



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

# **Avaliação de Parâmetros na Reforma do Etanol: Oxidativa e a Vapor d'Água**

**ISABELA DANCINI-PONTES**

Maringá – PR – Brasil  
Setembro de 2014



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

## **Avaliação de Parâmetros na Reforma do Etanol: Oxidativa e a Vapor d'Água**

Isabela Dancini Pontes

Engenheira Química, UEM, 2012

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina

Camargo Fernandes-Machado

Coorientador: Prof. Dr. Marcos DeSouza

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

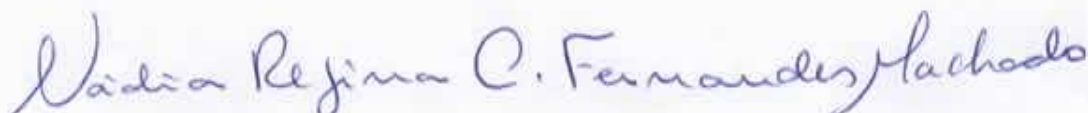
Maringá – PR – Brasil

Setembro de 2014

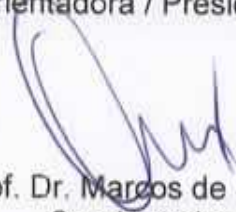
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Isabela Dancini Pontes perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado  
em Engenharia Química em 23 de setembro de 2014.


COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado  
Orientadora / Presidente



Prof. Dr. Marcos de Souza  
Coorientador



Profª Drª Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues  
Membro



Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso  
Membro



Dr. Valmir Calsavara  
Membro

“**L**ouvarei ao SENHOR em todo o tempo; o seu louvor estará continuamente na minha boca. A minha alma se gloriará no SENHOR; os mansos o ouvirão e se alegrarão. Engrandecei ao SENHOR comigo; e juntos exaltemos o seu nome. Busquei ao SENHOR, e ele me respondeu; livrou-me de todos os meus temores. Olharam para ele, e foram iluminados; e os seus rostos não ficaram confundidos. Clamou este pobre, e o SENHOR o ouviu, e o salvou de todas as suas angústias. O anjo do SENHOR acampa-se ao redor dos que o temem, e os livra. Provai, e vede que o SENHOR é bom; bem-aventurado o homem que nele confia. Temei ao SENHOR, vós, os seus santos, pois nada falta aos que o temem. Os filhos dos leões necessitam e sofrem fome, mas àqueles que buscam ao SENHOR bem nenhum faltará. Vinde, meninos, ouvi-me; eu vos ensinarei o temor do SENHOR. Quem é o homem que deseja a vida, que quer largos dias para ver o bem? Guarda a tua língua do mal, e os teus lábios de falarem o engano. Aparta-te do mal, e faz o bem; procura a paz, e segue-a. Os olhos do SENHOR estão sobre os justos, e os seus ouvidos atentos ao seu clamor. A face do SENHOR está contra os que fazem o mal, para desarraigar da terra a memória deles. Os justos clamam, e o SENHOR os ouve, e os livra de todas as suas angústias. Perto está o SENHOR dos que têm o coração quebrantado, e salva os contritos de espírito. Muitas são as aflições do justo, mas o SENHOR o livra de todas. Ele lhe guarda todos os seus ossos; nem sequer um deles se quebra. A malícia matará o ímpio, e os que odeiam o justo serão punidos. O SENHOR resgata a alma dos seus servos, e nenhum dos que nele confiam será punido.” (*Salmos 34:1-22*)

Essa dissertação é totalmente dedicada

***Ao meu marido Rodrigo,  
Pelo apoio sempre presente,  
Pelos conselhos sempre sábios e  
Pelo companheirismo em todas as horas.***

## Agradecimentos

- ✓ A Deus por ser meu Criador, Redentor e Mantenedor, dando-me sabedoria e disposição em cada momento desse trabalho.
- ✓ Aos meus pais, Lúcia e Vilson, por terem acreditado em mim e proporcionado, mediante alguns sacrifícios, a chance de cursar a graduação em Engenharia Química.
- ✓ À professora Nádia por ter me dado o privilégio de me orientar desde a iniciação científica, no primeiro ano de graduação, até o momento e de me dar a oportunidade de crescer como pesquisadora.
- ✓ À minha irmã Rafaela pela amizade e por sempre ter me dito que tudo daria certo.
- ✓ Ao meu marido Rodrigo, por ter me aconselhado a fazer o mestrado, me auxiliado, me apoiado e me acompanhado em todos os momentos dessa caminhada.
- ✓ Ao professor Marcos por ter aceito ser coorientador desse trabalho.
- ✓ Ao Christian por ter me auxiliado nos primeiros passos no laboratório.
- ✓ Ao Valmir por estar sempre disposto a me ajudar nos momentos mais críticos e a dar sugestões sábias e por ter feito as análises de DRX.
- ✓ Aos professores do DEQ.
- ✓ Aos colegas de laboratório, em especial, Fernando, Patrícia, Cássio, Fernanda, Raphael, Arielle, Tatiane, Maria Luiza e Rafaela por suas sugestões e ajuda.
- ✓ À Comcap pelas análises de DRX, TG e MEV.
- ✓ Aos mecânicos do DEQ pelo auxílio e disposição em sempre me ajudar.
- ✓ Aos amigos Ornam, Ellen e Juliane por sempre me apoiarem e orarem por mim.
- ✓ À CAPES, pela bolsa de mestrado.

# Avaliação de Parâmetros na Reforma do Etanol: Oxidativa e a Vapor d'Água

Autora: Isabela Dancini-Pontes

Orientadora: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Coorientador: Marcos DeSouza

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 23 de setembro de 2014.

## RESUMO

Diante do aumento da demanda energética atual, o mundo carece de novas tecnologias que forneçam energia sustentável, renovável e não poluente. A produção de hidrogênio para células a combustível a partir do etanol tem demonstrado atender a essas necessidades. Com esse intuito, o presente trabalho tratou da produção de hidrogênio a partir de reações de reforma com vapor d'água e oxidativas para células a combustível, obtendo assim energia renovável e pura. Para esse fim foram sintetizados dois catalisadores por impregnação: Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esses catalisadores foram caracterizados por várias técnicas: absorção atômica, difração de raios – X (DRX), redução à temperatura programada (RTP), dessorção de amônia à temperatura programada (DTP – NH<sub>3</sub>), análise textural, termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de DRX e RTP demonstraram que houve interação das fases ativas no catalisador suportado em cério e do suporte com o cobre no catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A caracterização de acidez (DTP – NH<sub>3</sub>) demonstrou acidez nos dois catalisadores, acidez essa que foi maior em ambos os suportes antes da impregnação dos catalisadores. A análise textural apresentou o CeO<sub>2</sub> como um material mesoporoso e altamente poroso em comparação ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que demonstrou menor área e características de microporos. Tais propriedades texturais influenciaram as análises de MEV, pois o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou maior dispersão, ou seja, menor

formação de clusters, além de ter mascarado o aparecimento do precursor metálico. Os testes catalíticos realizados com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> em ausência de atmosfera oxidativa teve como principais produtos H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e acetona, isso devido à grande influência do suporte. Na presença do oxigênio os produtos CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e acetaldeído foram encontrados em maior quantidade. O catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não apresentou acetona como produto, mas favoreceu a formação de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e acetaldeído em maiores quantidades. Porém a 400 °C o produto de maior seletividade foi o eteno, o que levou a supor um mecanismo para esse catalisador, no qual esse produto está envolvido. Esse catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou certa instabilidade, pois notou-se grande formação de coque sobre o mesmo. Alguns testes foram realizados sem a ativação prévia dos catalisadores. Esses testes não apresentaram alta conversão, mas a seletividade dos produtos neles encontrada foi boa em relação aos outros testes realizados com ativação prévia dos catalisadores.



# Parameters Evaluation Reform in Ethanol: Oxidative and Steam

Author: Isabela Dancini-Pontes

Supervisor: Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Supervisor: Marcos DeSouza

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, D-90-109; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in September, 23<sup>th</sup> 2014.

## ABSTRACT

In face of current trends in nowadays energy demands, the world is in need of new technologies able to provide sustainable, renewable and nonpolluting energy. Hydrogen production for fuel cells from ethanol has shown to satisfy these requirements. In this way, the present work dealt with hydrogen production from steam reforming and oxidative steam reforming reactions for fuel cells as a form of renewable and pure energy. For that purpose, two catalysts were synthesized by wet impregnation: Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> and Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. These catalysts were characterized by several techniques, namely: atomic absorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), temperature-programed ammonia desorption (TPD-NH<sub>3</sub>), textural analysis, thermogravimetry (TG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). XRD and TPR analyses showed interactions between the active phases in the Ce supported catalyst and between the support and Cu in the catalyst supported in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The acidity characterization (TPD-NH<sub>3</sub>) revealed acidity in both catalysts. This acidity was greater in both supports before impregnation of the catalysts. Textural analysis revealed CeO<sub>2</sub> as a mesoporous material and highly porous in comparison with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, which showed smaller area and micropore characteristics. These textural properties influenced the SEM analyses, since the catalyst Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> has presented higher dispersion, *i.e.*, less cluster formation, and also masked the appearance of metallic particles. The catalytic tests performed with Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> in

absence of oxidative atmosphere had H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and acetone as the main products, due to the great support influence. In the presence of oxygen, the products CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and acetaldehyde were found in greater proportions. The catalyst Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> did not present acetone among its products, but favored the formation of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and acetaldehyde in greater proportions. Nevertheless, at 400 °C, the product of higher selectivity was ethane, what led to a possible mechanism for this catalyst in which this product is involved. The catalyst supported in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presented some instability, since great formation of coke was observed over the catalyst. Some tests were performed without previous activation of the catalysts. These tests did not presented high conversion, but products selectivity was good relative to the other tests performed with previous activation of the catalysts.

## ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1	Fontes de Hidrogênio .....	3
2.2	Produção do Etanol.....	4
2.3	Catalisadores .....	6
2.3.1	Desativação de catalisadores por deposição de coque.....	7
2.4	Características dos catalisadores .....	8
2.4.1	Difração de Raios – X.....	8
2.4.2	Redução à Temperatura Programada .....	10
2.4.3	Acidez.....	11
2.4.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	12
2.4.5	Análise Textural.....	13
2.5	Reforma do etanol.....	13
2.5.1	Reforma de etanol com vapor d'água (RVA) .....	13
2.5.2	Reforma Oxidativa – Autotérmica (RO) .....	18
2.6	Teste de Reforma Autotérmica com Dois Catalisadores Combinados.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1	Materiais.....	22
3.2	Métodos .....	22
3.2.1	Preparação dos catalisadores .....	22
3.3	Caracterizações dos catalisadores.....	24
3.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica.....	24
3.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	25
3.3.3	Redução à Temperatura Programada (RTP).....	25
3.3.4	Dessorção à Temperatura Programada de NH <sub>3</sub> (DTP - NH <sub>3</sub> ).....	25
3.3.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	26
3.3.6	Análise Textural por Isoterma de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....	26
3.3.7	Análise Termogravimétrica (TG).....	27
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
3.4	Testes Catalíticos.....	27
3.4.1	Descrição do Módulo Reacional .....	28
3.4.2	Reações .....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34

4.1	Espectroscopia de Absorção Atômica.....	34
4.2	Difração de Raios-X (DRX) .....	34
4.3	Redução à Temperatura Programada (RTP) .....	37
4.4	Dessorção de NH <sub>3</sub> à Temperatura Programada (DTP-NH <sub>3</sub> ) .....	40
4.5	Análise Textural .....	43
4.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.7	Análise Termogravimétrica (ATG) .....	46
4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	48
4.9	Testes Catalíticos.....	50
4.9.1	Testes com o catalisador Cu/Ni/CeO <sub>2</sub> .....	50
4.9.2	Testes com o catalisador Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	57
4.9.3	Comparação entre os catalisadores Cu/Ni/CeO <sub>2</sub> e Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	61
4.9.4	Teste com os dois catalisadores conjugados .....	62
4.10	Análise Termogravimétrica (ATG) dos Catalisadores após as Reações.....	63
5	CONCLUSÃO .....	67
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
	ANEXO I.....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2-1.</b> Ilustração do reciclo de CO <sub>2</sub> quando o combustível tem origem na biomassa. FONTE: Portal das Energias Renováveis (2014).....	4
<b>Figura 2-2.</b> Demanda e produção de biocombustível em algumas regiões. mboe/d: milhões de barris de petróleo equivalentes por dia. FONTE: Internacional Energy Agency (2014c). .....	5
<b>Figura 2-3.</b> Difratoograma de raios X dos catalisadores (a) Cu/CeO <sub>2</sub> , (b) 3Cu/1Ni/CeO <sub>2</sub> , (c) 1Cu/1Ni/CeO <sub>2</sub> , (d) 1Cu/3Ni/CeO <sub>2</sub> , e Ni/CeO <sub>2</sub> . FONTE: Rao <i>et al.</i> (2012). .....	9
<b>Figura 2-4.</b> DRX <i>in situ</i> sob atmosfera com H <sub>2</sub> e aumento gradual de temperatura. FONTE: Chen <i>et al.</i> (2014).....	10
<b>Figura 2-5.</b> Redução à temperatura programada dos catalisadores (a) Cu/CeO <sub>2</sub> , (b) 3Cu/1Ni/CeO <sub>2</sub> , (c) 1Cu/1Ni/CeO <sub>2</sub> , (d) 1Cu/3Ni/CeO <sub>2</sub> , e (e) Ni/CeO <sub>2</sub> . FONTE: Rao <i>et al.</i> (2012). .....	10
<b>Figura 2-6.</b> Conversão do etanol e distribuição de produtos versus tempo em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> não promovido obtido durante reforma com vapor d'água com razão molar H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 10,0 a 300 °C. FONTE: Alonso <i>et al.</i> (2009). .....	17
<b>Figura 2-7.</b> Produção de hidrogênio <i>versus</i> temperatura para razões molares O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH variando de zero a 1,5 e de H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 5. FONTE: Grascinsky <i>et al.</i> (2012) <i>adaptado</i> . .....	19
<b>Figura 2-8.</b> Conversão do etanol <i>versus</i> razão molar O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. FONTE: Cavallaro <i>et al.</i> (2003). .....	20
<b>Figura 2-9.</b> Variação de entalpia em função da razão atômica O/C, em Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . FONTE: Cavallaro <i>et al.</i> (2003). .....	20
<b>Figura 2-10.</b> Diagrama de energia indicando a entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) em kJ/mol para as reações do ciclo de energia renovável operando entre CO <sub>2</sub> e a biomassa. FONTE: Deluga <i>et al.</i> (2004).....	21
<b>Figura 3-1.</b> Programação da mufla para calcinação e redução dos catalisadores <i>in situ</i> .....	23
<b>Figura 3-2.</b> Imagem do evaporador do sistema reacional, na ausência das resistências e do isolamento. ....	28
<b>Figura 3-3.</b> Reator. ....	29
<b>Figura 3-4.</b> Fluxograma do Módulo Reacional.....	30
<b>Figura 4-1.</b> DRX das amostras de (a) CeO <sub>2</sub> antes da calcinação, (b) CeO <sub>2</sub> calcinado, (c) Cu/Ni/CeO <sub>2</sub> antes da calcinação, (d) Cu/Ni/CeO <sub>2</sub> calcinado. ....	36

<b>Figura 4-2.</b> DRX das amostras de (a) ácido níobico, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ antes da calcinação, (d) $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ calcinado. ....	36
<b>Figura 4-3.</b> RTP (a) $\text{CeO}_2$ e (b) catalisador $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	38
<b>Figura 4-4.</b> RTP do catalisador $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	40
<b>Figura 4-5.</b> DTP - $\text{NH}_3$ de $\text{CeO}_2$ e $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	42
<b>Figura 4-6.</b> DTP - $\text{NH}_3$ de $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	42
<b>Figura 4-7.</b> FTIR do $\text{CeO}_2$ sem calcinar. ....	44
<b>Figura 4-8.</b> FTIR do catalisador $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	45
<b>Figura 4-9.</b> FTIR do $\text{Nb}_2\text{O}_5$ calcinado. ....	45
<b>Figura 4-10.</b> FTIR do catalisador $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	46
<b>Figura 4-11.</b> TG do precursor do catalisador $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	47
<b>Figura 4-12.</b> TG do precursor do catalisador $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	47
<b>Figura 4-13.</b> MEV do catalisador $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	49
<b>Figura 4-14.</b> MEV do catalisador $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	49
<b>Figura 4-15.</b> Distribuição de produtos para reação com $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	52
<b>Figura 4-16.</b> Distribuição de produtos para testes catalíticos realizados a $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ com $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	54
<b>Figura 4-17.</b> Vazão média dos produtos em função da razão molar $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . ....	55
<b>Figura 4-18.</b> Variação de entalpia versus razão molar $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para o catalisador $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . ....	56
<b>Figura 4-19.</b> Distribuição de produtos versus tempo para reação com $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . RO, sem ativação prévia e razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} :10$ e $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:0,5$ . ....	56
<b>Figura 4-20.</b> Distribuição de produtos versus tempo para reação com $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . RV, sem ativação prévia e razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} :10$ e $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ . ....	57
<b>Figura 4-21.</b> Distribuição de produtos para os testes catalíticos com $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . ....	60
<b>Figura 4-22.</b> Distribuição de produtos versus tempo para reação com $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ . RV, sem ativação prévia e razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$ e $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ . ....	61
<b>Figura 4-23.</b> Distribuição de produtos para reação com $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ . Reforma com vapor d'água, razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$ e $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ e velocidade de $70 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ . ....	63

**Figura 4-24.** ATG dos catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> (a) fresco; (b) utilizado na RV com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 e (c) utilizado na RO com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:0,5.....64

**Figura 4-25.** ATG do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) utilizado na RV com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 a 450 °C; (b) utilizado na RV com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:3 a 450 °C; (c) utilizado na RV com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 a 450 °C e (d) utilizado na RV sem ativação prévia, com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 a 450 °C. ....65

**Figura I.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 500 MHz em D<sub>2</sub>O para a mistura de líquidos produzida durante a reação. ....76

**Figura II.** Espectro de RMN COSY (correlação hidrogênio-hidrogênio) em D<sub>2</sub>O para a mistura de líquidos produzida durante a reação. ....77

**Figura III.** Espectro de RMN HSQC (correlação carbono-hidrogênio) em D<sub>2</sub>O para a mistura de líquidos produzida durante a reação. Sinais em vermelho correspondem a grupos metila. Sinais em azul correspondem a grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>-). ....78

**Figura IV.** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C a 125 MHz em D<sub>2</sub>O para a mistura de líquidos produzida durante a reação. ....79

**Figura A.** Imagem cromatográfica dos gases produzidos na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5. ....81

**Figura B.** Imagem cromatográfica do líquido na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5. ....82

**Figura C.** Imagem cromatográfica dos gases produzidos na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5. ....82

**Figura D.** Imagem cromatográfica do líquido na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5. ....83

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3-1.</b> Tabela com reações realizadas.....	31
<b>Tabela 3-2.</b> Parâmetros das reações catalíticas.....	32
<b>Tabela 4-1.</b> Dados da análise de absorção atômica.....	34
<b>Tabela 4-2.</b> Dados da RTP do suporte CeO <sub>2</sub> .....	39
<b>Tabela 4-3.</b> Dados da RTP para o catalisador Cu/Ni/CeO <sub>2</sub> . ....	39
<b>Tabela 4-4.</b> Dados da RTP para o catalisador Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ....	40
<b>Tabela 4-5.</b> Dados da análise de DTP - NH <sub>3</sub> . ....	41
<b>Tabela 4-6.</b> Análise textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> . ....	43
<b>Tabela 4-7.</b> Dados de fração consumida em análise termogravimétrica com presença de ar sintético em amostras do catalisador Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	66



## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A demanda de energia, crescente em todas as partes do mundo, vem fazendo com que, diariamente, milhões de toneladas de poluentes sejam lançados na atmosfera, sendo principalmente de gases derivados da queima de combustíveis fósseis, contribuindo para um aumento significativo do efeito estufa. Assim, a crescente importância dos processos ambientalmente corretos tem conduzido a ciência rumo ao desenvolvimento de novas tecnologias, como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível.

Em função disso, há uma busca intensa pela maior eficiência na produção de hidrogênio a partir de tecnologias consolidadas como a reforma de metano e metanol com vapor d'água. Paralelamente, a busca por novas tecnologias que utilizem materiais não fósseis tem ganho destaque. Com o agravamento das questões ambientais em todo o planeta, a utilização de fontes renováveis em toda a matriz energética levou a comunidade científica a se interessar pelo estudo da reforma do etanol com vapor d'água. O etanol é um material de origem não fóssil, resultado da fermentação de açúcares, sendo particularmente interessante nas regiões com grandes produções de cana-de-açúcar ou cereais. Em países como o Brasil essa alternativa é particularmente atraente, pois etanol é produzido em larga escala, a partir da cana-de-açúcar, matéria prima, do ponto de vista energético, conhecidamente mais eficiente que o milho, por exemplo.

Apesar das vantagens apresentadas pelo etanol, a reação de reforma deste combustível é endotérmica, exigindo o fornecimento de energia adicional para que produções satisfatórias de hidrogênio sejam mantidas, por isso, a reforma com vapor de etanol é um processo dispendioso.

A oxidação do etanol aliada a sua reforma com vapor d'água, pode trazer uma solução para essa questão. A oxidação do etanol é exotérmica e pode fornecer a energia requerida pela reação de reforma com vapor, obtendo-se assim a chamada reforma autotérmica (DELUGA *et al.*, 2004).

Além da questão energética, para qualquer reação que se utilize, a produção do hidrogênio depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados dependem da

estrutura física e química dos componentes ativos, bem como dos diferentes métodos de preparação, os quais influenciam as propriedades catalíticas. Por isso, diversas formulações catalíticas para a reação de reforma do etanol têm sido propostas e estudadas. Adicionalmente a esta questão na reforma oxidativa, ou autotérmica deve-se considerar a estabilidade do catalisador, pois na presença do oxigênio espera-se que a desativação por coqueificação seja minimizada. (ÁVILA-NETO *et al.*, 2012 e DE LIMA *et al.*, 2009a).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo geral, estudar as reações de reforma com vapor e oxidativa do etanol com catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para analisar as condições de operação (temperatura, presença de inerte e de razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) que conduzam à operação otimizada do sistema quanto à atividade, estabilidade e seletividade.

Para que o objetivo geral fosse alcançado, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- Testar a capacidade dos catalisadores de viabilizar a reforma com vapor d'água e oxidativa do etanol;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados;
- Realizar testes catalíticos que expressem o comportamento dos catalisadores em diferentes condições e
- Associar as caracterizações com os resultados dos testes catalíticos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Presume-se que a demanda de energia mundial sofrerá um aumento de 45% entre os anos 2012 e 2035. Essa previsão acarreta preocupações, devido ao acréscimo exacerbado de Gases de Efeito Estufa (GEE) (British Petroleum, 2013).

O principal problema é que 80% da energia consumida, nos dias de hoje, tem origem nos combustíveis fósseis (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014a). Tal consumo de energia não renovável pode trazer e já tem trazido grandes problemas climáticos e também econômicos para o mundo todo. Por isso existe um grande apelo ambiental em várias áreas, principalmente quanto ao uso de combustíveis fósseis. Assim, diante do exposto, tem-se buscado o desenvolvimento de tecnologias para a produção de energia limpa, que incluem: energia eólica, energia solar, biocombustíveis, energia elétrica a partir de células a combustível e outras.

