 1985.
- SIVARAMAKRISHNAN, R., MICHAEL, J. V., KLIPPENSTEIN, S. J. Direct observation of roaming radicals in the thermal decomposition of acetaldehyde. **Journal of Physical Chemistry A**, 114, 755-764, 2010.
- SOUZA, E. F., CHAGAS, C. A., MANFRO, R. L., SOUZA, M. M. V. M., ALENCASRO, R. B., SCHMAL, M. Combined DFT and experimental study of the dispersion and interaction of copper species in Ni-CeO₂ nanosized solid solutions. **RSC Advances**, 6, 5057-5067, 2016.
- SUN, K., ZHANG, M., WANG, L. Effects of catalyst surface and hydrogen bond on ethanol dehydrogenation to ethoxy on Cu catalysts. **Chemical Physics Letters**, 585, 89-94, 2013.
- VAIDYA, P. D., RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, 117, 39-49, 2006.
- VICENTE, J., EREÑA, J., MONTERO, C., AZKOITI, M. J., BILBAO, J., GAYUBO, A. G. Reaction pathway for ethanol steam reforming on a Ni/SiO₂ catalyst including coke formation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 18820-18834, 2014.

- WANG, F., CAI, W., DESCORME, C., PROVENDIER, H., SHEN, W., MIRODATOS, C., SCHUURMAN, Y. From mechanistic to kinetic analyses of ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, 18005-18015, 2014.
- WANG, F., LI, Y., CAI, W., ZHAN, E., MU, X., SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. **Catalysis Today**, 146, 31–36, 2009a.
- WANG, J., LEE, C. S., LIN, M. C. Mechanism of ethanol reforming: Theoretical foundations. **The Journal of Physical Chemistry**. C, 113, 6681–6688, 2009b.
- WANG K., DOU B., JIANG B., ZHANG Q., LI M., CHEN H., XU Y. Effect of support on hydrogen production from chemical looping steam reforming of ethanol over Ni-based oxygen carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.261>.
- WANG, T., MA, H., ZENG, L., LI, D., TIAN, H., XIAO, S., GONG, J. Highly loaded Ni-based catalysts for low temperature ethanol steam reforming. **Nanoscale**, 8, 10177-10187, 2016b.
- WU Y. J., SANTOS, J. C., LI, P., YU, J. G., CUNHA, A. F., RODRIGUES, A. E. Simplified kinetic model for steam reforming of ethanol on a Ni/Al₂O₃ catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 92, 116-130, 2014.
- WURZLER, G. T., RABELO-NETO, R. C., MATTOS, L. V., FRAGA, M. A. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO-supported Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 518, 115-128, 2016.
- YOUN, M. H., SEO, J. G., KIM, P., KIM, J. J., LEE, H. O., SONG, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of second metal addition. **Journal of Power Sources**, 162, 1270-1274, 2006.
- ZANCHET D., SANTOS J. B. O., DAMYANOVA, S., GALLO, J. M. R., BUENO, J. M. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. **ACS Catalysis**, 5, 3841 - 3863, 2015.
- ZENG, G., LI, Y., OLSBYE, U. Kinetic and process study of ethanol steam reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts: the initial steps. **Catalysis Today**, 259, 312-322, 2016.
- ZHANG, B., CAI, W., LI, Y., XU, Y., SHEN, W. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: reaction mechanism and stability of the catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 4377–4386, 2008.

-
- ZHANG, C., LI, S., WU, G., HUANG, Z., HAN, Z., WANG, T., GONG, J. Steam reforming of ethanol over skeletal Ni-based catalysts: a temperature programmed desorption and kinetic study. **AIChE Journal**, 60, 635-644, 2014.
- ZHAO, X., LU, G. Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 3349-3362, 2016.
- ZHU, T., GROOTEL, P. W. V., FILOT, I. A. W., SUN, S. G., SANTEN, R. A. V., HENSEN, E. J. M Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces. **Journal of Catalysis**, 297, 227-235, 2013.