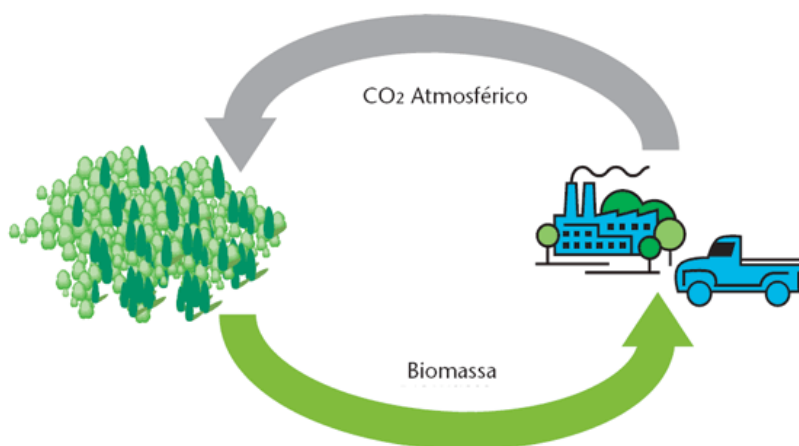
O hidrogênio é um combustível que se encaixa nessa busca por novas fontes de energia. Devido às suas amplas aplicações industriais, domésticas e no transporte tem sido vantajoso estudar formas de obtê-lo.

### 2.1 Fontes de Hidrogênio

As fontes de hidrogênio mais utilizadas e/ou estudadas são a água, os hidrocarbonetos e os álcoois. A água fornece hidrogênio por hidrólise, porém há um custo elevado de energia para que isso aconteça. Os hidrocarbonetos fornecem esse combustível por reforma com vapor d'água. Porém, apesar de haver a possibilidade de aquisição de hidrocarbonetos a partir da biomassa, na prática e em sua grande maioria, eles são adquiridos a partir de fontes fósseis e não renováveis. Quanto aos álcoois existem dois deles que estão em destaque no momento: metanol e etanol, os quais também passam por um processo de reforma para a obtenção do hidrogênio.

O etanol tem certa vantagem por ser menos tóxico e por já existir uma linha de obtenção do mesmo, por meio da fermentação da biomassa, já consolidada em alguns lugares, como no Brasil.

O fato de o etanol ser obtido a partir da biomassa fornece à energia gerada pelo hidrogênio obtido de sua reforma (oxidativa ou com vapor d'água) o título de fonte limpa, além de renovável. Pois todo o CO<sub>2</sub> formado na reação de reforma pode ser reciclado à biomassa, como ilustra a Figura 2-1.

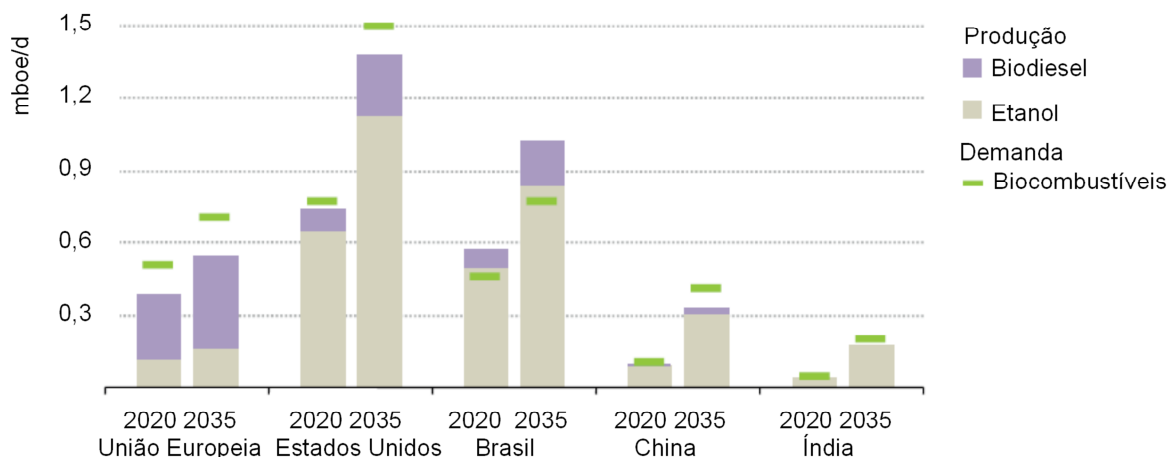


**Figura 2-1.** Ilustração do reciclo de CO<sub>2</sub> quando o combustível tem origem na biomassa. FONTE: Portal das Energias Renováveis (2014).

## 2.2 Produção do Etanol

Embora seja orgânico, o etanol não é encontrado puro na natureza e precisa ser fabricado. Há processos complexos para a obtenção da substância, porém, o mais difundido é a fermentação de açúcares de plantas ricas em carboidratos ou amido, como cana-de-açúcar, milho, beterraba e sorgo (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014b)

De acordo com projeções, Brasil e Estados Unidos devem ser os maiores produtores de etanol nos próximos anos, como mostra a Figura 2-2. A diferença entre o etanol desses dois países é a origem dele no Brasil ele é oriundo da cana-de-açúcar e nos Estados Unidos do milho.



**Figura 2-2.** Demanda e produção de biocombustível em algumas regiões. mboe/d: milhões de barris de petróleo equivalentes por dia. FONTE: Internacional Energy Agency (2014c).

### Cana-de-açúcar versus Milho

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é mais favorável que a partir do milho (GAROMA *et al.*, 2012 e WANG *et al.*, 2012). Para a produção de 1 L de etanol oriundo do milho é preciso de 3 a 5 m<sup>2</sup> de terra, dependendo do clima; no caso da cana-de-açúcar esse valor cai para aproximadamente 2 m<sup>2</sup>, além de praticamente não gastar com irrigação, ao contrário da plantação de milho. Outro ponto favorável é a questão dos fertilizantes, pois as culturas de cana-de-açúcar demandam menor quantidade (GAROMA *et al.*, 2012).

Tem sido demonstrado que, para etanol de milho, a energia líquida, sem considerar os subprodutos, é de -2518, -4468, e -2249 kJ/L para climas tropical, seco, e temperado, respectivamente; já para o etanol de cana-de-açúcar a energia líquida em média é 15000 kJ/L (GAROMA *et al.*, 2012).

A única vantagem do milho é que ele pode produzir mais etanol que a cana-de-açúcar (uma tonelada de milho produz 5 vezes mais etanol que a mesma quantidade de cana de açúcar), mas, mesmo com essa vantagem, uma cultura de cana-de-açúcar rende 10 vezes mais etanol que uma de milho (GAROMA *et al.*, 2012).

## 2.3 Catalisadores

Antigamente confundiam-se as características e as funções dos catalisadores com o misticismo e a arte inerente apenas a bruxas e alquimistas. Somente a partir do século XX a catálise tem sido considerada mais uma ciência que uma arte. Na verdade, muita arte ainda permanece, e nossa compreensão imperfeita de catalisadores tem longamente se refletido nos processos de fabricação empregados para produzir catalisadores comerciais (HILL, 1977).

Muller (1994) apresenta a definição de catalisador segundo as recomendações da IUPAC da seguinte forma:

“Uma substância que participa em uma particular reação química e assim aumenta a velocidade de reação mas sem uma mudança líquida na quantidade dessa substância no sistema. A nível molecular, o catalisador é usado e regenerado durante cada grupo de eventos químicos microscópicos levando de uma entidade molecular de reagentes a uma entidade molecular de produtos”.

Há alguns pontos importantes num catalisador (HILL, 1977):

- Pode aumentar ou diminuir a velocidade de reação;
- Influencia a seletividade da reação;
- É consumido durante a reação, mas em uma quantidade desprezível quando comparada à quantidade consumida de reagentes;
- Não interfere no equilíbrio termodinâmico das reações, porém pode alterar a velocidade em que esse equilíbrio é alcançado.

No aperfeiçoamento do rendimento dos produtos desejados, busca-se a seletividade de um catalisador. Para aplicações comerciais, a seletividade é frequentemente mais importante do que a atividade em si (HILL, 1977).

Para qualquer reação que se utilize, a produção do hidrogênio depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados resultam da estrutura física e química dos componentes ativos e do suporte empregado, os quais influenciam as propriedades catalíticas. Assim, diversas formulações catalíticas têm sido estudadas na reação de reforma do etanol (LLORCA et al., 2002).

Estudos anteriores mostram que o suporte empregado tem grande influência sobre as características do catalisador e conseqüentemente sobre os testes catalíticos. Os suportes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{CeO}_2$  são óxidos semicondutores, muito estudados para reações de reforma de etanol com vapor d'água (GUARIDO *et al.*, 2009; ALONSO *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2013 e XU *et al.*, 2013). Especialmente o  $\text{CeO}_2$  tem sido vastamente estudado para reações de reforma oxidativa, isso devido às suas características superficiais, como a presença de grupos hidroxilas, mas também ao fato do cério ter estado de oxidação variável nas condições aplicadas nos testes catalíticos (COSTA *et al.*, 2007; DE LIMA *et al.*, 2009a e DE LIMA *et al.*, 2009b).

A fase ativa do catalisador participa da reação de forma mais incisiva. É nela que ocorrem as reações de desidratação (4) e decomposição (5), por exemplo. Alguns metais como Pt, Pd, Cu, Ni e Co têm sido utilizados para este fim (MATTOS *et al.*, 2012).

A maioria dos catalisadores passa por desativação, que é o declínio da ativação do catalisador durante a reação. Existe desativação por sinterização, formação de coque e envenenamento, mas no caso da reforma com vapor d'água a baixas temperaturas o que mais se encontra e interessa é a desativação por formação de coque (FOGLER, 2009).

Para reduzir a desativação por coque, usam-se agentes dopantes como óxidos de Na, K, Li e Ca (DÖMÖK *et al.*, 2008; LLORCA, 2004; FRUSTERI *et al.*, 2004 e BISWAS e KUNZRU, 2007) que também aumentam o rendimento de  $\text{H}_2$  tanto para reforma com vapor d'água como para reforma oxidativa.

### **2.3.1 Desativação de catalisadores por deposição de coque**

Esse tipo de desativação é comum para reações envolvendo hidrocarbonetos. A velocidade em que ocorre a desativação pode ser alta ou baixa. Em altas velocidades de desativação, há casos em que o catalisador deixa de promover a reação de forma eficiente dentro de poucas horas e até minutos (FOGLER, 2009; HILL, 1977).

Altas velocidades de desativação são geralmente atribuídas à decomposição de reagentes ou produtos na superfície do catalisador, como no caso das reações (1) a (5), que formam uma deposição de coque na superfície do catalisador ou nos poros, o que bloqueia a adsorção dos reagentes e dos produtos intermediários (HILL, 1977). Fogler (2009) afirma que uma das formas de regeneração dos catalisadores que sofrem deposição de carbono é a oxidação do coque.

As Equações (1) a (5) apresentam possíveis caminhos para que ocorra a formação de coque.

- Polimerização do etileno (BICHON *et al*, 2008)



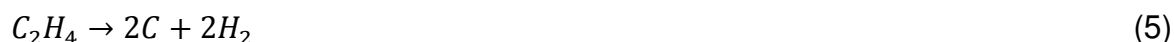
- Reação de Boudouard



- Gaseificação reversa de carbono



- Decomposição de hidrocarboneto

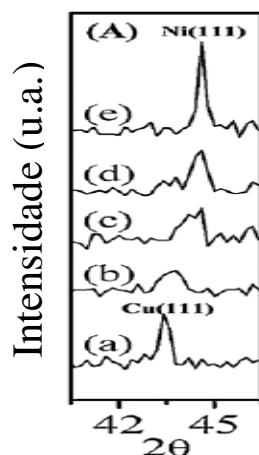


## 2.4 Características dos catalisadores

### 2.4.1 Difração de Raios – X

Rao *et al.* (2012) apresentam caracterizações de catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>. Esse trabalho indica a formação de um óxido misto para o catalisador 1%Cu/3%Ni/CeO<sub>2</sub> (percentual molar que em massa equivale a 2%Cu/7%Ni/CeO<sub>2</sub>) (Figura 2-3)



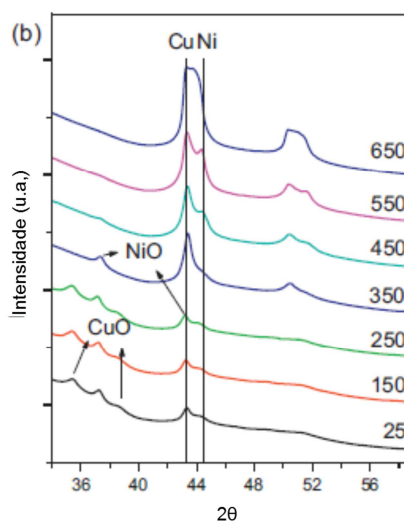


**Figura 2-3.** Difratoograma de raios X dos catalisadores (a) Cu/CeO<sub>2</sub>, (b) 3Cu/1Ni/CeO<sub>2</sub>, (c) 1Cu/1Ni/CeO<sub>2</sub>, (d) 1Cu/3Ni/CeO<sub>2</sub>, e Ni/CeO<sub>2</sub>. FONTE: Rao *et al.* (2012).

Chen *et al.* (2014) tiraram conclusões semelhantes sobre o catalisador 5%Cu/5%Ni/SiO<sub>2</sub>, porém atribuem essa formação de óxido misto à temperatura de redução, como se pode ver na Figura 2-4. Os autores afirmam que a 350°C, sob atmosfera redutível (H<sub>2</sub>), há a formação de óxido misto Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O.

Vários trabalhos apresentam, em suas análises de DRX, picos de NiO em aproximadamente 2θ= 37° e 63° (WANG *et al.*, 2009; CANGIANO *et al.*, 2010 e UNGUREANU *et al.*, 2013). Cangiano *et al.*, (2010) afirmam, para a mesma análise, que encontraram CuO em aproximadamente 2θ= 54°.

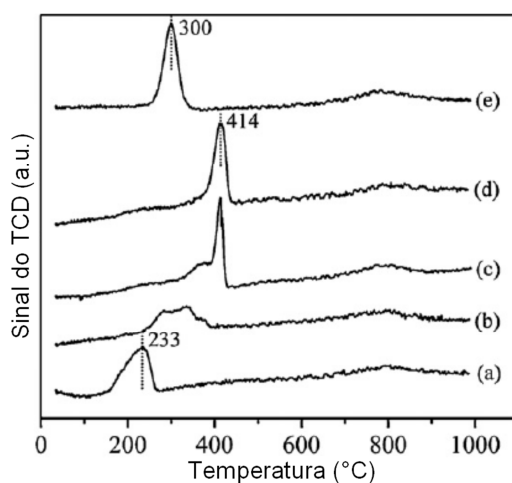
Graça *et al.* (2013) demonstram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode apresentar variações de cristalinidade, que pode variar entre material amorfo e cristais ortorrômbicos ou monoclinicos. Esse trabalho apresenta análises de DRX para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a várias temperaturas. Dessas análises, pode-se concluir que a 400°C o material é completamente amorfo, a 600°C apresenta cristais apenas com sistema ortorrômbico e a 800°C já começa a apresentar cristais com estrutura monoclinica.



**Figura 2-4.** DRX *in situ* sob atmosfera com H<sub>2</sub> e aumento gradual de temperatura. FONTE: Chen *et al.* (2014).

#### 2.4.2 Redução à Temperatura Programada

Rao *et al.* (2012) também apresentam testes de redução à temperatura programada que identificam a formação de um óxido misto para catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>. Pode-se verificar na Figura 2-5 a união dos picos de CuO e NiO à medida que a proporção de Ni aumenta no catalisador.



**Figura 2-5.** Redução à temperatura programada dos catalisadores (a) Cu/CeO<sub>2</sub>, (b) 3Cu/1Ni/CeO<sub>2</sub>, (c) 1Cu/1Ni/CeO<sub>2</sub>, (d) 1Cu/3Ni/CeO<sub>2</sub>, e (e) Ni/CeO<sub>2</sub>. FONTE: Rao *et al.* (2012).

Em trabalhos anteriores (LIN *et al.*, 2010 e WANG e GAO, 2000) foram realizadas análises quantitativas do óxido misto Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O pelo método de Redução

à Temperatura Programada (RTP), nas quais verificou-se maior consumo de  $H_2$  que o esperado em uma redução estequiométrica ( $MO + H_2 \rightarrow M^0 + H_2O$ ). Esses trabalhos supõem que a alta dispersão do óxido misto favoreceu a redução da superfície do suporte, o que explicaria o maior consumo de  $H_2$  que o esperado.

Segundo Schmal (2011) os picos de redução de CuO e NiO maciços são em torno de 435°C e 500°C, respectivamente. Mas Gómez-Cortés *et al.* (2008) afirmam que quando a fase ativa está sobre um suporte e há boa dispersão do CuO no suporte o pico pode aparecer em temperaturas menores. Alonso *et al.* (2009), por exemplo, obtiveram um pico de CuO suportado em  $Nb_2O_5$  a 304°C. No caso de interação com o suporte o óxido pode ser reduzido em mais de uma faixa de temperatura. Ungureau *et al.* (2013) obtiveram dois picos de redução de NiO, um a 530 °C e outro a 790 °C. O primeiro pico ficou próximo do esperado, porém a existência e a temperatura do segundo pico foram explicadas pela forte interação do NiO com o suporte (sílica SBA – 15).

Para o  $CeO_2$  encontram-se na literatura três picos de redução em torno de 400 °C, 550 °C e 700 °C (DÉSAUNAY *et al.*, 2013 e OUYANG *et al.*, 2014) . O  $Nb_2O_5$  possui pico de redução próximo a 920°C de acordo com Alonso *et al.* (2009).

Schmal (2011) afirma que os picos de redução podem ser deslocados para temperaturas mais altas quando se trabalha com baixas vazões de  $H_2$ , devido a efeitos difusivos e de transferência de massa, evidenciando que nem sempre alterações de máximo de redução são indicativo de interação com o suporte.

### 2.4.3 Acidez

Quanto à acidez do  $CeO_2$ , Zaki *et al.* (1989) afirmam que ela varia de acordo com a temperatura de calcinação do nitrato precursor. No estudo por espectroscopia do infravermelho após a adsorção de piridina, nota-se que quando a temperatura de calcinação é de 400°C a quantidade de piridina adsorvida de forma irreversível é  $1,15 \times 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup> e cai para  $0,25 \times 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup> quando essa temperatura é de 800°C. Zaki *et al.* (1989) explicam que essa acidez é correspondente a sítios ácidos de Lewis.

Outra contribuição do trabalho de Zaki *et al.* (1989), foi o estudo da dopagem de CeO<sub>2</sub> com solução aquosa de NaOH na proporção de um átomo de Na para um átomo de Ce, seguida da calcinação a 800°C. Esse estudo resultou em um decaimento significativo de acidez, que forneceu o valor de  $0,09 \times 10^{-4}$  mmol/m<sup>2</sup>. Os autores também estudaram a ocorrência de possíveis reações com a piridina nos sítios ácidos em função da temperatura. Essa análise indicou completa inibição dessas reações quando a amostra utilizada foi CeO<sub>2</sub> dopado com sódio.

Sawabe *et al.* (2014) concordam com o estudo de Zaki *et al.* (1989) quanto à existência de dois tipos de sítios de Lewis na superfície do CeO<sub>2</sub>, porém acrescentam a influência da água na acidez. Nesse trabalho há um estudo computacional que indica que o átomo de hidrogênio da hidroxila ligada ao cério funciona como ácido de Bronsted.

Védrine *et al.* (1996) em análise de dessorção de NH<sub>3</sub> demonstraram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando calcinado a 500°C dessorve 0,042 mmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat.</sub>. Esse trabalho também mostra que a temperatura de calcinação também influencia na acidez do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: quanto menor a temperatura maior é a acidez. Mas, Alonso *et al.* (2009) afirmam que a quantidade de amônia dessorvida na mesma análise por Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado na mesma temperatura (500 °C) teve concentração de 0,18 mmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat.</sub>. Essa discrepância pode ser decorrente da forma de preparação do precursor calcinado, no caso o ácido nióbio. Alonso *et al.* (2009) lavaram o precursor na forma comercial com água deionizada, ao passo que Védrine *et al.* (1996) produziram o precursor pela hidrólise do NbCl<sub>5</sub> com solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH .

#### 2.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Liu *et al.* (2014) apresentam um espectro de FTIR com CeO<sub>2</sub> que apresenta picos nas frequências 3410 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup> e 770 cm<sup>-1</sup>, identificando respectivamente grupos hidroxilas, água e Ce-O.

Graça *et al.* (2013) afirmam que no espectro de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os picos característicos do cristal com estrutura ortorrômbica se encontram em frequências em torno de 800 cm<sup>-1</sup> e 550 cm<sup>-1</sup>.

### 2.4.5 Análise Textural

A análise textural feita por BET por Alonso *et al.* (2009) com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  indica área superficial próxima de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  para o suporte e quando impregnado com metais, essa área cai para cerca de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Védrine *et al.* (1996) também encontraram um valor próximo para o suporte,  $35 \text{ m}^2/\text{g}$ , e ainda fizeram um estudo que demonstra que quanto maior for a temperatura de calcinação do ácido nióbico, menor será a área BET.

Em diversos trabalhos, para o  $\text{CeO}_2$  obtido com a calcinação do nitrato a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , foi encontrada área superficial BET em torno de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , e não foi identificada alteração dessa área com a impregnação da fase ativa (DE LIMA *et al.*, 2009b; DE LIMA *et al.*, 2009a; COSTA *et al.*, 2007). Em contrapartida, Durgasri *et al.* (2014) encontraram área superficial BET de  $41 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $\text{CeO}_2$  obtido por precipitação e calcinação a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quanto ao  $\text{CeO}_2$  na forma comercial, os valores encontrados para área BET variam de acordo com a marca, por exemplo,  $92 \text{ m}^2/\text{g}$  para Sigma – Aldrich e  $154 \text{ m}^2/\text{g}$  para Rhodia Chemicals (KUGAI *et al.*, 2006)

## 2.5 Reforma do etanol

A reforma é definida como a conversão catalítica de um combustível líquido, sólido ou gasoso, disponível comercialmente, para um gás combustível ( $\text{H}_2$ ). Existem duas abordagens para a reforma, com vapor d'água apenas, ou oxidativa – com o acréscimo do  $\text{O}_2$ .

### 2.5.1 Reforma de etanol com vapor d'água (RVA)

As reações envolvidas na reforma de etanol com vapor d'água estão apresentadas a seguir (MATTOS *et al.*, 2012, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST), 2011).

- Decomposição do etanol



- Hidrogenólise do etanol



- Desidratação do etanol



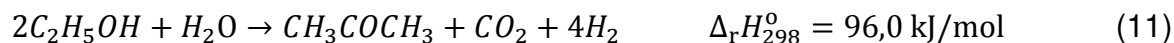
- Desidrogenação do etanol



- Decomposição do acetaldeído



- Condensação aldólica, seguida de desidrogenação



- Reação de deslocamento gás-água



- Reforma com vapor d'água de metano



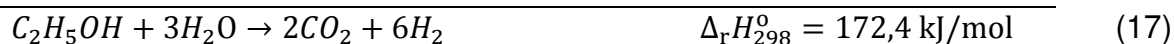
- Reforma de metano a seco



- Metanação



O caminho mais aceito para a produção de  $H_2$  é o seguinte:



A Equação (17) indica que a reforma de etanol com vapor d'água é endotérmica. Mas pode ser que os intermediários, ou seja, os produtos das reações (9), (10), (13), (12) e (15) apareçam como produtos finais, além da possibilidade do aparecimento de reações que saiam da rota esperada, como a desidratação do etanol (8) e a formação de acetona (11).

A presença de catalisadores também pode influenciar essas reações de forma a aumentar ou diminuir a velocidade dessas reações apresentadas. Outros fatores que podem influenciar os resultados das combinações dessas reações são concentração de reagentes e temperatura.

Wang *et al.* (2009) estudaram o uso dos catalisadores Ni e Ni<sub>0,99</sub>Cu<sub>0,01</sub> na reforma com vapor d'água de etanol. Esse estudo mostra que a incorporação do Cu auxilia na estabilidade do catalisador, diminui a sinterização de Ni e diminui a deposição de coque na superfície do catalisador.

Chen e Lin (2011) observaram que, em reforma com vapor d'água, com catalisadores de fase ativa bimetálica constituída de Cu/Ni, a formação de coque aumenta de acordo com a diminuição da razão molar Cu/Ni. Nesse trabalho foi verificado que o aumento da temperatura de 355 a 460°C fez com que a formação de coque fosse favorecida.

Em seu trabalho, Xu *et al.* (2013) afirmam que para reforma de etanol com vapor d'água em catalisador Ni/CeO<sub>2</sub>, a temperatura em que a reação acontece influencia significativamente a conversão, sendo que de 400 °C para 450 °C ela cai de forma acentuada. Isso ocorre, pois a 400 °C apenas 58% de NiO foi reduzido a Ni<sup>0</sup>, enquanto a 450 °C a quantidade de Ni<sup>0</sup> exposto é de 85%, o que favorece a deposição de carbono sobre o mesmo e conseqüentemente, no decorrer do teste, diminui a atividade do catalisador. Assim, ao final do ensaio a média da conversão é menor a 450 °C. A 400°C a seletividade dos produtos também é boa, pois nessa

temperatura a quantidade de  $\text{CH}_n$ , acetato e etoxi diminuem à medida que a quantidade de  $\text{CO}_2$  aumenta.

Xu *et al.* (2013) ainda sugerem que o suporte auxilia na oxidação do etoxil para o acetato e inibe a reação de decomposição (5), o que por conseguinte evita a formação de  $\text{CH}_4$ , atribuindo isso à fácil mobilidade do oxigênio no  $\text{CeO}_2$  e à capacidade do suporte de dissociar a água e transformá-la em grupos  $\text{OH}^-$  na superfície, o que possibilita a formação de  $\text{CO}_2$ , ao invés de  $\text{CH}_4$ , a partir de grupos metil.

Para o trabalho de Xu *et al.* (2013) a quantidade de água também contribuiu para a atividade do catalisador. Foi observado que quanto maior a quantidade de água, mais a formação de grupos metílicos foi inibida, o que desfavoreceu a desativação por deposição de carbono, pois, segundo os autores, a desidrogenação desses grupos foi causada pela formação de camadas de carbono sobre a superfície do catalisador. O estudo também demonstrou que o aumento da quantidade de água mudou a estrutura do carbono formado, pois de amorfo passou a ser filamentosos.

De Lima *et al.* (2009b) afirmam que a 500 °C a reforma com vapor d'água sobre catalisadores  $\text{Co/CeO}_2$  pode ser muito influenciada pela quantidade de água presente no meio reacional. Esse trabalho mostra que o aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  de 3 para 10, torna o catalisador muito mais estável. O aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  também aumenta a conversão de etanol de 52% para 100%, além de diminuir a seletividade de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e acetaldeído.

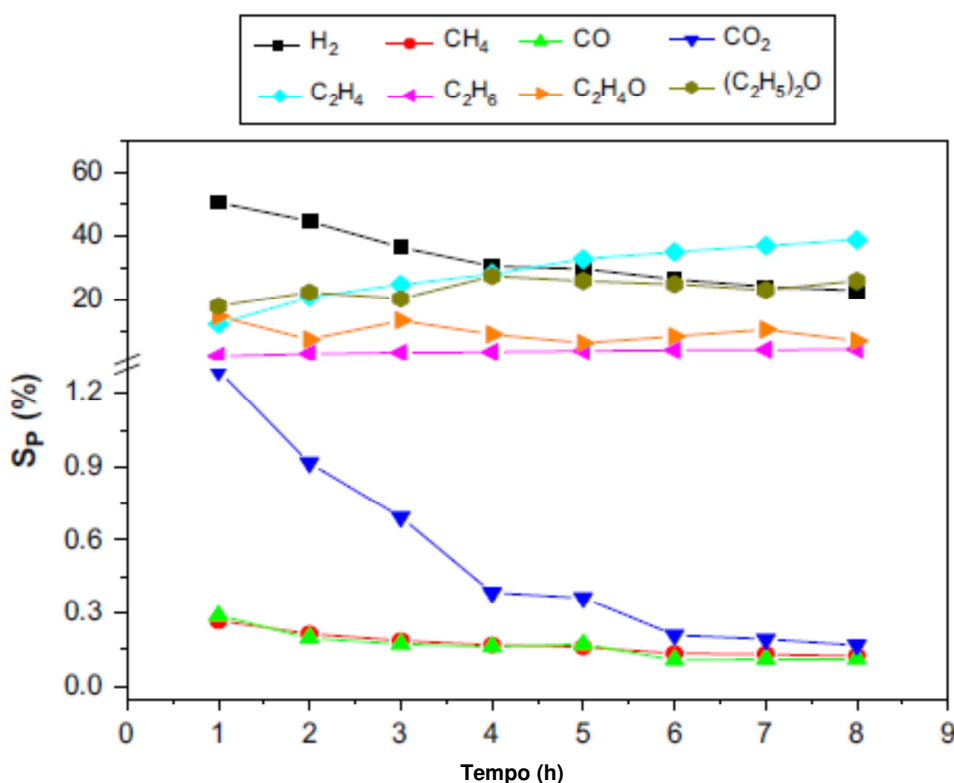
Yee *et al.* (1999), Nishiguchi *et al.* (2005) e Lin *et al.* (2009) afirmam que o suporte  $\text{CeO}_2$  favorece a formação de acetona. Yee *et al.* (1999) realizaram análises de dessorção à temperatura programada após a adsorção de etanol em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Pt/CeO}_2$ . Essas análises indicaram que o suporte favorece a formação de acetona, enquanto a fase ativa ( $\text{Pt}$ ) faz com que a seletividade da acetona caia e favorece a quebra da ligação C-C.

Nishiguchi *et al.* (2005) sugerem que a formação de acetona em catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  acontece por um mecanismo no qual o próprio suporte participa, em que há o consumo de duas moléculas de acetaldeído, formação de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2$ . Nesse estudo ainda há a sugestão de que a acetona é formada por influência tanto de sítios ácidos como básicos.



Segundo Iglesia *et al.* (1997), a acetona é produzida em sítios básicos conjugados com ácidos, pois a reação de produção de acetona depende primariamente das ligações O-H formadas na superfície, ou seja, da basicidade do óxido e da presença de cátions e de sítios que adsorvam e desorvam  $H_2$ .

Alonso *et al.* (2009) realizaram reações de reforma de etanol com vapor d'água com  $Nb_2O_5$  puro e  $Cu/Nb_2O_5$ . Nesse estudo verificou-se uma conversão baixa do etanol (média de 5%) e uma alta acidez para  $Nb_2O_5$ , resultando numa grande produção de  $C_2H_4$  e  $(C_2H_5)_2O$ , como é mostrado na Figura 2-6 que apresenta um teste catalítico realizado apenas com  $Nb_2O_5$ . A produção de  $C_2H_4$  e  $(C_2H_5)_2O$  diminui quando Cu é incorporado ao catalisador, isso porque análises de desorção de  $NH_3$  à temperatura programada evidenciam a diminuição da acidez devido à impregnação do Cu. A formação de etano e acetaldeído também foi apresentada como consequência da influência do suporte.



**Figura 2-6.** Conversão do etanol e distribuição de produtos versus tempo em  $Nb_2O_5$  não promovido obtido durante reforma com vapor d'água com razão molar  $H_2O/C_2H_5OH$ : 10,0 a 300 °C. FONTE: Alonso *et al.* (2009).

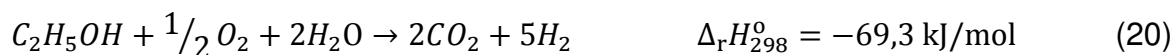
### 2.5.2 Reforma Oxidativa – Autotérmica (RO)

Na reforma oxidativa conta-se com o acréscimo do oxigênio como reagente. Portanto, além do etanol e da água, também se alimenta oxigênio ao sistema, porém em forma de ar sintético.

Na presença de oxigênio pode acontecer tanto a reforma como a queima do etanol, que pode ser parcial (18) ou completa (19) (DELUGA *et al.*, 2004).



Multiplicando a reação da Equação (12) por 5/6, a Equação (19) por 1/6, e somando-as chega-se à reação de reforma oxidativa (20) (DELUGA *et al.*, 2004).

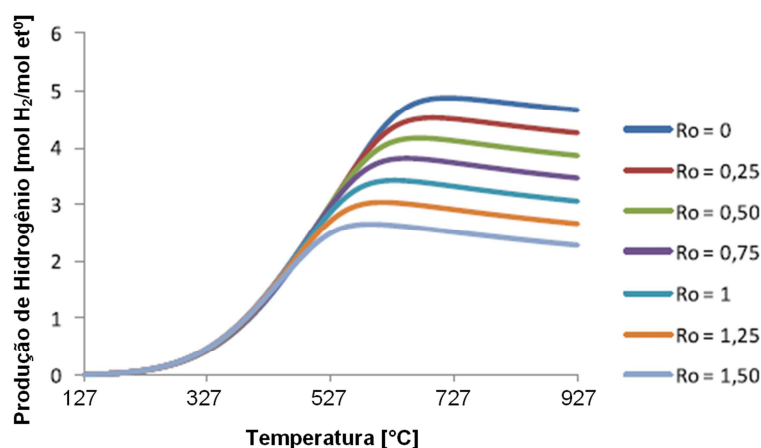


Como pode ser concluído pela Equação (20), a reação de reforma oxidativa é exotérmica. Portanto, apesar de nesse caso a reação global ser exotérmica, em uma determinada estequiometria ela pode chegar a ser autotérmica ( $\Delta H = 0$ ).

Obviamente a reação oxidativa fornece menor quantidade de  $H_2$  para cada mol de etanol reagido, não só pelo que se pode ver na Equação (20), como pelo fato de também ocorrer em reações de oxidação durante o teste catalítico. Porém, por essa reação ser autotérmica, deve-se levar em conta o cálculo energético, pois gastos com separação de produtos indesejáveis podem ser menores que gastos advindos de fornecimento de energia à reação. Além disso, problemas de desativação com coque podem ser amenizados devido à presença do oxigênio (DE LIMA *et al.*, 2009a e DA SILVA *et al.*, 2010).

Porém, Graschinsky *et al.* (2012) em estudo termodinâmico da reforma oxidativa do etanol afirmam, de acordo com a Figura 2-7, que o rendimento de  $H_2$  não varia em função da razão molar  $O_2/C_2H_5OH$  até aproximadamente 477 °C. Esse trabalho também demonstra que a formação de coque cai em função da razão molar  $O_2/C_2H_5OH$ .

Cai *et al.* (2008) realizaram estudo de reação de reforma oxidativa do etanol com catalisador Ir/CeO<sub>2</sub>. Nesse estudo pode-se observar que houve formação de intermediários como acetaldeído e acetona. Os autores ainda afirmam que há produção de acetona a partir de 300 °C e que esse intermediário desaparece completamente a 500 °C por decomposição e formação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.



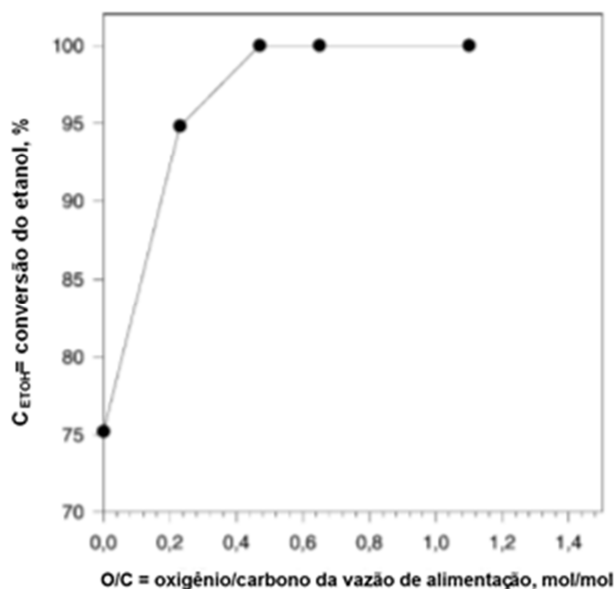
**Figura 2-7.** Produção de hidrogênio *versus* temperatura para razões molares O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH variando de zero a 1,5 e de H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 5. FONTE: Graschinsky *et al.* (2012) *adaptado*.

Cavallaro *et al.* (2003) apresentaram estudos sobre o catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 650 °C e razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:8,4. As Figuras 2.8 e 2.9 demonstram a variação da conversão de etanol e da entalpia da reação ( $\Delta H$ ) em função da razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH respectivamente.

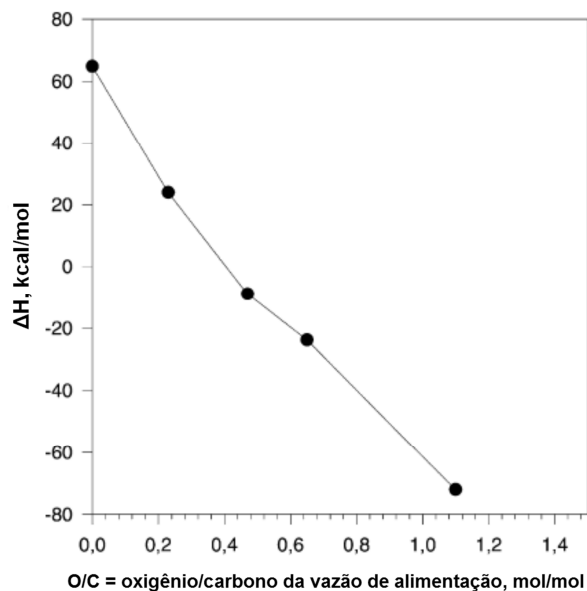
Na Figura 2-8 é possível notar que quando a razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH é zero a entalpia é positiva, ou seja, a reação é endotérmica. Porém, com o aumento da quantidade de O<sub>2</sub> no meio até razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:0,4 a reação passa a ser termicamente neutra. A partir desse ponto a reação oxidativa passa a ser autotérmica.

Deluga *et al.* (2004) apresentam um diagrama da entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e da variação de energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) em kJ/mol para as reações do ciclo de energia renovável entre CO<sub>2</sub> e a biomassa, Figura 2-10. Primeiro a fotossíntese converte CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em carboidratos e açúcares, representados pela glicose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. A fermentação converte glicose em etanol e CO<sub>2</sub>. O etanol é convertido para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

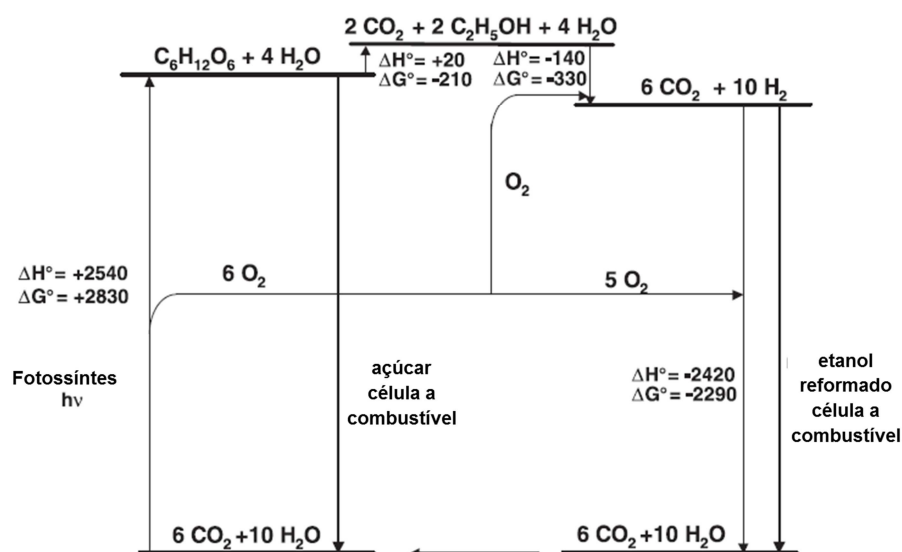
por reforma oxidativa e, finalmente, o  $H_2$  é oxidado a  $H_2O$  na célula a combustível. Como seis moléculas de  $O_2$  são produzidas na fotossíntese e 1 mol de  $O_2$  é consumido na reforma autotérmica, então 5 mols de  $O_2$  ficam disponíveis para oxidar  $H_2$  a  $H_2O$  na célula a combustível. Em resumo,  $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH \rightarrow 10H_2 \rightarrow 20e^-$



**Figura 2-8.** Conversão do etanol *versus* razão molar  $O_2/C_2H_5OH$ . FONTE: Cavallaro *et al.* (2003).



**Figura 2-9.** Variação de entalpia em função da razão atômica  $O/C$ , em  $Rh/Al_2O_3$ . FONTE: Cavallaro *et al.* (2003).



**Figura 2-10.** Diagrama de energia indicando a entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) em kJ/mol para as reações do ciclo de energia renovável operando entre CO<sub>2</sub> e a biomassa. FONTE: Deluga *et al.* (2004).

## 2.6 Teste de Reforma Autotérmica com Dois Catalisadores Combinados

Casanovas, *et al.*, 2008 fez uso de dois leitos de catalisadores distintos alimentado separadamente em um único microreator. Um dos leitos possuía CuMnO<sub>x</sub> como catalisador e foi alimentado por etanol, água e oxigênio; o outro leito possuía como catalisador Co/ZnO e foi alimentado apenas com etanol e água. O intuito foi que uma reação fornecesse calor para a outra, sem influenciar o estado de oxidação do catalisador no lado em que ocorreu apenas a reação de reforma com vapor d'água. O que se pode concluir, foi que o microreator operou de forma autotérmica e que a razão entre as seletividades de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> permaneceu próxima de 3 na faixa de temperatura de 200 a 500 °C.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desse trabalho foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá – UEM.

#### 3.1 Materiais

Nesse trabalho foi avaliado o desempenho de dois catalisadores na produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol com vapor d'água ou oxidativa. Os suportes empregados na produção desses catalisadores foram  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O primeiro de marca Vetec, foi utilizado em sua forma comercial e o segundo foi obtido por meio da calcinação do ácido nióbio cedido pela empresa CBMM.

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

Para os testes catalíticos, utilizou-se álcool etílico P. A. da marca Anidrol, com pureza de 99,5%; ar sintético (80%  $\text{N}_2$  e 20%  $\text{O}_2$  v/v) com pureza de 99,997% e  $\text{N}_2$  com pureza de 99,996 % fornecidos pela White Martins. Como gás padrão para as cromatografias foi utilizada uma mistura fornecida pela Linde com as seguintes proporções volumétricas: 1,95%  $\text{CO}_2$ , 9,85%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 9,85%  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 50,00%  $\text{H}_2$ , 4,94%  $\text{CH}_4$ , 2,08%  $\text{CO}$  e 21,33%  $\text{N}_2$ .

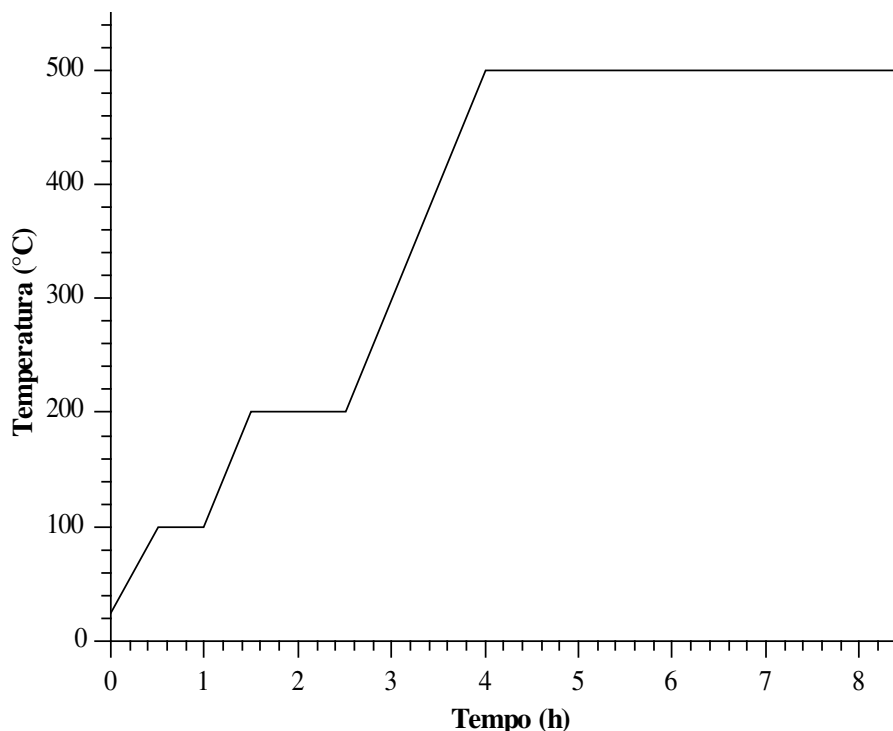
Para a ativação dos catalisadores foram usados o gás  $\text{N}_2$  já citado e o gás  $\text{H}_2$  de pureza 99,995% fornecido pela Linde.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados nesse estudo foram  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{CeO}_2$  com 1%Cu e 5%Ni e  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  com 1%Cu e 5%Ni e 0,1% $\text{Na}_2\text{O}$  (% m/m).

O suporte  $\text{CeO}_2$  foi empregado sem qualquer alteração, enquanto o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi preparado a partir da calcinação do ácido nióbio à pressão e atmosfera ambiente em uma mufla programada de acordo com a Figura 3-1.



**Figura 3-1** Programação da mufla para calcinação e redução dos catalisadores *in situ*.

A síntese desses catalisadores foi efetuada por impregnação úmida. O suporte foi colocado em um balão, e em seguida umedecido com água deionizada. Os nitratos foram dissolvidos em béqueres separados e depois misturados. A solução obtida foi despejada no balão que já continha o suporte umedecido para viabilizar a impregnação simultânea dos nitratos no suporte.

Esse balão foi acoplado a um sistema evaporador rotatório até que a mistura perdesse todo o excesso de água e então transferiu-se o balão para uma estufa a 100°C que lá permaneceu por exatas 24 h.

Após retirar o precursor do balão, foram feitas pastilhas com o mesmo, com um molde e punção feitos de inox em prensa hidráulica a 3 TON/cm<sup>2</sup> por 1 min.

Essas pastilhas foram levadas à mufla e calcinadas a pressão e atmosfera ambiente com a mesma programação de temperatura apresentada na Figura 3-1.

Depois que as pastilhas foram calcinadas, elas foram quebradas com pistilo em um almofariz. O produto dessa maceração foi peneirado e o material com a

granulometria na faixa 0,85-0,35 mm foi utilizado nos testes catalíticos.

Para a produção do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> foram utilizados apenas os nitratos de cobre e de níquel. Para o outro catalisador (Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), além desses, o nitrato de sódio também foi empregado.