APÊNDICE A

Os parâmetros cinéticos na equação do modelo de Lei de Potências foram obtidos por regressão linear dos dados experimentais à Equação 32, utilizando o Método dos Mínimos Quadrados, que consiste em minimizar o erro quadrático médio das medidas.

$$r_{\text{EtOH}} = k \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^\beta \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}^\gamma \cdot C_{\text{CH}_4}^\delta \cdot C_{\text{CO}}^\epsilon \cdot C_{\text{H}_2}^\zeta \quad (32)$$

A Equação 32 foi linearizada, e os dados experimentais da Tabela 11 foram utilizados para estimativa dos parâmetros cinéticos de acordo com a Equação 33.

$$\ln(r_{\text{EtOH}}) = \ln k + \alpha \cdot \ln C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + \beta \cdot \ln C_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma \cdot \ln C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} + \delta \cdot \ln C_{\text{CH}_4} + \epsilon \cdot \ln C_{\text{CO}} + \zeta \cdot \ln C_{\text{H}_2} \quad (33)$$

Considerando o conjunto de n medidas, com os valores (x_i, y_i) , em que x_i são as k variáveis que influenciam na resposta y_i , a forma matricial dos dados pode ser escrita como

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}$$

$$[Y] = [X][B]$$

Para os 21 testes catalíticos, considerando a influência das seis espécies $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, CH_4 , CO e H_2 e do parâmetro k na taxa de reação r , a matriz dos coeficientes X pode ser escrita como:

$$B = \begin{bmatrix}
 21 & \sum \ln C_{C_2H_5OH} & \sum \ln C_{H_2O} & \sum \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{CO} & \sum \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{C_2H_5OH} & \sum \ln C_{C_2H_5OH}^2 & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{H_2O} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{H_2O} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{H_2O} & \sum \ln C_{H_2O}^2 & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{C_2H_4O} & \sum \ln C_{C_2H_4O}^2 & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{CH_4} & \sum \ln C_{CH_4}^2 & \sum \ln C_{CH_4} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{CH_4} \cdot \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{CO} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{CH_4} \cdot \ln C_{CO} & \sum \ln C_{CO}^2 & \sum \ln C_{CO} \cdot \ln C_{H_2} \\
 21 \sum \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{C_2H_5OH} \cdot \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{H_2O} \cdot \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{C_2H_4O} \cdot \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{CH_4} \cdot \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{CO} \cdot \ln C_{H_2} & \sum \ln C_{H_2}^2
 \end{bmatrix}$$

e a resposta Y é dada por

$$Y = \begin{bmatrix} \sum \ln r \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{C_2H_5OH} \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{H_2O} \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{C_2H_4O} \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{CH_4} \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{CO} \\ \sum \ln r \cdot \ln C_{H_2} \end{bmatrix}$$

Finalmente, a matriz B representa os parâmetros a determinar,

$$B = \begin{bmatrix} \ln k \\ \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ \varepsilon \\ \zeta \end{bmatrix}$$

A resolução do sistema foi obtida pelo método da eliminação de Gauss, que permite a construção de uma matriz diagonal superior para resolução algébrica das n equações independentes.

APÊNCICE B

O balanço material por elemento químico foi realizado nos testes catalíticos de reator diferencial e está apresentado na Tabela 22. Este resultado foi calculado considerando os valores de vazões molares de entrada e saída ao longo do reator de todas as espécies, representado por F_i , cujos valores da espécie i estão em $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$. A Equação 78 foi utilizada para o balanço de carbono na entrada, enquanto a Equação 79 para hidrogênio na alimentação e Equação 80 para o balanço de oxigênio inicial, onde o subíndice “0” indica condição inicial. Para os dados de saída, as Equações 81, 82 e 83 indicam as vazões molares de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

$$C_0 = 2F_{C_2H_5OH,0} \quad (78)$$

$$H_0 = 6F_{C_2H_5OH,0} + 2F_{H_2O,0} \quad (79)$$

$$O_0 = F_{C_2H_5OH,0} + F_{H_2O,0} \quad (80)$$

$$C = 2F_{C_2H_5OH} + 2F_{C_2H_4O} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{C_2H_4} \quad (81)$$