### 3.3 Caracterizações dos catalisadores

As caracterizações realizadas foram: Espectrometria de Absorção Atômica, Difração de Raios-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Dessorção à Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (DTP – NH<sub>3</sub>), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Textural com Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>, Análise Termogravimétrica (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Para a realização dessa análise, primeiro as amostras foram digeridas em ácido de acordo com os seguintes passos:

- 1) Em um recipiente de teflon, pesou-se 200 mg de amostra;
- 2) Adicionou-se à amostra 0,5 mL de água régia (HNO<sub>3</sub>:HCl a 1:3) e 3 mL de ácido fluorídrico;
- 3) O recipiente foi aquecido em chapa de aquecimento até o volume do líquido diminuir significativamente;
- 4) Após resfriado adicionou-se 10 mL de água deionizada, 5 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a 4% e 1 mL de HCl concentrado;
- 5) Aqueceu-se a solução novamente na chapa de aquecimento até tornar-se límpida;
- 6) Após o resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL já com um pouco de água deionizada e então o volume foi completado.



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

### **3.3.2 Difração de Raios X (DRX)**

As análises de difração de raios-X dos suportes (antes e após a calcinação), dos precursores e dos catalisadores já calcinados foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. Utilizou-se uma fonte de radiação de emissão de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV e 35 mA) e varredura de  $2\theta$  variando entre 15 e 75° a 0,29°/min. Todos os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software JCPD embutidos no software X'Pert HighScore da Philips.

### **3.3.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

As análises foram feitas com cerca de 0,2 g de catalisador em um reator de quartzo com leito sinterizado, alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de  $\text{H}_2$  e 98,25% de Ar a uma vazão de 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ . O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde a temperatura ambiente até 1000  $^\circ\text{C}$ . Ao longo da análise foram registrados o consumo de hidrogênio, a vazão do gás depois de passar pela amostra e a temperatura.

O equipamento utilizado nessa análise foi construído no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

### **3.3.4 Dessorção à Temperatura Programada de $\text{NH}_3$ (DTP - $\text{NH}_3$ )**

As amostras submetidas a essa caracterização foram os catalisadores calcinados e os suportes na forma em que foram impregnados, ou seja,  $\text{CeO}_2$  sem calcinação e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calcinado a 500  $^\circ\text{C}$ . Na análise foi usada aproximadamente 0,2 g de amostra no equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000.

Antes da análise as amostras foram submetidas a um tratamento com  $N_2$  por uma hora a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  com fluxo de gás de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$  para secagem, remoção ou limpeza de possíveis materiais adsorvidos durante a manipulação dessas amostras.

Em seguida, apenas os catalisadores foram submetidos à redução. Nessa etapa uma mistura gasosa  $H_2/N_2$  (5% vol. de  $H_2$ ) foi alimentada ao reator de quartzo em forma de “U” que continha a amostra, sob uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e então permaneceu nessa temperatura por uma hora.

Depois desses tratamentos, a adsorção de  $NH_3$  foi realizada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min com vazão da mistura  $NH_3/N_2$  (5%vol de  $NH_3$ ) de  $15\text{ cm}^3/\text{min}$ . Em seguida foi realizada a purga no sistema por 2 h com fluxo de  $N_2$  com vazão de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ , ainda a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por fim, houve a termodessorção de  $NH_3$ , ainda sob o mesmo fluxo de  $N_2$  descrito acima, com uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos catalisadores e de seus suportes foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Bruker modelo Vertex 70v. A leitura foi realizada na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) abrangendo o número de onda de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram pastilhadas juntamente com KBr para se obter uma pastilha de 0,5% de amostra.

### 3.3.6 Análise Textural por Isotherma de Adsorção/Dessorção de $N_2$

As amostras analisadas nessa caracterização foram os catalisadores calcinados e os suportes,  $CeO_2$  calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  e não calcinado e  $Nb_2O_5$  calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Antes da análise propriamente dita, as amostras foram submetidas a um fluxo de  $N_2$  a  $300^\circ\text{C}$  *in situ*. Esse pré-tratamento foi realizado com o intuito de

desobstruir a superfície das amostras, obstruções tais que poderiam interferir na obtenção da isoterma de adsorção/dessorção.

Os materiais microporosos tiveram os valores de volume de poro e tamanho de poro calculados pelo método Dubinin - Astakhov (DA), no caso dos materiais mesoporosos o método utilizado foi o BJH.

### **3.3.7 Análise Termogravimétrica (TG)**

Essas análises foram realizadas com aproximadamente 0,02 g de catalisador sob atmosfera que simula a ambiente (80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub>) com fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C e em porta-amostra de platina. O experimento foi realizado em um equipamento da marca TA-Instruments (USA) alocado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP/UEM.

### **3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias das amostras dos catalisadores foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SS-550) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM.

## **3.4 Testes Catalíticos**

As reações catalíticas foram desenvolvidas em um módulo construído no próprio Departamento de Engenharia Química, alocado no Laboratório de Catálise. Como no início das atividades experimentais desse trabalho o sistema utilizado para realizar essas reações apresentou problema de perda de carga, realizou-se limpeza, mudança da configuração da alimentação de gases ao sistema e o acréscimo de um manômetro em ponto específico no mesmo, além da renovação das resistências do evaporador e da tubulação que fica entre a saída do reator e a entrada do condensador.

### 3.4.1 Descrição do Módulo Reacional

#### Alimentação

Cada gás tem seu ramo de alimentação que se encontra em determinado ponto e então segue passando por uma válvula de retenção e por fim chega ao evaporador. A alimentação dos gases  $N_2$  e ar sintético é regulada por um controlador de fluxo de massa da marca MKS e modelo 1179A53CS1BV-S, mas a alimentação do gás  $H_2$  (utilizado na ativação do catalisador) é controlada apenas por uma válvula reguladora manual.

A mistura líquida de água e etanol é conduzida por uma bomba até a válvula reguladora que dá acesso ao sistema reacional, passando por mangueiras e um rotômetro. Ao chegar à tubulação ela segue até o evaporador e no trajeto passa por uma válvula de retenção.

#### Evaporador

O evaporador é constituído por dois tubos, um em espiral que vaporiza a mistura líquida e possui um poço para o termopar e o outro em formato semelhante a uma onda quadrada no qual passam os gases para aquecerem como mostra a Figura 3-2.



**Figura 3-2.** Imagem do evaporador do sistema reacional, na ausência das resistências e do isolamento.

O evaporador é envolto por uma resistência de aproximadamente  $23 \Omega$ , que foi revestida por um isolante de cerâmica em forma de “missangas”. Esse

conjunto de evaporador e resistências isoladas é revestido por lã de rocha, fita de isolamento e folha de alumínio.

### Forno

O forno é o lugar em que o reator fica localizado, ele é bipartido aquece o reator por duas resistências cerâmicas de radiação infravermelha e é isolado por lã de rocha.

### Reator

Tubo de aço inoxidável com volume interno de 27 cm<sup>3</sup> (15,4 x 1,5 cm) e um único poço de termopar (Figura 3-3). Para separar o material inerte (vidro) do catalisador, em seu interior, o reator contém duas peneiras de aço inoxidável.



**Figura 3-3.** Reator.

### Trajeto reator-condensador

Esse trajeto consiste em um tubo com uma válvula de retenção e um poço para termopar, envolto com uma resistência também isolada por missangas de cerâmica. Esse trajeto é envolto por lã de rocha e fita de isolamento.

### Condensador – Separador

O condensador possui uma serpentina em seu interior e é resfriado pela água do banho que permanece a 7°C. Depois do condensador há um separador, também resfriado pela água do banho, em que os reagentes e produtos líquidos são depositados e coletados. Os gases saem por duas válvulas reguladoras e então passam por um fluxímetro de bolhas, onde é feita a medida de vazão. Para que seja feita a análise cromatográfica, fecha-se uma das válvulas e o gás segue para o cromatógrafo.

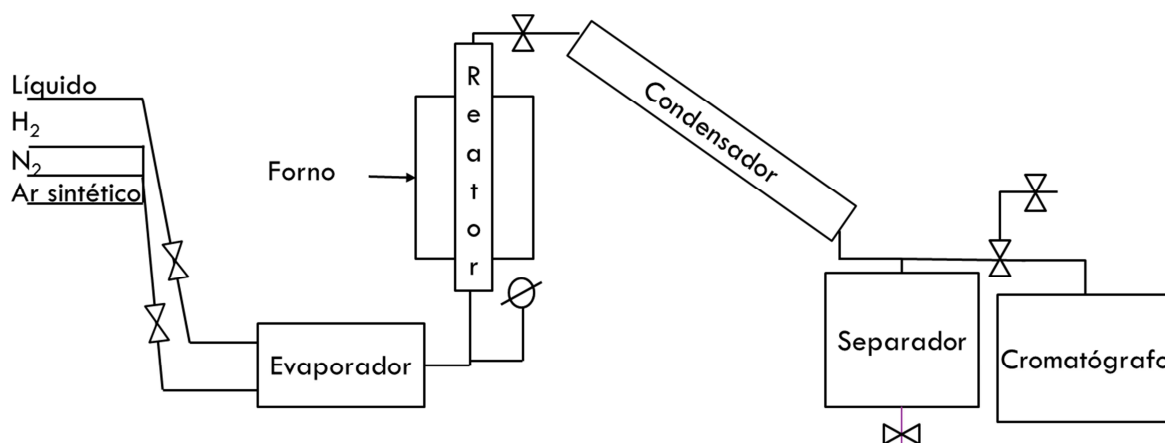
### Cromatógrafos

Os gases de saída foram analisados por um cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan conectado em linha ao sistema condensador e equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N.

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

### Fluxograma do módulo reacional

Todos os componentes do módulo, aqui citados, estão dispostos de acordo com o fluxograma da Figura 3-4.



**Figura 3-4.** Fluxograma do Módulo Reacional.

### **3.4.2 Reações**

Para todas as reações o reator foi preenchido com 1,5 g de catalisador e vidro triturado na mesma granulometria do catalisador. O vidro utilizado nunca apresentou sinterização nas temperaturas utilizadas nos ensaios.

Foram realizadas reações com alimentação de apenas água e etanol, com esses reagentes mais o inerte ( $N_2$ ) e reações oxidativas. A temperatura e as razões molares dos reagentes em cada reação estão descritas na Tabela 3-1. As reações 5, 12 e 13 da Tabela 3-1 foram repetidas, porém sem ativação prévia. A velocidade espacial horária volumétrica variou de acordo com a Tabela 3-2.

Objetivou-se realizar 8 h de reação em cada teste catalítico. Antes dos testes, os catalisadores foram ativados *in situ* com a programação descrita na Figura 3-1, sob um fluxo de N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (40 % em volume H<sub>2</sub>), a uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min.

**Tabela 3-1.** Tabela com reações realizadas.

Nº	Catalisadores	Temperatura	Razão		Razão
		T (°C)	H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	N <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
1	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400	10	0,000	0,000
2	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	10	0,000	0,000
3	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	10	0,000	0,000
4	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	03	0,000	0,000
5	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	10	2,500	0,000
6	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	10	5,000	0,000
7	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	10	2,250	0,250
8	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	450	10	2,000	0,500
9	Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	2,500	0,000
10	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	0,000	0,000
11	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	03	0,000	0,000
12	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	2,500	0,000
13	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	2,000	0,500
14	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	2,250	0,250
15	Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	450	10	2,125	0,375

**Tabela 3-2.** Parâmetros das reações catalíticas.

Temperatura T (°C)	Razão H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Razão N <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Razão O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Velocidade espacial horária volumétrica (dm <sup>3</sup> /h.g <sub>cat</sub> )
400	10	0,000	0,000	57
450	10	0,000	0,000	57
500	10	0,000	0,000	57
450	03	0,000	0,000	43
450	10	2,500	0,000	70
450	10	2,000	0,500	70
450	10	2,250	0,250	70
450	10	2,125	0,375	70

Para a análise e comparação das reações foram feitos cálculos de seletividade de todos os produtos com exceção da água. O cálculo, em base seca, para a seletividade está descrito na Equação (21).

$$Seletividade_i\% = \sum_i \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{total}} \times 100\% \quad (21)$$

Onde:

$\dot{n}$ : vazão molar média do produto

$i$ : componente da mistura

$\dot{n}_{total}$ : vazão molar média dos produtos com exceção da água.

Alguns cálculos de variação de entalpia também foram realizados e esses foram feitos de acordo com as Equações (22), (23) e (24).

$$\Delta H_{723} = \sum_i (x_i \Delta H_{i,723}^0)_{alimentação} - \sum_i (x_i \Delta H_{i,723}^0)_{saída} \quad (22)$$

$$\text{com: } \Delta H_{i,723}^0 = \Delta H_{i,298}^0 + R \int_{298}^{723} \frac{C_{p_i}}{R} dT \quad (23)$$

$$\text{e } C_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (24)$$



Onde:

$\Delta H_{723}$ : variação de entalpia (kJ/mol)

$\Delta H_{i,723}^0$ : entalpia padrão de formação (kJ/mol) a 723 K

$\Delta H_{i,298}^0$ : entalpia padrão de formação (kJ/mol) a 298 K (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST), 2011)

$x$ : fração molar

$i$ : componente da mistura

$C_{p_i}$ : capacidade calorífica para cada componente (kJ/mol.K).

$R$ :  $8,314 \times 10^{-3}$  (kJ/mol.K)

$A, B, C, D$ : coeficientes do  $\frac{C_{p_i}}{R}$  (SMITH *et al.*, 2007).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os dados da análise de absorção atômica se encontram na Tabela 4-1. Como as porcentagens mássicas são pequenas, observa-se que há um erro considerável, mas que é intrínseco ao procedimento experimental, que nessa ordem de grandeza dificilmente se pode eliminar.

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

Catalisador	Elemento	Leitura (%)	Erro (%)
Cu/Ni/Na <sub>2</sub> O/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ni	5,68	-13,60
	Cu	1,15	-15,00
Cu/Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni	5,76	-15,20
	Cu	0,92	8,00

### 4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados da difração de raios-X se encontram nas Figuras 4-1 e 4-2. As Figuras 4-1 (a) a (d) apresentam os difratogramas de óxido de cério da forma comercial, do mesmo calcinado a 550°C, do precursor (suporte impregnado com os nitratos antes da calcinação) e do catalisador empregado nas reações. Nota-se por comparação que, após a calcinação, picos não característicos desaparecem. Provavelmente impurezas que se decompueram pela calcinação.

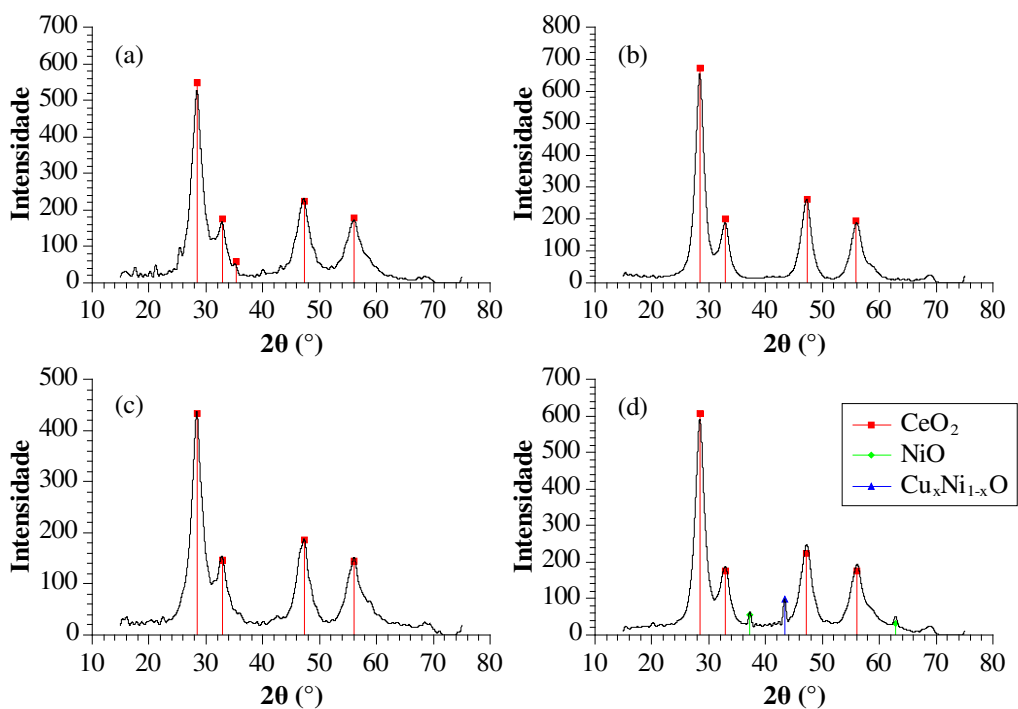
No difratograma da Figura 4-1 (d) encontram-se três novos picos quando comparado com os das Figuras 4-1 (a), (b) e (c). Em  $2\theta = 37,3^\circ$  e  $62,9^\circ$  de acordo com alguns autores (WANG *et al.*, 2009; CANGIANO *et al.*, 2010 e UNGUREANU *et al.*, 2013) visualiza-se cristais de NiO. Em  $2\theta = 43,3^\circ$  há um pico referente ao óxido misto Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O encontrado em outros trabalhos em que também se empregou os metais Cu e Ni suportados em CeO<sub>2</sub> no mesmo valor de  $2\theta$  (RAO *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2014).

A Figura 4-1 (d) não apresentou picos de CuO, o que pode ser explicado pela presença do Cu no óxido misto e/ou por uma boa dispersão do metal no suporte.

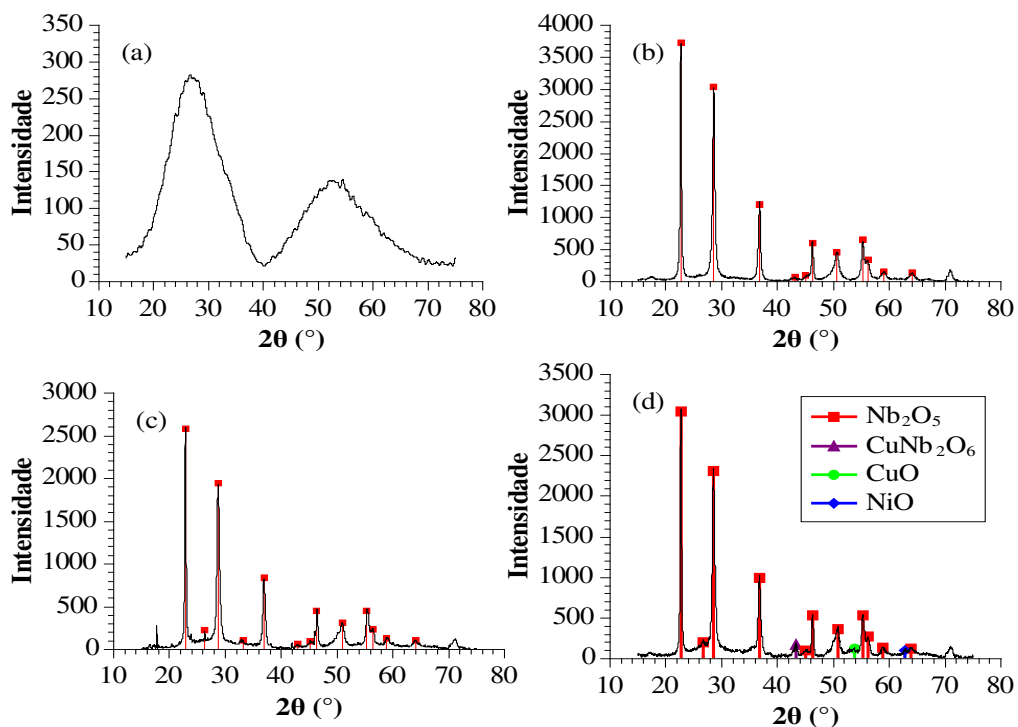
Quanto ao suporte, os difratogramas da Figura 4-1 deixam bem claro que só há presença do óxido de cério na forma CeO<sub>2</sub> e sua estrutura cristalina é cúbica.

A Figura 4-2 (a) apresenta um difratograma com características amorfas, o que se espera do ácido nióbio. A Figura 4-2 (b) já apresenta características de material cristalino, por ser Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A única estrutura cristalina encontrada nessas análises para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é a ortorrômbica. Segundo Graça *et al.* (2013) quando o ácido nióbio é calcinado a 400°C sua estrutura ainda é amorfa, mas quando é calcinado a 600 °C apresenta apenas estrutura ortorrômbica; cristais com estrutura monoclinica começam a aparecer apenas com temperaturas maiores de calcinação. Portanto, pode-se afirmar que a 500°C a estrutura dos cristais já é ortorrômbica, deixando de ser amorfa. Essa informação é importante para justificar a escolha da temperatura de calcinação do ácido nióbio.

A Figura 4-2 (d) apresenta alguns picos não observados nas Figuras 4-2 (a), (b) e (c), pois caracterizam a presença de NiO e CuO,  $2\theta = 62,9^\circ$  e  $53,7^\circ$  (CANGIANO *et al.*, 2010) respectivamente. Pode-se, também, observar a presença de uma interação ente o CuO e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na posição de  $2\theta = 43,3^\circ$ , formando CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, pois a Figura 4-2 (b) demonstra um pico na mesma posição, obviamente característico do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a Figura 4-2 (d) apresenta um pico na mesma posição, porém com intensidade maior. Marochio (1996) obteve mesma interação entre Cu e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, interação essa identificada por espectroscopia de refletância difusa.



**Figura 4-1.** DRX das amostras de (a) CeO<sub>2</sub> antes da calcinação, (b) CeO<sub>2</sub> calcinado, (c) Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> antes da calcinação, (d) Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> calcinado.



**Figura 4-2.** DRX das amostras de (a) ácido níobico, (b) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (c) Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes da calcinação, (d) Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado.

### 4.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4-3 apresenta os perfis de redução do suporte puro,  $\text{CeO}_2$  e do catalisador  $\text{Cu/Ni/CeO}_2$ .

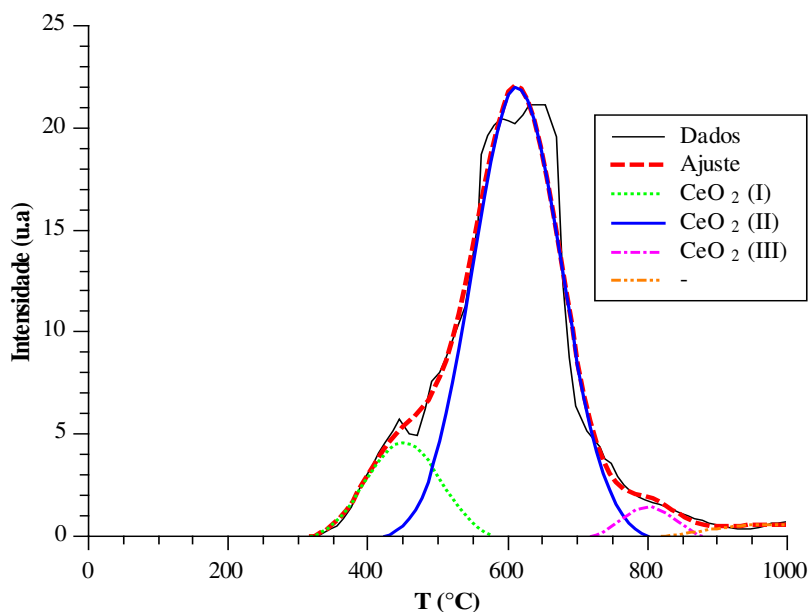
O perfil de RTP do suporte  $\text{CeO}_2$  na Figura 4-3 (a) apresenta quatro picos, três deles, a 450, 610 e 800 °C correspondem às reduções parciais de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Essas temperaturas são superiores às comumente encontradas na literatura. Porém baixa vazão de  $\text{H}_2$  pode fazer com que, por meio de efeitos difusivos e de transferência de massa, os picos se atrasem e apareçam a temperaturas maiores (DÉSAUNAY *et al.*, 2013 e OUYANG *et al.*, 2014).

A Figura 4-3 (b) apresentou um pico de redução para o  $\text{CuO}$  a 287 °C, o mesmo encontrado por Ungureanu *et al.* (2013); Alonso *et al.* (2009) e Marochio (1996). Na mesma Figura 4-3 (b) há um pico de redução de óxido misto  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  em 430 °C - temperatura próxima à demonstrada em Rao *et al.* (2012). A redução do  $\text{NiO}$  exibiu um pico em 515 °C. Esperava-se um pico em no máximo 400 °C, porém, é possível que os cristais de  $\text{NiO}$  estejam bem dispersos e em interação com o suporte (UNGUREANU *et al.*, 2013 e WU *et al.*, 2014). O outro pico de  $\text{NiO}$  a 655 °C tem como possível explicação uma forte interação com o suporte. O  $\text{CeO}_2$  foi parcialmente reduzido a 375, 555 e 700 °C. Nota-se que a redução parcial do  $\text{CeO}_2$  ocorreu a temperaturas mais baixas que as observadas na redução apenas do suporte, mas esse comportamento é comum após a impregnação (KASPAR *et al.*, 1999).

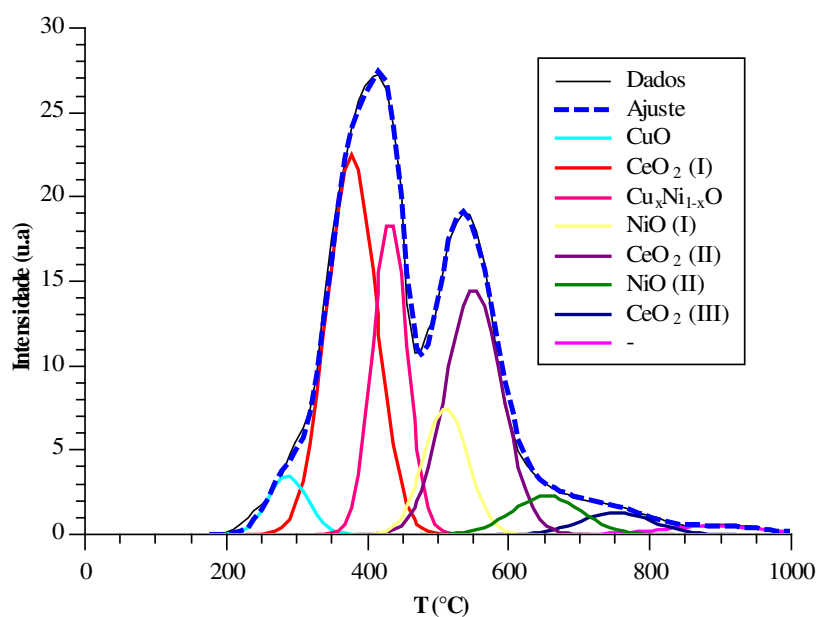
As Figuras 4-3 (a) e (b) apresentaram um pico próximo a 1000°C. Não foram encontrados estudos que apresentam redução do suporte  $\text{CeO}_2$  até essa temperatura, porém esse pico pode representar uma pequena redução de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  a  $\text{Ce}^0$ .

A quantidade de  $\text{H}_2$  consumida em cada pico tanto para o suporte como para o catalisador é apresentada pelas Tabelas 4-2 e 4-3. Alguns trabalhos encontraram maior consumo de  $\text{H}_2$  do que esperado pelo cálculo da quantidade de fase ativa suportada em  $\text{CeO}_2$ . Isso foi atribuído a possível redução de  $\text{CeO}_2$  induzida pela alta dispersão do óxido misto  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , o que pode ter favorecido a redução da superfície do suporte, já que ocorre redução de  $\text{CeO}_2$  na mesma faixa de temperatura do óxido misto (LIN *et al.*, 2010 e WANG e GAO, 2000). Em

comparação à quantidade de  $H_2$  consumida no perfil da RTP do suporte a quantidade de  $CeO_2$  reduzida na Figura 4-3 (b) é maior que a esperada para redução apenas de  $CuO$  e  $NiO$ , portanto é possível que a proposta dos autores citados acima seja uma justificativa para essa disparidade de valores. Ou seja, a presença do óxido misto bem disperso no suporte, pode ter favorecido a maior redução do  $CeO_2$ .



(a)



(b)

**Figura 4-3.** RTP (a)  $CeO_2$  e (b) catalisador  $Cu/Ni/CeO_2$ .

**Tabela 4-2.** Dados da RTP do suporte CeO<sub>2</sub>.

Espécies reduzidas	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (mol)	Fração reduzida (mol/mol)	Temperatura (°C)
CeO <sub>2</sub> (I)	2,75 x10 <sup>-05</sup>	1,87 x10 <sup>-02</sup>	450
CeO <sub>2</sub> (II)	1,19 x10 <sup>-04</sup>	8,04 x10 <sup>-02</sup>	610
CeO <sub>2</sub> (III)	3,44 x10 <sup>-06</sup>	2,33 x10 <sup>-03</sup>	800
-	-	-	940

**Tabela 4-3.** Dados da RTP para o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

Espécies reduzidas	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (mol)	Fração reduzida (mol/mol)	Temperatura (°C)
CuO	2,08 x10 <sup>-05</sup>	0,82	287
Cu <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> O	9,63 x10 <sup>-05</sup>	0,85	433
NiO (I)	4,98 x10 <sup>-05</sup>	0,29	510
NiO (II)	1,34 x10 <sup>-05</sup>	0,08	655
CeO <sub>2</sub> (I)	8,31 x10 <sup>-05</sup>	0,09	377
CeO <sub>2</sub> (II)	6,09 x10 <sup>-05</sup>	0,06	550
CeO <sub>2</sub> (III)	1,18 x10 <sup>-05</sup>	0,01	754
-	7,05 x10 <sup>-06</sup>	-	900

A análise de RTP de Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 4-4) apresenta redução de CuO a 292 °C (ALONSO *et al.*, 2009), dois picos de redução de NiO, 471 e 697 °C (UNGUREANU *et al.*, 2013 e WU *et al.*, 2014) e um pico de redução a 918°C de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a NbO<sub>2</sub> (ALONSO *et al.*, 2009). Os dois picos de redução de NiO ocorrem possivelmente pela presença de cristais de NiO mais dispersos, o que explica o pico a 471°C, e pelos cristais de NiO com forte interação com o suporte, o que justifica o pico a 650°C (UNGUREANU *et al.*, 2013).

A Figura 4-4 ainda apresenta um pico a 368°C, que segundo Marochio (1996) representa uma provável interação entre o CuO e o suporte, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Essa interação confirma o que foi dito na Figura 4-2 a respeito da posição 2θ=43,3° no difratograma de raios X deste catalisador.

A Tabela 4-4 apresenta o consumo de H<sub>2</sub> para cada faixa de redução, a fração dos óxidos reduzidos e a temperatura em que a redução é máxima para cada pico.

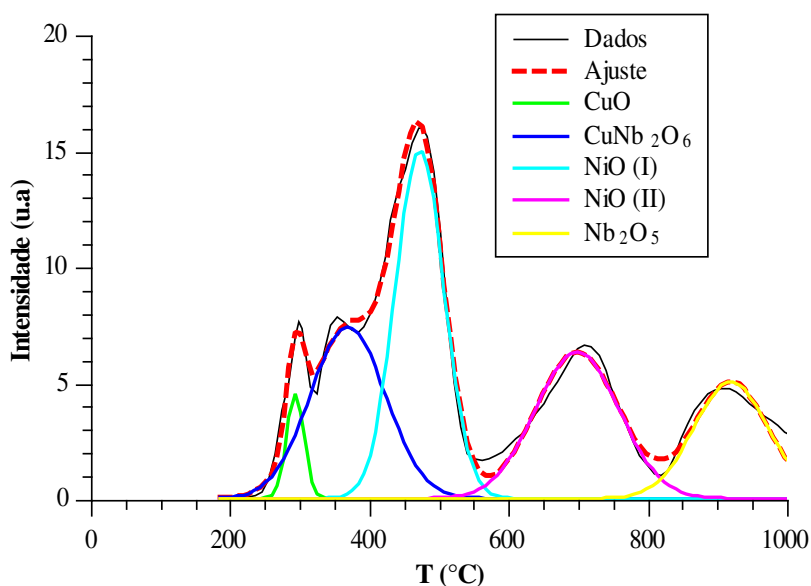


Figura 4-4. RTP do catalisador Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabela 4-4. Dados da RTP para o catalisador Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Espécies reduzidas	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (mol)	Fração reduzida (mol/mol)	Temperatura (°C)
CuO	1,15x10 <sup>-05</sup>	0,36	292
CuNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6,85 x10 <sup>-05</sup>	-	368
NiO (I)	1,00 x10 <sup>-05</sup>	0,52	471
NiO (II)	6,48 x10 <sup>-05</sup>	0,34	697
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,69 x10 <sup>-05</sup>	0,081	918

#### 4.4 Dessorção de NH<sub>3</sub> à Temperatura Programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

A Tabela 4-5 apresenta a quantidade de NH<sub>3</sub> dessorvida durante a análise para os dois catalisadores e seus respectivos suportes, o que se pode inferir é que CeO<sub>2</sub> é, relativamente, muito ácido. A acidez do CeO<sub>2</sub> foi objeto de estudo de alguns trabalhos que afirmaram haver dois tipos de sítios ácidos de Lewis (SAWABE *et al.*, 2014 e ZAKI *et al.*, 1989). Impregnação dos metais e o tratamento térmico fez com que a acidez caísse em aproximadamente 20 %.

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se apresentou menos ácido. A quantidade de NH<sub>3</sub> dessorvida foi 0,053 mmol/g<sub>cat.</sub>, valor que difere dos encontrados na literatura (ALONSO *et al.*, 2009 e VÉDRINE *et al.*, 1996), porém Vérdrine *et al.* (1996) afirmam que a acidez é



extremamente influenciada pela calcinação do material. Logo, apesar de a temperatura de calcinação encontrada em outros trabalhos ser igual a 500°C, como nesse trabalho, é possível que o tempo de calcinação também interfira nessa característica. Todas as calcinações realizadas nesse trabalho seguiram o programa de temperatura da Figura 4-1.

No caso do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a impregnação fez com que a acidez diminuísse drasticamente, o que pode ser explicado pela presença do dopante Na<sub>2</sub>O. Por fim, a quantidade de amônia desorvida do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> é 10 vezes maior que a quantidade desorvida pelo catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

É importante lembrar que os sítios ácidos podem ser acompanhados por sítios básicos conjugados, assim as reações realizadas na presença de catalisadores com esses sítios conjugados dependerão muito da força ácida e básica dos mesmos.

**Tabela 4-5.** Dados da análise de DTP - NH<sub>3</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>NH<sub>3</sub> desorvida (mmol/g<sub>cat.</sub>)</b>	<b>Temperatura dos picos (°C)</b>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0,085	233-452
<b>Cu/Ni/CeO<sub>2</sub></b>	0,065	264-375-559
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,053	210-597
<b>Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,006	269

As Figuras 4-5 e 4-6 apresentam a intensidade dos picos da análise de DTP em função da temperatura para os catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e seus respectivos suportes.

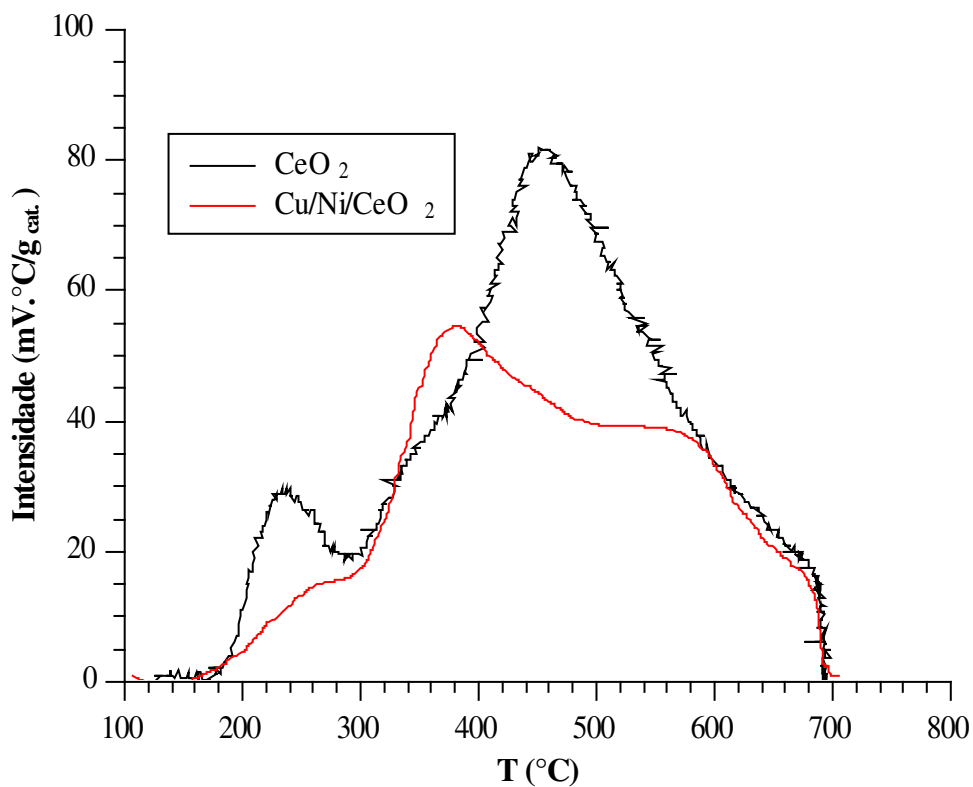


Figura 4-5. DTP - NH<sub>3</sub> de CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

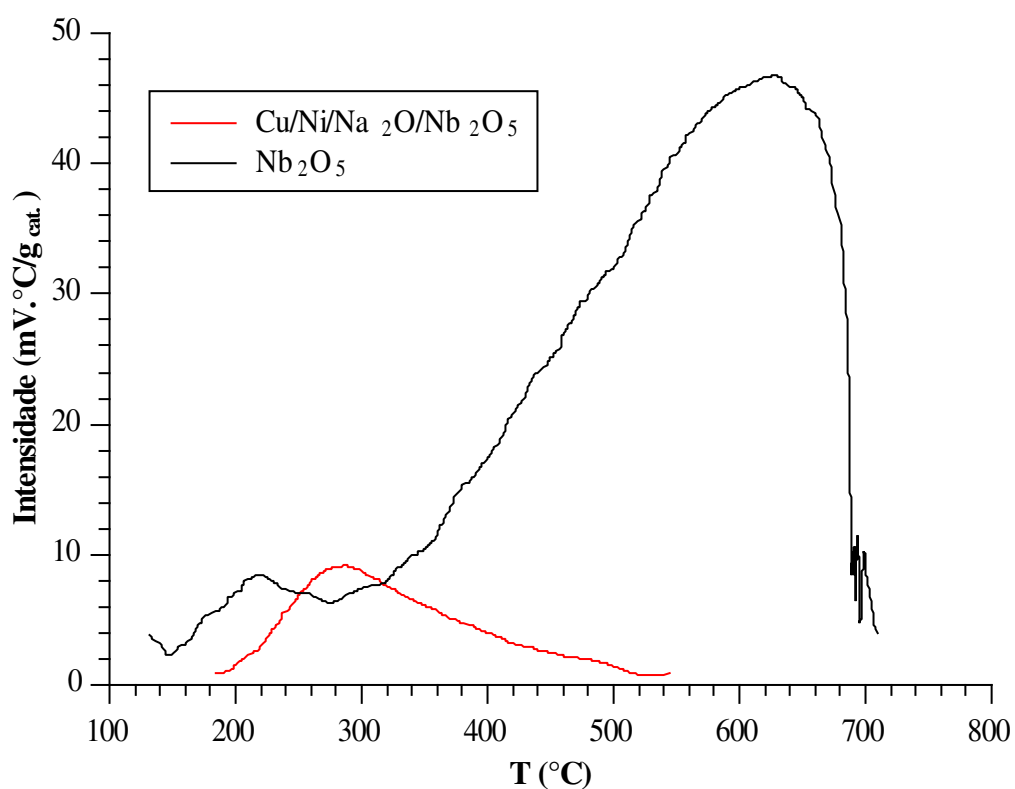


Figura 4-6. DTP - NH<sub>3</sub> de Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4.5 Análise Textural

Os resultados da análise textural, extraídos das isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores, apresentados na Tabela 4-6, estão de acordo com a literatura (KUGAI *et al.*, 2006, DURGASRI *et al.*, 2014, ALONSO *et al.*, 2009 e VÉDRINE *et al.*, 1996).

O suporte CeO<sub>2</sub> sem passar pela etapa de calcinação apresentou área BET muito superior à do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>, isso devido à calcinação. Pois o mesmo suporte calcinado a 550°C, mesma temperatura de calcinação do catalisador, exibiu área BET praticamente igual à do catalisador.

A Tabela 4-6 também mostra que o suporte antes da calcinação é microporoso, mas com calcinação se torna mesoporoso. Portanto, a impregnação não deve ter alterado as características texturais do suporte, pois, como mostra a Tabela 4-6, os dados do suporte calcinado e do catalisador são praticamente iguais.

A análise textural para o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentada na Tabela 4-6 demonstra que a impregnação diminui a área BET. Provavelmente os óxidos NiO, CuO e Na<sub>2</sub>O ocuparam parte dos poros do suporte, pois além de a área do catalisador ser menor que a do suporte, o volume de poros também decresceu.

Apesar de terem ocorrido variações entre o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ambos permaneceram como material microporoso.

**Tabela 4-6.** Análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>.

	Área Superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio médio dos poros (Å)
<b>CeO<sub>2</sub> (sem calcinação)</b>	103,9	6,2x10 <sup>-2</sup>	8,6
<b>CeO<sub>2</sub> (calcinado a 550°C)</b>	47,7	4,4x10 <sup>-2</sup>	24,6
<b>Cu/Ni/ CeO<sub>2</sub></b>	48,4	4,0x10 <sup>-2</sup>	23,7
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	30,0	2,0 x10 <sup>-2</sup>	9,8
<b>Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	21,1	1,5x10 <sup>-2</sup>	9,9

#### 4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 4-7 e 4-8 apresentam o perfil de análise FTIR do  $\text{CeO}_2$  e do catalisador  $\text{Cu/Ni/CeO}_2$  respectivamente. As duas análises apontam um pico de OH em torno de  $3410\text{ cm}^{-1}$ , de água em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  e estiramento da ligação Ce - O abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Esses valores estão de acordo com os apresentados na literatura (LIU *et al.*, 2014 e MARIN *et al.*, 2006). Não há evidências de picos de interação extras representativos de interação metal-suporte. Com a impregnação de cobre e níquel observa-se uma redução nas intensidades dos picos de OH e de  $\text{H}_2\text{O}$ , caracterizando a redução de acidez.

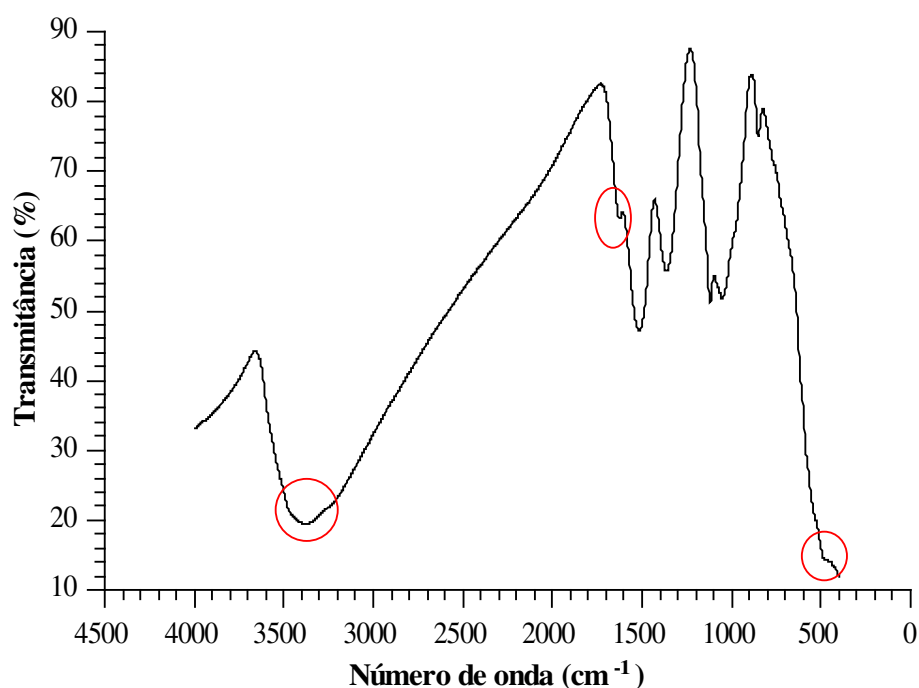
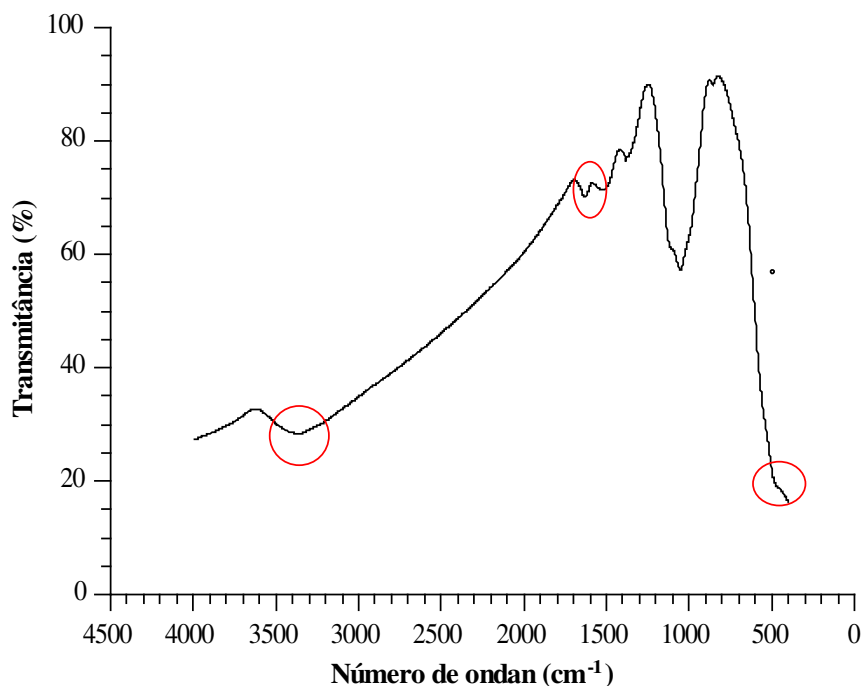
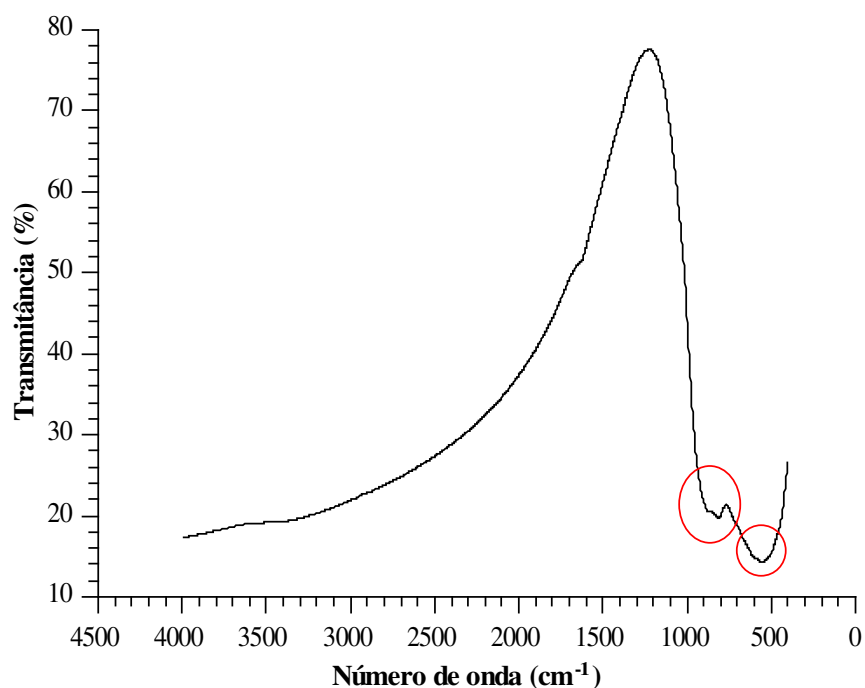


Figura 4-7. FTIR do  $\text{CeO}_2$  sem calcinar.