$$H = 6F_{C_2H_5OH} + 2F_{H_2O} + 2F_{H_2} + 4F_{C_2H_4O} + 4F_{CH_4} + 4F_{C_2H_4} \quad (82)$$

$$O = F_{C_2H_5OH} + F_{H_2O} + F_{C_2H_4O} + F_{CO} + 2F_{CO_2} \quad (83)$$

Tabela 22 – Balanço material por elemento para reator diferencial

Experimento	Entrada			Saída		
	C	H	O	C	H	O
1	0,011231	0,068192	0,022865	0,011302	0,068321	0,022839
2	0,019555	0,097428	0,029159	0,019498	0,097378	0,029208
3	0,027983	0,118809	0,031421	0,027714	0,119051	0,031691
4	0,041616	0,159007	0,037887	0,042120	0,160308	0,037912
5	0,011182	0,045059	0,011348	0,010855	0,044932	0,011608
6	0,011561	0,056700	0,016788	0,011057	0,056473	0,017185
7	0,011673	0,062021	0,019338	0,011459	0,061727	0,019517
8	0,011743	0,070980	0,023747	0,011364	0,070826	0,024047
9	0,019751	0,094861	0,027680	0,019311	0,094668	0,028024
10	0,027258	0,117037	0,031260	0,026452	0,116745	0,031897
11	0,042159	0,163526	0,039604	0,041151	0,163382	0,040501
12	0,011537	0,046022	0,011474	0,011408	0,046073	0,011633
13	0,012116	0,056946	0,016357	0,011546	0,056725	0,016806
14	0,011722	0,062443	0,019500	0,011225	0,062237	0,019888
15	0,011579	0,068346	0,022594	0,011154	0,068175	0,022926
16	0,020162	0,097698	0,028687	0,019489	0,097433	0,029210
17	0,027836	0,118744	0,031536	0,027353	0,118598	0,031950
18	0,041048	0,158544	0,038224	0,040645	0,158525	0,038584
19	0,011449	0,046522	0,011812	0,011209	0,046563	0,012071
20	0,011715	0,056768	0,016669	0,011240	0,056566	0,017045
21	0,011282	0,060859	0,019147	0,010834	0,060688	0,019499

Na Tabela 23 é apresentado o balanço material por elemento químico dos testes catalíticos realizados em reator integral. Os valores representam a diferença entre as vazões molares de entrada e saída no reator de cada elemento e também foram calculados de acordo com as Equações 78, 79 e 80 para carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

Tabela 23 – Balanço material de testes catalíticos com reator integral

Temperatura	Entrada			Saída		
	C	H	O	C	H	O
400	0,000198	0,002681	0,001142	0,000046	0,002789	0,001325
425	0,000201	0,002767	0,001182	0,000070	0,002976	0,001387
450	0,000195	0,002709	0,001160	0,000095	0,003002	0,001393
475	0,000166	0,002263	0,000966	0,000174	0,003114	0,001294
500	0,000146	0,001954	0,000831	0,000061	0,002261	0,001016
400	0,000187	0,002568	0,001097	0,000042	0,002673	0,001258
425	0,000193	0,002584	0,001099	0,000041	0,002784	0,001260
450	0,000175	0,002413	0,001031	0,000042	0,002637	0,001191
475	0,000170	0,002292	0,000976	0,000056	0,002482	0,001161
500	0,000191	0,002598	0,001109	0,000060	0,002812	0,001315
400	0,000189	0,002537	0,001079	0,000043	0,002619	0,001248
425	0,000187	0,002597	0,001111	0,000044	0,002706	0,001288
450	0,000198	0,002724	0,001164	0,000042	0,002845	0,001356
475	0,000202	0,002725	0,001161	0,000131	0,003304	0,001463
500	0,000169	0,002314	0,000988	0,000051	0,002428	0,001166