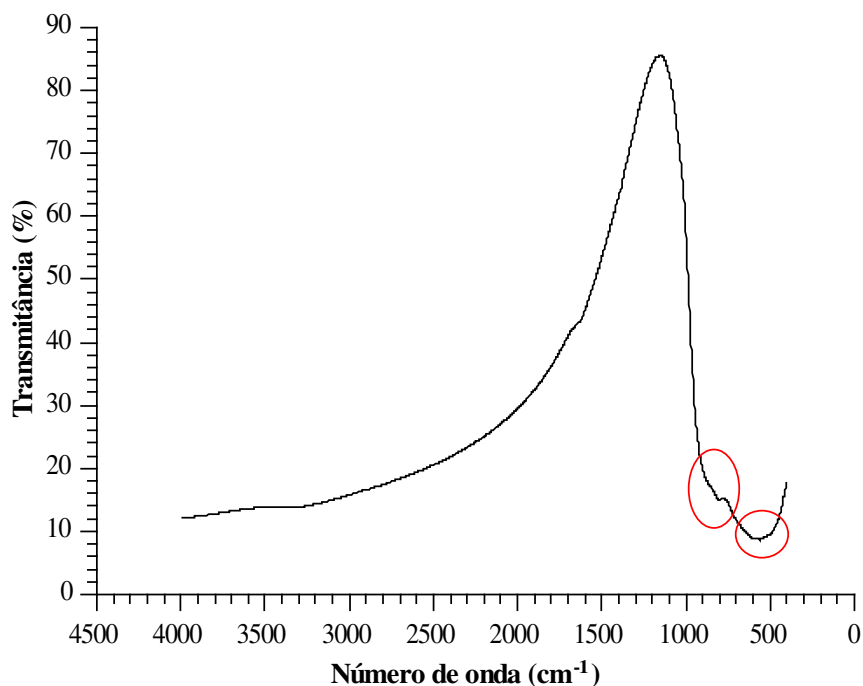


**Figura 4-8.** FTIR do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

As Figuras 4-9 e 4-10 apresentam os perfis de análise FTIR do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado e do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> respectivamente. As duas análises apontam picos a 800 e 550 cm<sup>-1</sup>, que são característicos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura cristalina (GRAÇA *et al.*, 2013).



**Figura 4-9.** FTIR do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado.



**Figura 4-10.** FTIR do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4.7 Análise Termogravimétrica (ATG)

As Figuras 4-11 e 4-12 são das análises termogravimétricas dos precursores dos catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Essa análise confirmou a melhor temperatura para calcinação do precursor do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> a 550 °C. A temperatura de calcinação do precursor do Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não foi decidida apenas pela análise termogravimétrica, mas também pela estrutura cristalina do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estudada na análise do DRX.

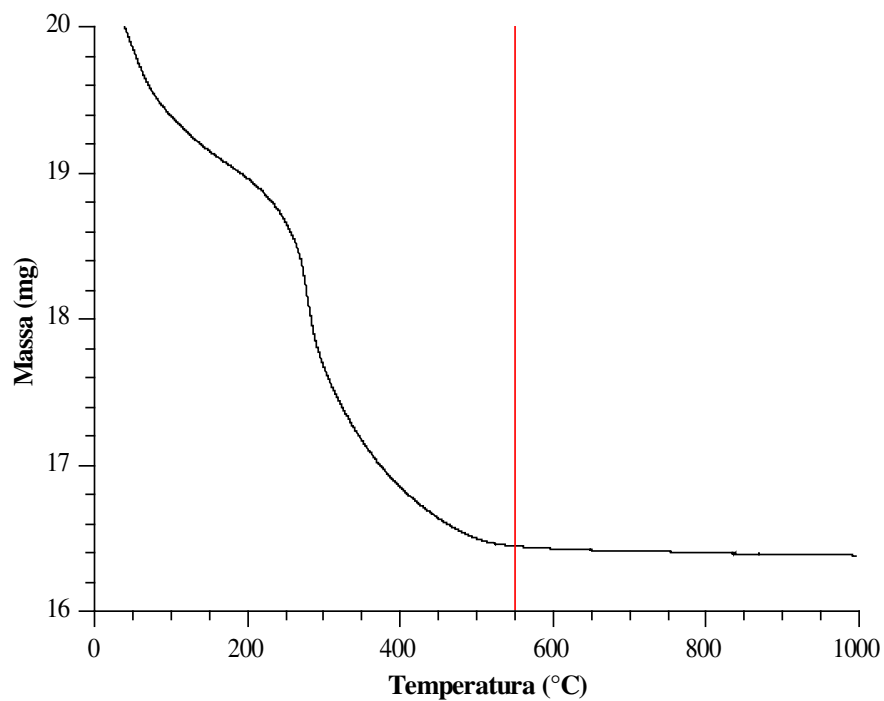


Figura 4-11. TG do precursor do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

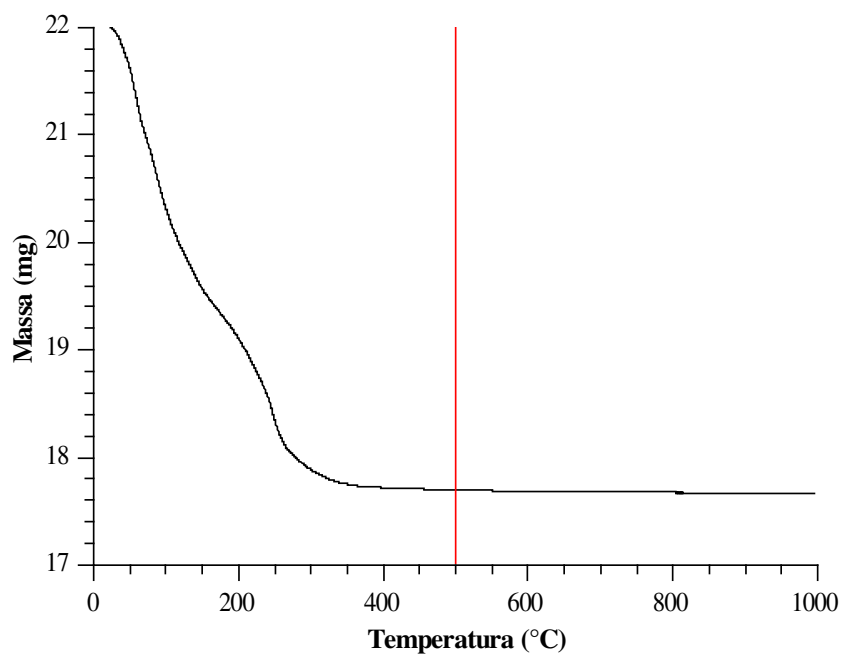


Figura 4-12. TG do precursor do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

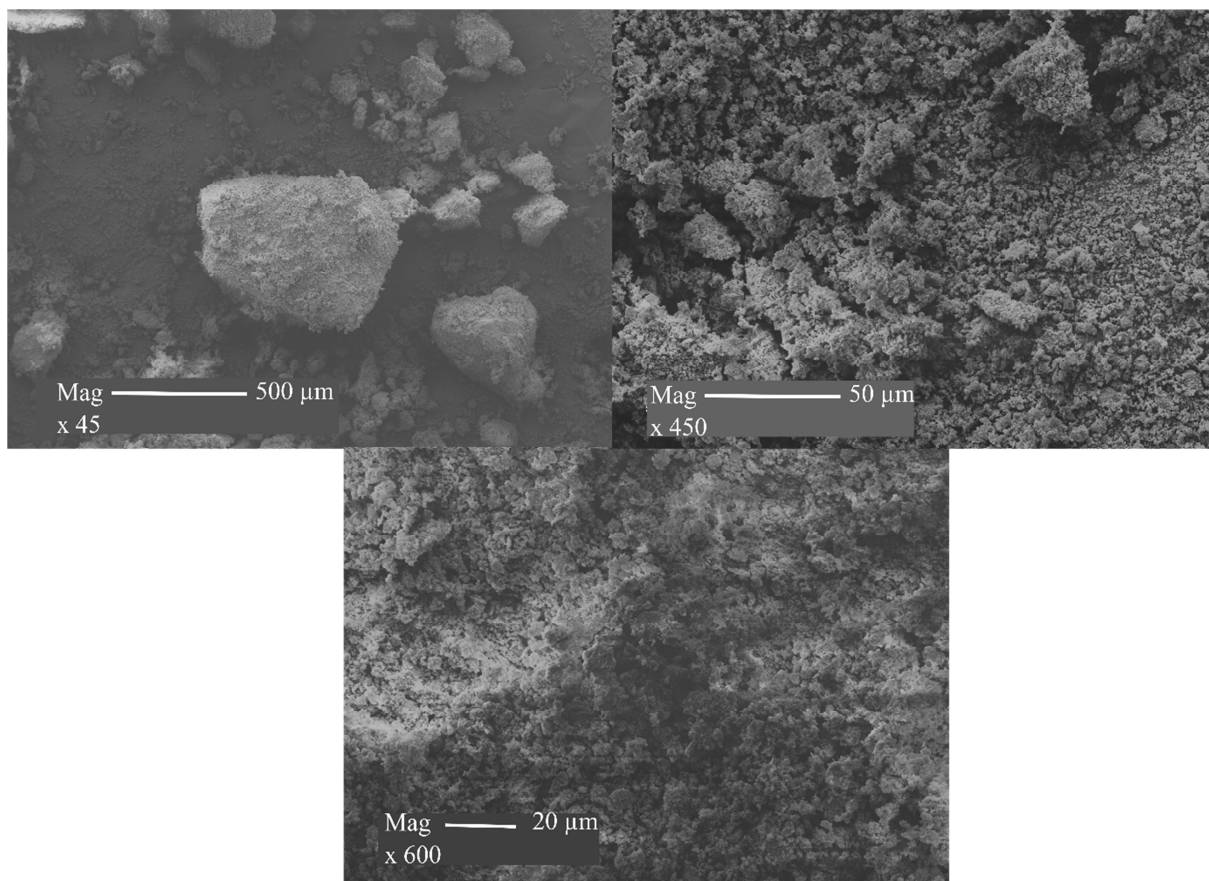
As Figuras 4-13 e 4-14 apresentam a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. Ao comparar as imagens de ampliações 1 cm:50 μm e 1 cm:20 μm de ambos os catalisadores, pode-se verificar que o catalisador de Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> está mais disperso e possui *clusters* de tamanhos menores.

Muito provavelmente, o fato de as partículas do catalisador suportado em céria terem se mostrado mais dispersas deve-se às suas características texturais. O suporte antes da calcinação possui muitos poros, o que pode ter favorecido maior dispersão dos nitratos no momento da impregnação. Mesmo depois da calcinação, esse catalisador apresentou maior volume de poros, outro motivo para ter suas partículas mais dispersas.

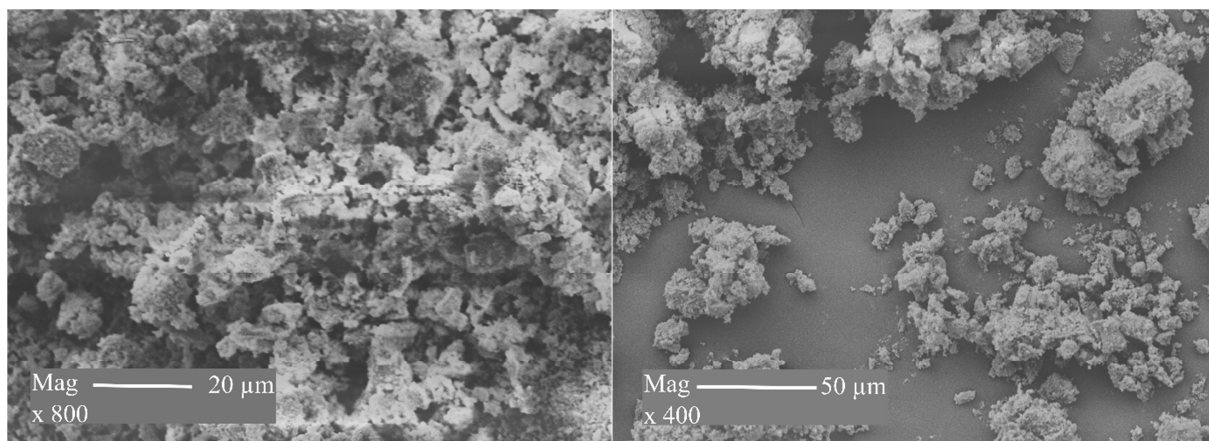
Outra característica dessa análise, que pode ser estudada e comparada entre os catalisadores, é a uniformidade. Os catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demonstraram que suas partículas não estão distribuídas uniformemente, ao contrário do outro catalisador, que na imagem de ampliação 1 cm:20 μm demonstrou ter distribuição de partículas bem uniforme.

Provavelmente, essa característica de alta dispersão do catalisador de CeO<sub>2</sub> esteja ligada às temperaturas de redução do NiO, pois essas apresentaram valores acima do esperado. Ou seja, maior dispersão das partículas de NiO e conseqüentemente a interação delas com o suporte pode dificultar a redução do óxido, levando a um aumento da temperatura de redução.





**Figura 4-13.** MEV do catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.μ



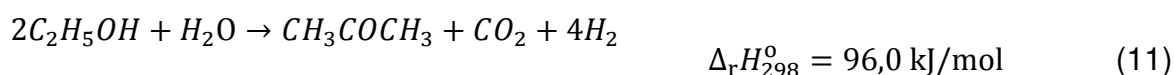
**Figura 4-14.** MEV do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 4.9 Testes Catalíticos

### 4.9.1 Testes com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>

Na Figura 4-15 encontram-se os resultados dos testes catalíticos realizados a 450°C com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 3 e 10. Essas reações não apresentaram alta conversão, porém há uma grande seletividade de H<sub>2</sub>.

Uma característica importante nessas reações é a razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, pois difere da esperada para uma reação de reforma do etanol, que deveria ser 3, de acordo com a Equação (17). Isso pode ser explicado pela presença da acetona, cuja produção é apresentada na Equação (11):

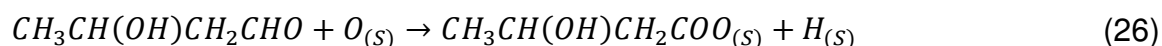


Trabalhos anteriores atribuem a formação da acetona apenas ao suporte CeO<sub>2</sub>, devido à sua capacidade de ceder e ganhar O<sub>(s)</sub> (LIN *et al.*, 2009 e NISHIGUCHI *et al.*, 2005). Nishiguchi *et al.* (2005) ainda sugerem um mecanismo para essa reação:

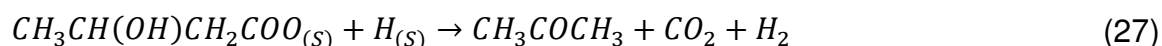
Condensação aldólica do acetaldeído:



Reação do aldol com o O<sub>(s)</sub> da estrutura do catalisador, produzindo um intermediário superficial:



Desidrogenação e descarbonilação do intermediário:



Os autores ainda afirmam que o O<sub>(s)</sub> deve ser continuamente reposto e isso acontece mediante a decomposição da água pelo próprio CeO<sub>2</sub>.



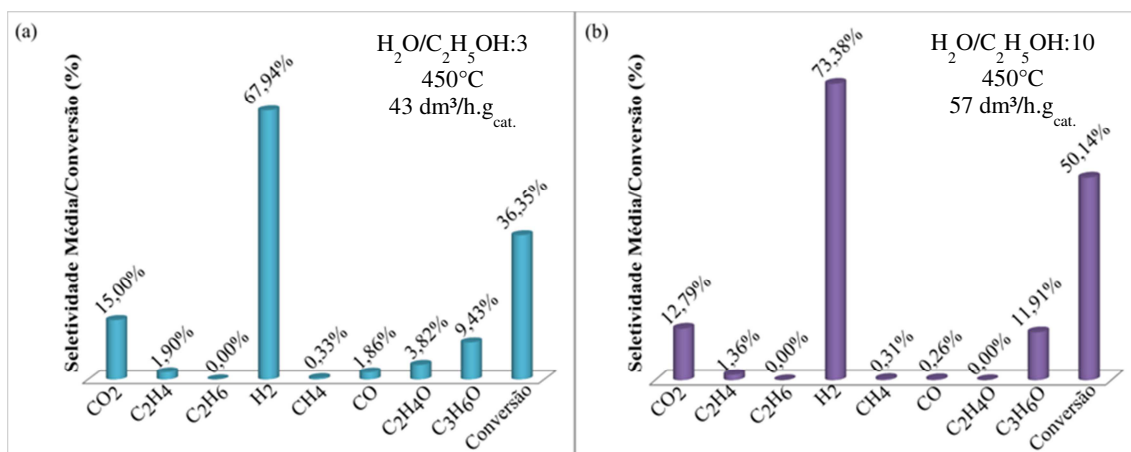
Assim, a soma da Equação (9) (produção de acetaldeído) às Equações (25) a (28), fornecerá a Equação (11), ou seja, a reação global de formação de acetona.

Iglesia *et al.* (1997) afirmam que a produção de acetona ocorre pela presença de sítios ácidos e básicos conjugados. Assim a acidez encontrada para esse catalisador na análise de TPD de  $\text{NH}_3$  e as análises de FTIR que provaram a presença do grupo funcional OH na superfície do catalisador justificam o aparecimento da acetona.

A acetona foi detectada pela separação cromatográfica, porém, para que fosse possível afirmar com certeza a presença da acetona na mistura de componentes oriunda da saída do sistema reacional, foi realizada uma análise de RMN desta mistura. A amostra escolhida para essa análise corresponde à terceira hora de reação do teste realizado sob atmosfera oxidativa com razão molar  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:0,25$ . Os espectros de RMN e uma abordagem sobre sua interpretação encontram-se no Apêndice I.

De volta à Figura 4-15, pode-se inferir que a maior quantidade de água favoreceu a reação de formação de acetona, dessa forma uma maior conversão de acetaldeído a acetona e conseqüentemente maior razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Quando a quantidade de água é menor há mais decomposição do acetaldeído (Equação 9).

Apesar de ter ocorrido decomposição do acetaldeído (Equação 9), esta foi em pequena quantidade, assim fica plausível afirmar que o suporte teve maior peso sobre as reações que a própria fase ativa. Esse comportamento pode ser devido à baixa quantidade de Ni na superfície e/ou à formação do óxido misto  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , que atrapalhou o processo de decomposição do acetaldeído.



**Figura 4-15.** Distribuição de produtos para reação com Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

A distribuição de produtos das reações realizadas na presença de atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e/ou O<sub>2</sub> é mostrada na Figura 4-16 (a). Nessa figura encontra-se o resultado do teste catalítico realizado com a mesma vazão molar de alimentação da mistura líquida de água e etanol com razão molar 10, porém com alimentação de N<sub>2</sub>. Percebe-se que não há mudança considerável, apesar da diluição dos reagentes. O aparecimento do acetaldeído em comparação com o teste da Figura 4-15 (b) favoreceu a diminuição da produção de H<sub>2</sub>, pois é exatamente esse intermediário que produz acetona, logo a formação de mais duas moléculas de H<sub>2</sub>.

As Figuras 4-16 (b), (c) e (d) apresentam os testes catalíticos com razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:0,25; 0,38 e 0,5. Em todos esses testes houve consumo total do oxigênio alimentado ao sistema. Nesse estudo pode-se ver maior conversão de etanol, devido à oxidação. Porém a Figura 4-17, que demonstra como a vazão dos produtos varia de acordo com a quantidade de O<sub>2</sub>, mostra que a vazão de H<sub>2</sub> não é aparentemente influenciada pela presença de atmosfera oxidante.

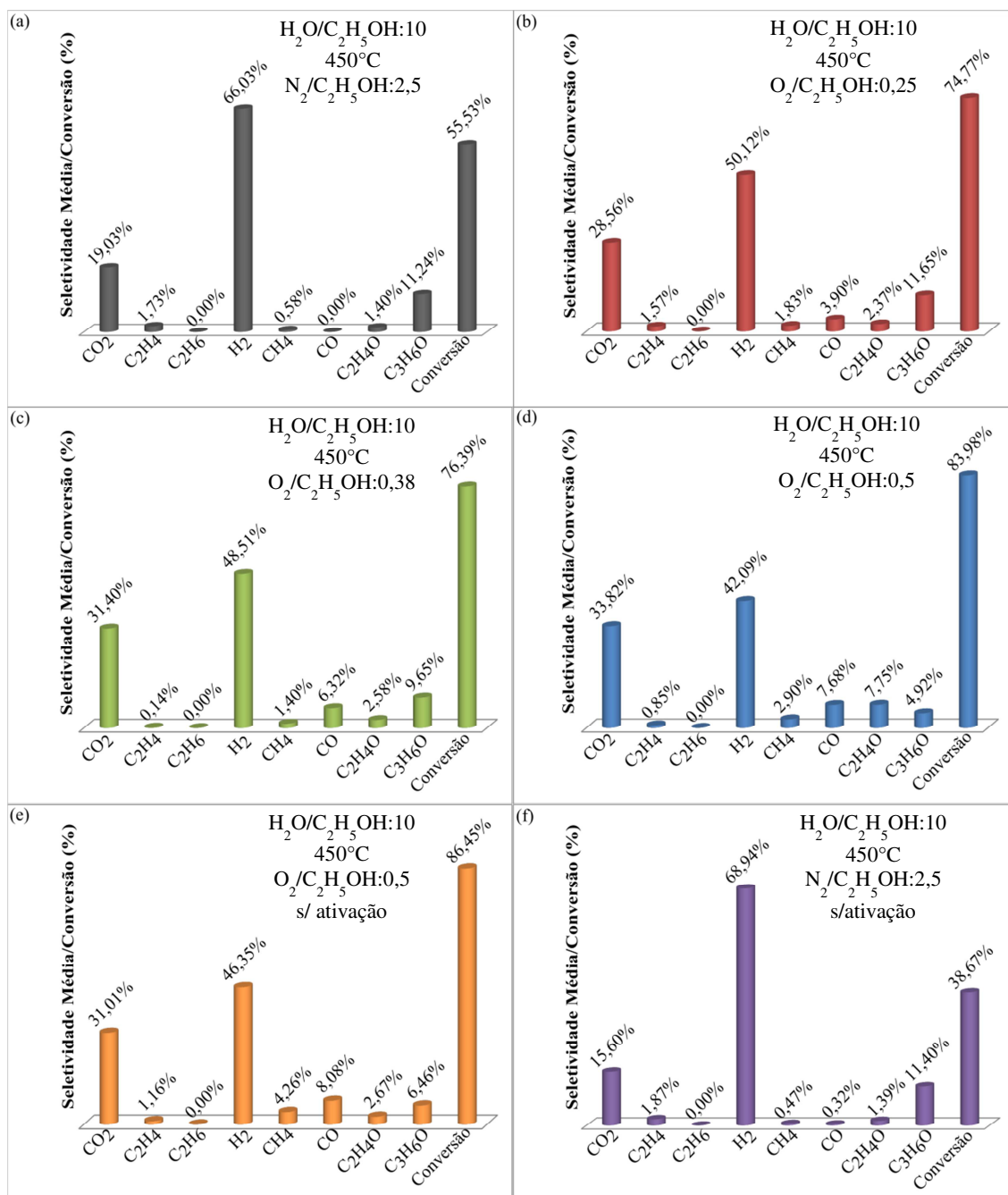
A partir de uma análise na Figura 4-17 fica claro que a presença de O<sub>2</sub> faz diminuir a produção de acetona e dessa forma, aumenta a quantidade de acetaldeído disponível. Isso facilita as reações de decomposição do acetaldeído (10) – que justifica o aumento de metano, deslocamento gás-água (12) e reforma de metano (13); reações tais que levam a Equação de reação global da reforma com vapor do etanol (17) e, portanto, produz H<sub>2</sub>. Outro caminho que produz H<sub>2</sub> é a reação de queima parcial do etanol (18). Essa quantidade de H<sub>2</sub> produzida explica o fato de

a vazão desse produto praticamente não ser alterada pela presença de  $O_2$ , em detrimento da queima do etanol e da diminuição da acetona.

Os testes catalíticos realizados com atmosfera oxidativa foram feitos também com o intuito de diminuir o fornecimento de energia ao sistema, logo a variação de entalpia foi calculada e está apresentada na Figura 4-18. A fração molar  $O_2/C_2H_5OH$  em que o teste catalítico para esse catalisador ocorre de forma autotérmica é próxima de 0,405. Ou seja, nesse ponto, a reação foi auto-consistente energeticamente.

O resultado dos dois testes sem ativação prévia realizados com esse catalisador suportado em  $CeO_2$  encontram-se nas Figuras 4-16 (e) e (f), sendo o primeiro em atmosfera oxidativa e o outro em atmosfera inerte. O teste realizado na presença de oxigênio apresentou menor formação de acetona e maior formação de metano, o que indica que a quebra da ligação C-C presente no acetaldeído foi facilitada.

Como a quebra da ligação C-C presente no acetaldeído parece ter sido facilitada, é possível afirmar que nesse caso, em que não houve ativação prévia, exista maior quantidade de Ni metálico disponível. A análise de DRX (Figura 4-1 (d)) indica a formação de um óxido misto com Cu e Ni e na análise de RTP vê-se a redução desse óxido misto  $Cu_xNi_{1-x}O$ , porém no caso em que não houve a ativação prévia a redução do NiO pelo  $H_2$  produzido pela reação pode ter sido diferente. Com menor quantidade de  $H_2$  e temperatura maior que a de formação máxima da liga metálica (Figura 4-3 (b)), provavelmente maior quantidade do NiO disponível na superfície do catalisador, que teria participação na liga metálica, tenha sido reduzido a Ni metálico.



**Figura 4-16.** Distribuição de produtos para testes catalíticos realizados a 70 dm<sup>3</sup>/h.g<sub>cat</sub>. com Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

A partir da Figura 4-19, que apresenta o desenvolvimento da reação em função do tempo, infere-se que a reação demonstrou comportamento oscilatório, no qual o aumento de H<sub>2</sub> foi acompanhado pelo aumento de CO e da diminuição de acetona e de CO<sub>2</sub>. Tal comportamento possivelmente é explicado pela alternância entre a produção de H<sub>2</sub> pela queima parcial do etanol que reduz o suporte e a produção de acetona que só ocorre com a oxidação do suporte.

A reação sem ativação com atmosfera inerte apresentou baixa conversão, porém o comportamento é semelhante ao da reação com ativação prévia do catalisador. A Figura 4-20 também mostra a distribuição dos produtos em função do tempo, nesse caso a conversão sofre queda acentuada até a segunda hora que depois é suavizada com o tempo, mas a seletividade dos produtos permanece constante em função do tempo a partir da segunda hora. Portanto, os experimentos sem ativação prévia demonstram a capacidade do  $H_2$  gerado pela reação de reduzir os óxidos de cobre e níquel.

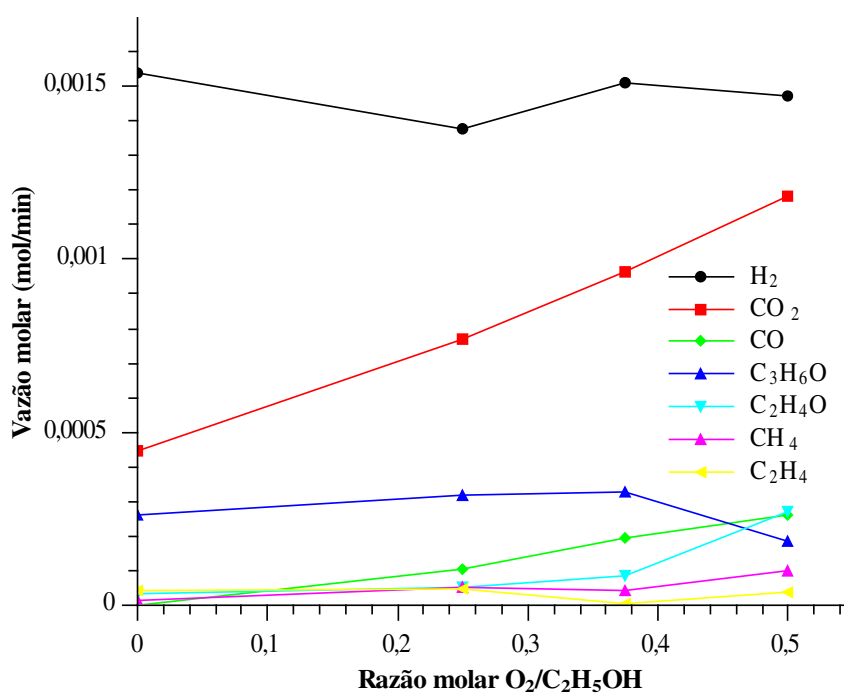
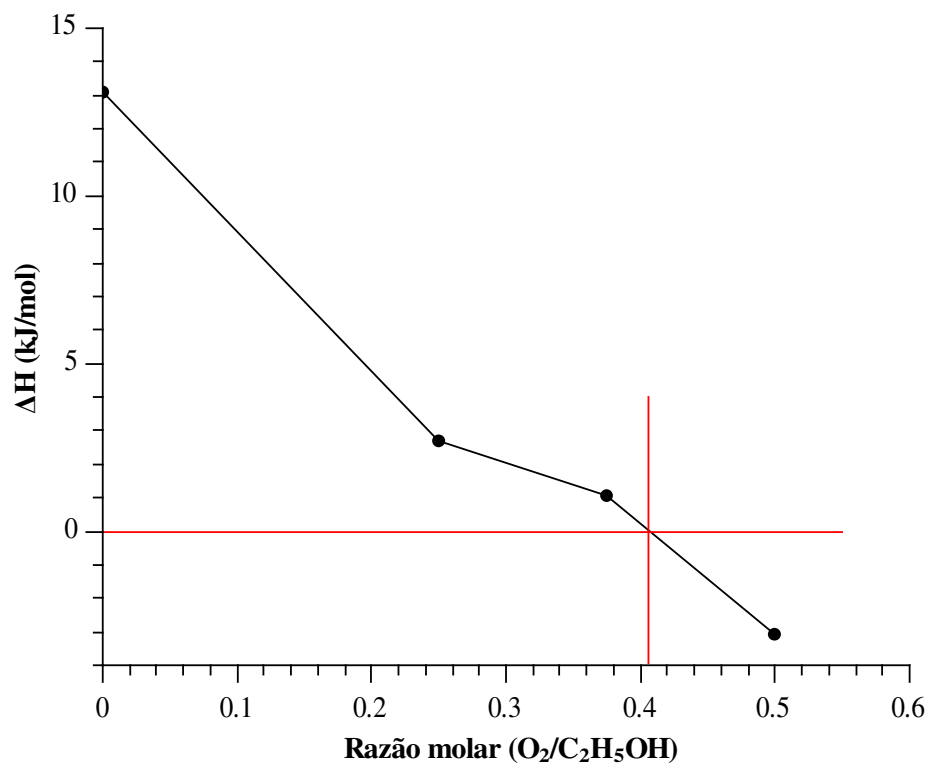
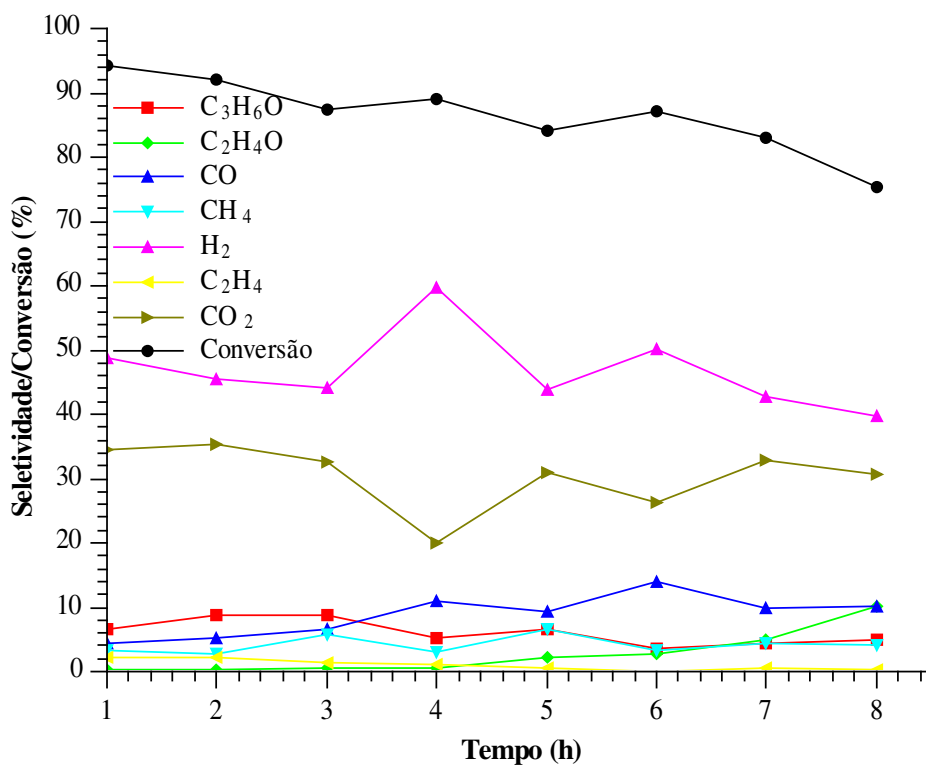


Figura 4-17. Vazão média dos produtos em função da razão molar  $O_2/C_2H_5OH$ .

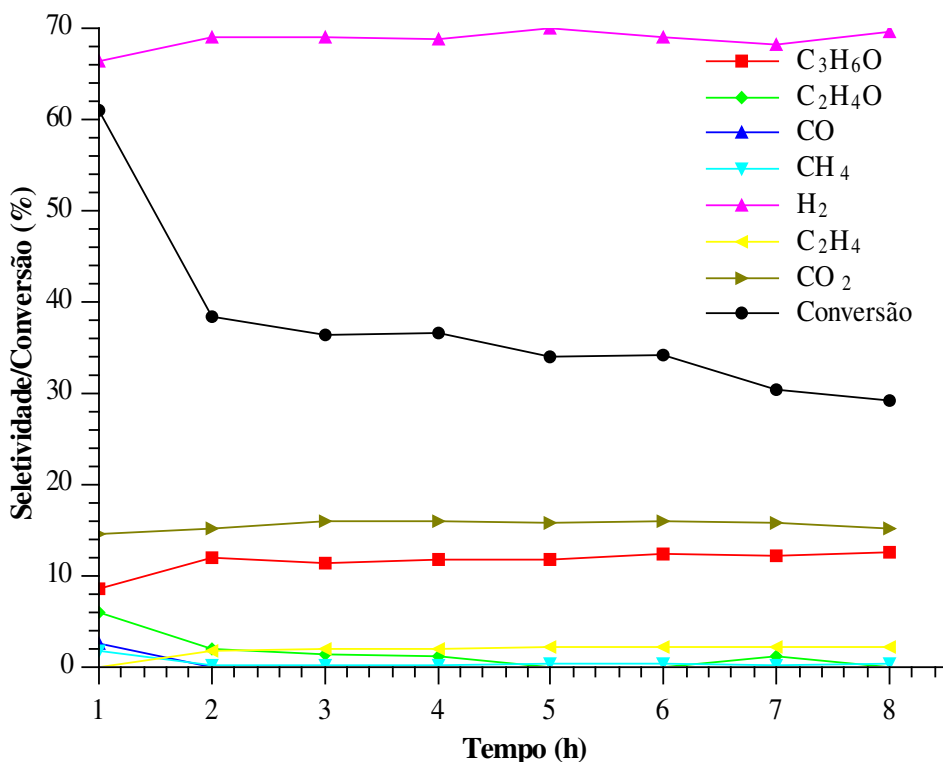


**Figura 4-18.** Variação de entalpia versus razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH para o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.



**Figura 4-19.** Distribuição de produtos versus tempo para reação com Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>. RO, sem ativação prévia e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH :10 e O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:0,5.





**Figura 4-20.** Distribuição de produtos *versus* tempo para reação com Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>. RV, sem ativação prévia e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH :10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5.

#### 4.9.2 Testes com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

As reações realizadas com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram alta instabilidade, devido ao entupimento do sistema com coque e a dificuldade da bomba em vencer a perda de carga causada por essa situação. Portanto as reações com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:3, H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 a 450 e 500 °C não apresentaram balanços de massa coerentes e aceitáveis, por isso a conversão desses testes não deve ser analisada de forma quantitativa, mas qualitativamente esses resultados têm seu valor.

A Figura 4-21 apresenta a distribuição de produtos e a conversão das reações realizadas com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nas Figuras 4-21 (a) e (b), nas quais estão apresentadas as reações de razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:3 e 10 respectivamente, claramente se percebe a influência da água no mecanismo, influência essa notavelmente mais acentuada que a encontrada nas reações com Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

A conversão do etanol na reação com razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$  foi maior, apesar de a velocidade usada ter sido maior. Isso demonstra que a água influencia a reação na superfície desse catalisador diretamente e de modo importante.

Nas Figuras 4-21 (a) e (b) é nítida a mudança de seletividade dos produtos CO e  $\text{CO}_2$ . Essa mudança ocorre pela viabilização da reação de deslocamento gás-água (12), pois o aumento da água favorece o deslocamento da reação para a direita e assim consome CO e produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

Devido ao princípio de Le Chatelier o consumo de CO regido pela Equação (12) favorece o consumo de acetaldeído e maior conversão do etanol, pois o CO é proveniente da reação de decomposição do acetaldeído (Equação 10).

As Figuras 4-21 (b), (c) e (d) são das reações realizadas a 450, 400, e 500 °C respectivamente. Assim percebe-se que a temperatura também possui grande peso como parâmetro das reações com esse catalisador. A Figura 4-21 (c) demonstra que a 400 °C há alta desidratação do etanol e por conseguinte a formação de eteno (8).

A 400 °C é possível observar que houve pouca decomposição do acetaldeído, ou seja, a essa temperatura a quebra da ligação C-C é inibida. Além de que, a reação de deslocamento gás-água (12) praticamente não acontece.

Do gráfico (d) da Figura 4-21 é possível afirmar que a 500 °C há, qualitativamente, aumento considerável da conversão do etanol e total conversão do acetaldeído produzido. O aumento de temperatura também é favorável para o consumo de CO, porém não viabiliza a reforma do  $\text{CH}_4$  (13).

Algo a ser estudado com cautela é o aparecimento de eteno a 400 °C e seu total desaparecimento a 500 °C. Em todos os outros testes, que ocorreram a 450 °C, esse produto também está presente, porém sempre com seletividade baixa, menor que um. Esse comportamento do eteno em função da temperatura pode indicar que esse catalisador viabiliza um possível mecanismo de produção de eteno por desidratação do etanol (8) e consumo do mesmo por reforma com vapor (29) ou por hidrogenação a metano (30) (KOPYSCINSKI *et al.*, 2013). Mas como a seletividade de eteno diminuiu com o aumento da temperatura e a hidrogenação do eteno é exotérmica, provavelmente, esse não foi o caminho seguido pelo

mecanismo. Mais aceitável é que esse consumo tenha ocorrido por reforma, pois essa reação é endotérmica e o aumento de temperatura a favorece.



Dessa forma, a instabilidade do catalisador com alta concentração de etanol e alta temperatura, causada pela formação de coque, aceitavelmente, tem origem na polimerização de coque a partir do eteno que não é reformado a altas temperaturas. Essa reação de polimerização está descrita na Equação (1).

Outra análise que pode ser realizado ainda com a Figura 4-21 é a comparação dos gráficos (e) e (b), que caracteriza a influência de um inerte na reação. Nota-se que a presença do inerte faz com que a conversão caia o que ocorre também devido ao aumento da velocidade espacial de 57 para 70  $\text{dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$  e da diluição dos reagentes. A seletividade sofre influência do inerte no sentido de dificultar a quebra da ligação C-C e a reação de deslocamento gás-água (12).

Para o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também foi realizada uma reação sem ativação prévia, apenas na presença de gás inerte. A comparação dos gráficos (e) e (f) revela que a ativação prévia aumenta a conversão, facilita a quebra da ligação C-C, devido à presença de Ni metálico e viabiliza a reação de deslocamento gás-água (12).

A Figura 4-22 apresenta a distribuição dos produtos em função do tempo e a conversão apresenta um comportamento que faz entender que o catalisador é ativado pelo próprio H<sub>2</sub> produzido pela reação. Pois com o aumento da conversão há aumento de CO e CH<sub>4</sub> acompanhado de decréscimo de acetaldeído e eteno, ou seja, há favorecimento de quebra da ligação C-C devido à maior quantidade de Ni metálico disponível. Quando a conversão cai o comportamento dos produtos acetaldeído, CO e CH<sub>4</sub> também se inverte, pois nesse momento o coque já foi depositado sobre a fase ativa.

Os testes realizados em atmosfera oxidativa tiveram duração de um pouco mais de uma hora, e foram inconclusivos. O sistema não suportou a perda de carga e dessa forma a alimentação foi interrompida. O mesmo ocorreu com o teste realizado em atmosfera inerte com razão molar N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:5.

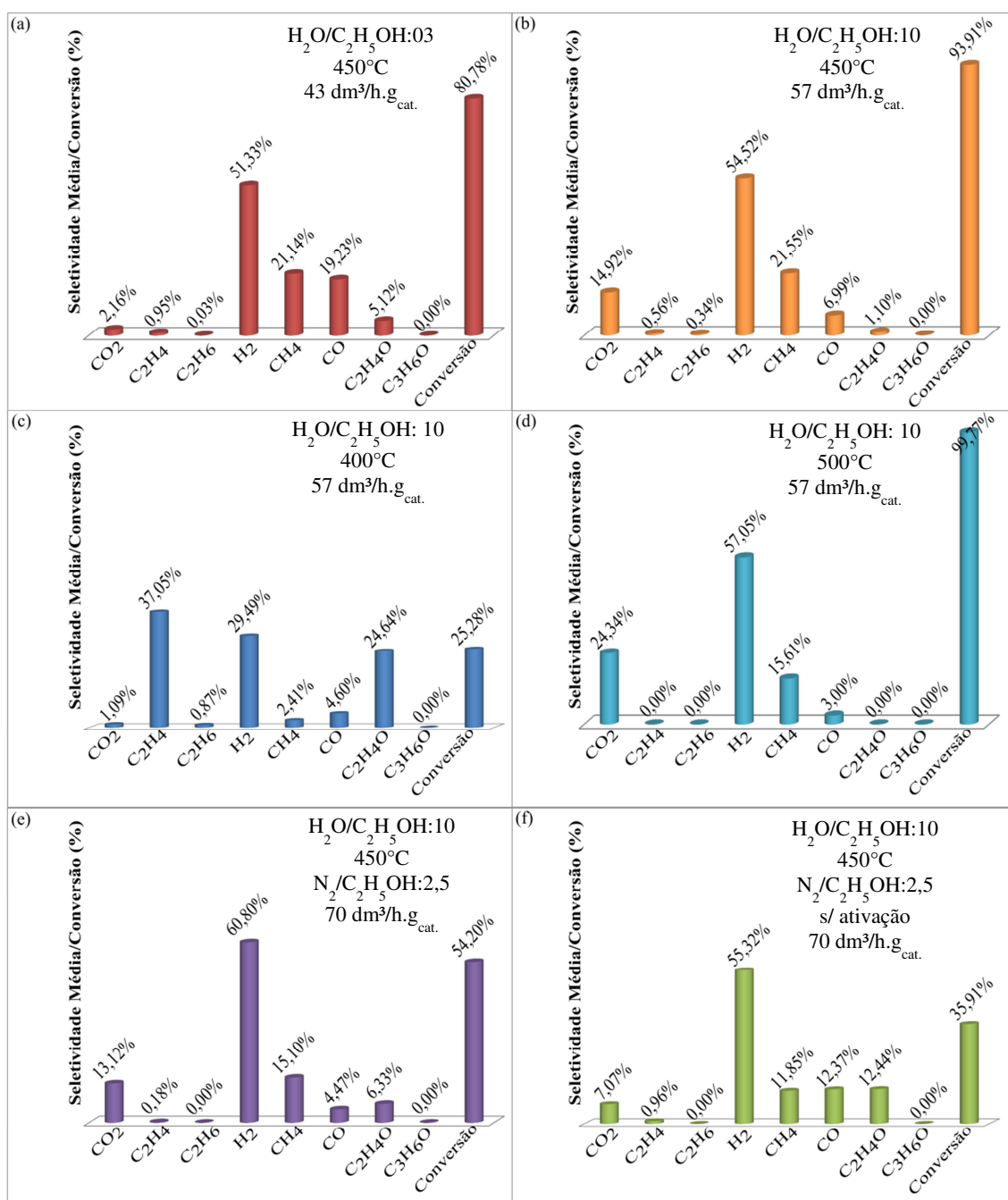
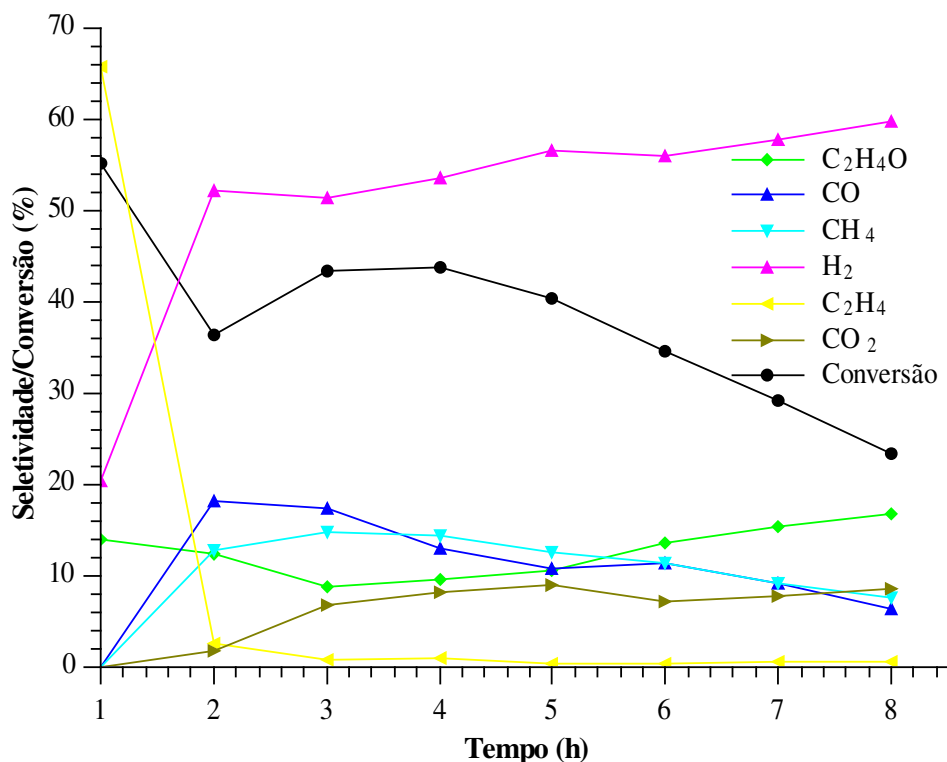


Figura 4-21. Distribuição de produtos para os testes catalíticos com Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figura 4-22.** Distribuição de produtos versus tempo para reação com Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. RV, sem ativação prévia e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5.

A interrupção dos testes, devido à perda de carga, pode ter tido como causa a baixa resistência mecânica do catalisador. Talvez a pressão exercida pelos gases da alimentação tenha feito com que o coque gerado durante a primeira hora de reação fosse compactado, e tenha provavelmente obstruído a passagem dos gases pelo sistema.

Um fator importante a ser observado é que não houve formação de acetona em nenhuma das reações realizadas com esse catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o que reafirma a participação do suporte na produção desse componente.

#### 4.9.3 Comparação entre os catalisadores Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> e Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O primeiro fator discrepante entre os catalisadores foi a estabilidade, o catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou altíssima desativação por deposição de coque, provavelmente pela polimerização de eteno (Equação 1). O outro catalisador

também apresentou formação de coque, mas não o suficiente para gerar perda de carga no sistema durante as 8 h em que os testes catalíticos foram realizados.

Os catalisadores apresentaram distribuição de produtos bem distinta entre si. O catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> produziu acetona, e o mecanismo utilizado para isso foi mais favorecido que o mecanismo proposto como mais aceitável para a reforma com vapor de etanol. No caso dos testes feitos com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sugere-se o subproduto eteno como intermediário da reação de reforma do etanol, mas, além disso, esse catalisador não favoreceu a reforma do metano. Logo ele permaneceu como subproduto, assim como o CO, que é um veneno para os catalisadores de célula a combustível.

Quanto à reforma oxidativa, o único catalisador que respondeu de forma favorável aos testes foi o suportado em CeO<sub>2</sub>. O catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mostrou muito instável à atmosfera oxidativa, pois os testes foram interrompidos com uma hora de duração devido ao entupimento do sistema.

Nos testes catalíticos sob atmosfera inerte, nos quais não houve ativação prévia, os dois catalisadores apresentaram baixa conversão, porém o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> demonstrou-se melhor quanto à distribuição de produtos. Nele houve menor variedade de subprodutos devido ao mecanismo liderado pelo suporte, CeO<sub>2</sub>.

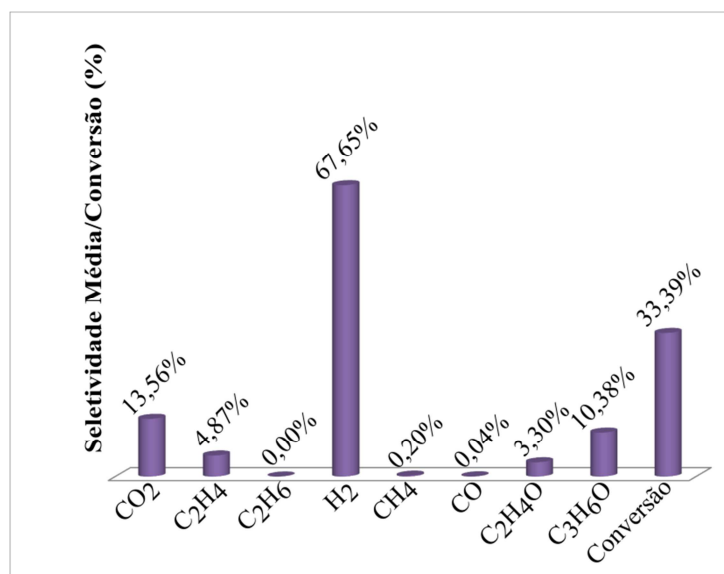
#### 4.9.4 Teste com os dois catalisadores conjugados

A Figura 4-23 contém resultados de um sistema reacional formado com os dois catalisadores colocados em série. Sendo que a mistura de alimentação entrou em contato primeiramente com 0,75 g de Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e em seguida com 0,75 g de Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>.

Esse sistema reacional apresentou baixa conversão, porém alta seletividade de H<sub>2</sub> e de acetona, portanto percebe-se que a reação da Equação (11) foi altamente favorecida. Mas não houve grande formação de CH<sub>4</sub> e CO o que deve indicar que boa parte da reação aconteceu sobre o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>, pois somente ele viabiliza a formação de acetona.

Nesse sistema reacional houve produção considerável de eteno, o que vem reforçar a ideia de que o catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favorece a desidratação do etanol (Equação 8) que é reformado em menor ou maior quantidade em função da temperatura e, de acordo com a Figura 4-23, em função da velocidade

espacial horária volumétrica sobre esse catalisador. No caso desse teste, a velocidade horária volumétrica dobrou para cada catalisador individualmente, pois houve redução de massa de catalisador à metade e, apesar de a temperatura ainda ser de 450°C, não houve tempo de contato suficiente do eteno com a superfície da fase ativa para que ocorresse a reforma do eteno na mesma proporção que nos outros testes. Assim ele aparece em maior quantidade na saída do sistema.



**Figura 4-23.** Distribuição de produtos para reação com Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>. Reforma com vapor d'água, razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 e velocidade de 70 dm<sup>3</sup>/h.g<sub>cat.</sub>.

#### 4.10 Análise Termogravimétrica (ATG) dos Catalisadores após as Reações

A Figura 4-24 apresenta as análises termogravimétricas para o catalisador fresco de Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> (Figura 4.24 (a)) e para o mesmo catalisador, porém após o teste catalítico inerte e sob atmosfera oxidativa (razão molar O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:0,5), Figuras 4-24 (b) e (c), respectivamente.

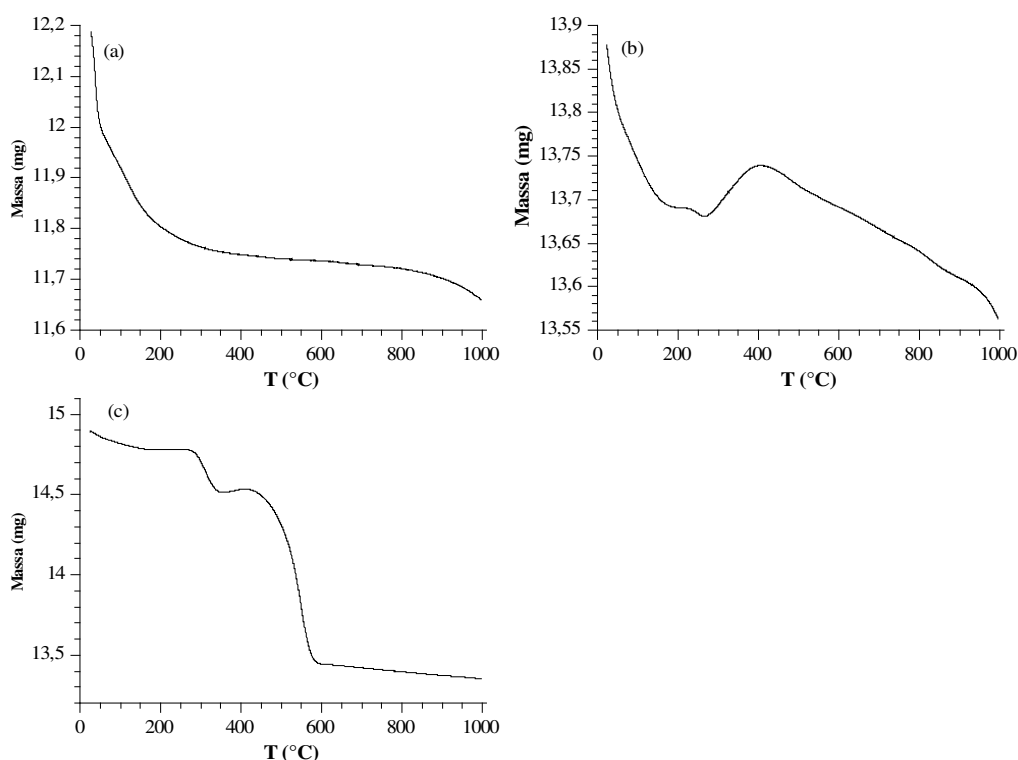
Na Figura 4-24 (a) observa-se uma perda de massa para o catalisador fresco, isso pode ser explicado por uma provável perda de umidade que existia na amostra antes da análise.

No caso dos catalisadores usados observou-se que houve ganho de massa, em aproximadamente 400°C, nas Figuras 4-24 (b) e (c). O aumento de massa apresentado na Figura 4-24 (b), em que a ATG foi feita em uma amostra do

catalisador usado no teste realizado sob atmosfera inerte, é maior que o observado na amostra do catalisador empregado em teste sob atmosfera oxidativa, Figura 4-24 (c).

Como já discutido anteriormente, o oxigênio do suporte  $\text{CeO}_2$  é consumido durante a formação da acetona (Equação 26), pois cede um átomo de oxigênio a cada mol de acetona formada, sofrendo redução parcial. Nishiguchi *et al.* (2005) ainda sugerem que a água devolve ao suporte esse átomo consumido (Equação 28). Porém, a Figura 4-24 (b) indica ganho de massa que provavelmente seja decorrente da reposição desses átomos de oxigênio consumidos durante o teste. Possivelmente, a reposição dos átomos de oxigênio consumidos durante o teste catalítico não deve ser completa. Mas a presença de oxigênio pode facilitar essa reposição, o que explica o menor ganho de massa na Figura 4-24 (c).

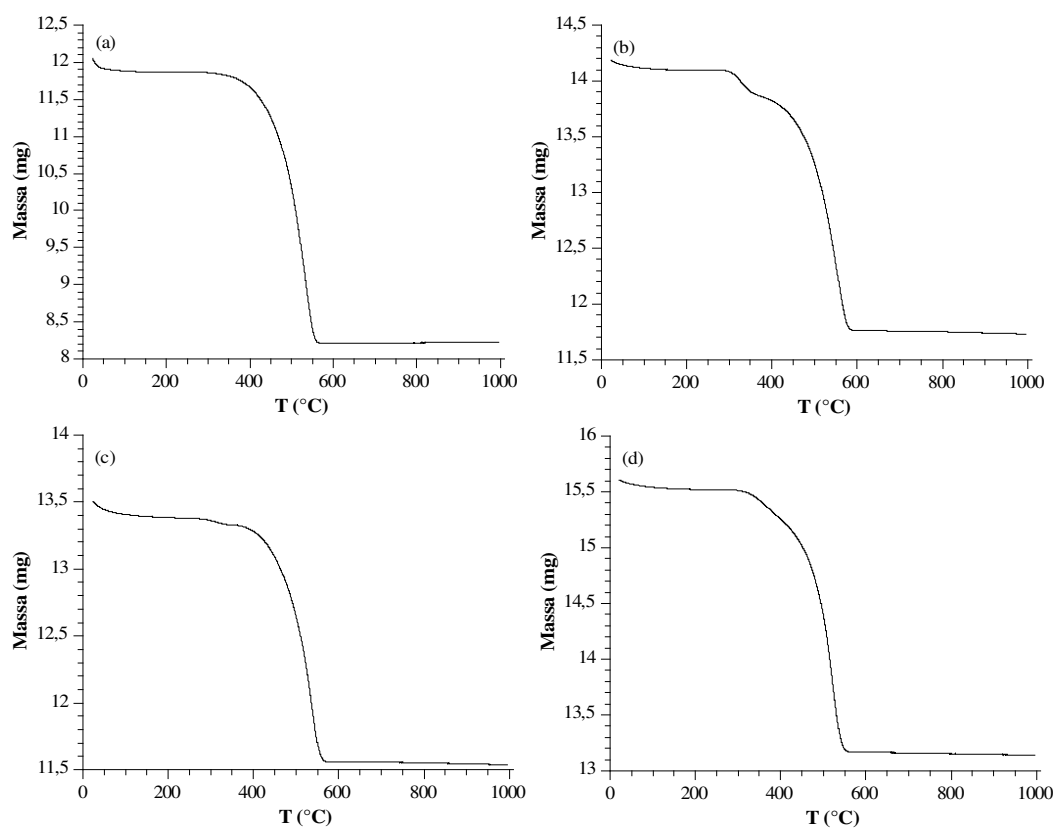
Devido a esse ganho de massa dessas amostras durante a análise, não foi possível quantificar o coque formado durante os testes, ao contrário das amostras analisadas do catalisador  $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 4-24.** ATG dos catalisadores  $\text{Cu/Ni/CeO}_2$  (a) fresco; (b) utilizado na RV com razão molar  $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$  e  $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$  e (c) utilizado na RO com razão molar  $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$  e  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:0,5$ .



A Figura 4-25 apresenta a ATG das amostras do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizado nas reações de reforma com vapor a 450°C com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: 3 e 10 sem atmosfera inerte e sob atmosfera inerte, com e sem ativação prévia. Nota-se perfil de perda de massa semelhante para todos os catalisadores analisados, com queda acentuada sempre em torno de 550 °C, indicando o mesmo tipo de coque formado em todas as amostras, independente das condições reacionais. Apesar de ser um coque que só se decompõe a altas temperaturas, sua decomposição atinge rapidamente um patamar, indicando término de decomposição do coque. Isso pode significar total limpeza da superfície catalítica ou a presença de uma forma de coque que não se decompõe até 1000 °C.



**Figura 4-25.** ATG do catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) utilizado na RV com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 a 450 °C; (b) utilizado na RV com razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:3 a 450 °C; (c) utilizado na RV com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 a 450 °C e (d) utilizado na RV sem ativação prévia, com razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5 a 450 °C.

A fração mássica consumida em cada análise encontra-se na Tabela 4-7. Xu *et al.* (2013) e De Lima *et al.* (2009b) sugerem que o aumento da razão molar

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  favorece a estabilidade do catalisador, porém isso não é observado nessa análise termogravimétrica para esse catalisador.

A Tabela 4-7 indica que o aumento dessa razão molar aumentou a quantidade de coque formada sobre o catalisador, mas isso pode ser explicado pela velocidade horária volumétrica aplicada nos testes. O teste catalítico aplicado com razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:3$  possuiu velocidade espacial horária volumétrica de  $43 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat.}}$ , enquanto que o teste com razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$  foi realizado a  $57 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat.}}$ . Foi observado menor conversão para o teste realizado com razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:3$  e conseqüentemente, menor formação de coque.

Segundo a Tabela 4-7, também pode-se dizer que a análise realizada na amostra do catalisador testado sob atmosfera inerte e sem ativação prévia apresentou maior consumo de massa em relação ao catalisador resultante do teste com catalisador previamente reduzido. Sabe-se, pela Figura 4-22, que o teste sem ativação prévia produziu grande quantidade de eteno na primeira hora de reação, o que viabilizou a maior formação de coque e conseqüentemente, de massa consumida nessa amostra.

**Tabela 4-7.** Dados de fração consumida em análise termogravimétrica com presença de ar sintético em amostras do catalisador  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Teste catalítico	Fração de massa consumida na ATG
RV, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$	0,3181
RV, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:3$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$	0,1731
RV, razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$ e $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$	0,08668
RV, sem ativação prévia, razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$ e $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$	0,1578

## 5 CONCLUSÃO

Os catalisadores analisados apresentaram capacidade de produzir hidrogênio a partir da reforma do etanol, sendo ela oxidativa ou não. Cada catalisador apresentou características e desempenho particulares, as quais foram identificadas como peculiares dos suportes empregados. Ou seja, o suporte atua com grande influência sobre o mecanismo das reações.

O catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> demonstrou mecanismo que inclui a acetona como intermediário; isso ocorre porque o catalisador apresentou caráter ácido na análise de DTP de NH<sub>3</sub> e básico com a presença do grupo funcional OH<sup>-</sup> na caracterização por FTIR, o que viabiliza a formação desse produto. O mecanismo sugerido pela literatura para a formação de acetona, propõe o consumo de átomos de oxigênio presentes na estrutura do suporte CeO<sub>2</sub> para fornecer esse produto. Tal proposta foi confirmada com a análise termogravimétrica realizada nos catalisadores após as reações.

O fato de esse suporte ter tão grande influência sobre o caminho da reação indica que o mesmo teve maior influência sobre o mecanismo da reação que a própria fase ativa. Isso pode ter como causa o relativo baixo teor de fase ativa, ou mesmo a formação do provável óxido misto Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O encontrado nas caracterizações de DRX e RTP. Que pode não desempenhar papel ativo nessas condições.

A razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, no caso desse catalisador suportado em céria, interferiu nos resultados de forma que para a razão molar H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 a conversão de etanol, o consumo de acetaldeído e a formação de acetona foram maiores que para a razão H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:3. Isso porque o aumento da quantidade de água favorece a produção de acetona a partir do acetaldeído.

O estudo com a presença de inerte durante o teste catalítico mostrou que a conversão do etanol não é reduzida devido à atmosfera inerte, além disso o acréscimo do nitrogênio na alimentação do sistema favoreceu, apesar de em pequena quantidade, a quebra do acetaldeído e conseqüentemente a formação de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> por deslocamento gás-água.

Os testes realizados em atmosfera oxidativa apresentaram menor formação de acetona e maior quebra de acetaldeído. Conforme se aumentou a razão molar  $O_2/C_2H_5OH$  aumentou também a seletividade dos produtos acetaldeído, CO e  $CH_4$ , indicando que a presença de oxigênio desfavoreceu a produção de acetona. Um outro fator importante, foi a produção de hidrogênio em função da razão molar  $O_2/C_2H_5OH$ , que praticamente não variou, ao contrário do esperado.

Sob atmosfera oxidativa, os testes catalíticos também apresentaram uma vantagem no que diz respeito à sustentabilidade energética. À razão molar  $O_2/C_2H_5OH$  próxima de 0,405 as reações podem ocorrer de forma autotérmica, na qual não é necessário o fornecimento de energia.

Para o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub>, a ativação prévia sob atmosfera oxidativa com razão molar  $O_2/C_2H_5OH$ :0,5 não demonstrou ter grande influência. Ao contrário, os testes realizados com e sem ativação prévia não apresentaram resultados de conversão do etanol e seletividade, significativamente, distintos.

Quanto ao catalisador Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os testes demonstraram que o material é altamente instável, pois proporciona grande formação de coque identificada pela análise termogravimétrica realizada nos catalisadores após os testes catalíticos. Essa desativação por formação de coque foi explicada pela presença de eteno em determinadas condições, como baixa temperatura (400 °C) e não redução da fase ativa (primeira hora de teste sem ativação prévia do catalisador). Portanto, é possível que aconteça reforma do eteno, combinada com a decomposição do acetaldeído a partir de 450 °C, desde que haja fase ativa em forma metálica para facilitar a quebra das ligações C-C.

A razão molar  $H_2O/C_2H_5OH$  para o catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também apresentou grande influência nos resultados, porém agora de forma mais acentuada sobre a seletividade dos produtos, apesar de também favorecer o aumento da conversão de etanol. À razão molar  $H_2O/C_2H_5OH$ :10 a seletividade de CO caiu fortemente, pois a reação de deslocamento gás-água é beneficiada pelo aumento de água no sistema.

A presença do inerte no teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prejudicou a conversão do etanol e a decomposição de acetaldeído. Nesse caso a atmosfera inerte influenciou os resultados de forma significativa.

O teste que ocorreu sem a ativação prévia do catalisador demonstrou nitidamente a ausência de fase ativa, pois reduziu a conversão e houve alta seletividade de CO e acetaldeído. Essa ausência da fase ativa pode ser compreendida pela caracterização de RTP que indica a redução de CuO e NiO para Cu<sup>0</sup> e Ni<sup>0</sup> sob vazão de H<sub>2</sub> a temperaturas entre 200 e 500 °C, que são as temperaturas utilizadas na rampa de ativação prévia do catalisador.

Ou seja, o mecanismo da reação de reforma com vapor d'água para esse catalisador suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é significativamente dependente da fase ativa Cu e Ni.

Apesar de os dois catalisadores estudados apresentarem resultados bons quanto à produção de H<sub>2</sub>, eles possuem características completamente diferentes, que são determinadas pelo suporte empregado em cada catalisador. Essas diferenças influenciaram a seletividade dos produtos, a conversão de etanol e a estabilidade do catalisador.

O catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou maior conversão e maior seletividade de H<sub>2</sub> na maioria dos testes catalíticos, isso muito devido ao mecanismo que esse catalisador proporciona, mas também por suas características superficiais (maior área e menor diâmetro de poro) e alto desempenho da fase ativa. Por outro lado, testes catalíticos realizados com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> apresentaram menor diversidade de subproduto, praticamente só acetona foi formada e, como esse produto é líquido, uma desejada separação posterior seria de fácil operação.

Considerando os resultados obtidos, pode-se considerar que o objetivo principal deste trabalho foi atingido, contribuindo para o desenvolvimento do processo de reforma do etanol e apresentando uma alternativa a catalisadores suportados em CeO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

ÁVILA-NETO, C. N.; LIBERATORI, J. W. C.; DA SILVA, A. M.; ZANCHET, D.; HORI, C.E.; NORONHA, F.B.; BUENO, J. M. C. Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. **Journal of Catalysis**, v. 287, p. 124–137, 2012.

BICHON, P.; HAUGOM, G.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1-2, p. 38–45, 2008.

BISWAS, P.; KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol on Ni–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of doping with copper, cobalt and calcium. **Catalysis Letters**, v. 118, n. 1-2, p. 36–49, 2007.

BRITISH PETROLEUM. **Sustainability Review 2013**. Disponível em: <bp.com/sustainability>. Acesso em: 29 maio. 2014.

CAI, W; WANG, F; ZHAN, E; VANVEEN, A; MIRODATOS, C; SHEN, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 96–107, 2008.

CANGIANO, M. D. L. A.; OJEDA, M. W.; CARRERAS, A. C.; GONZÁLEZ, J. A.; RUIZ, M. D. C. A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides. **Materials Characterization**, v. 61, n. 11, p. 1135–1146, 2010.

CASANOVAS, A. et al. Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 7, p. 1827–1833, abr. 2008.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A; FRENI, S. Hydrogen production by autothermal reforming of ethanol on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 123, n. 1, p. 10–16, 2003.

CHEN, LI-CHUNG.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu–Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 639–649, 2011.

CHEN, LI-CHUNG; LIN; S. D. Effects of the pretreatment of CuNi/SiO<sub>2</sub> on ethanol steam reforming: Influence of bimetal morphology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 509–519, 2014.

COSTA, L. O. O.; VASCONCELOS, S. M. R.; PINTO, A. L.; SILVA, A. M.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; BORGES, L. E. P. Rh/CeO<sub>2</sub> catalyst preparation and characterization for hydrogen production from ethanol partial oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 440–449, 2007.

DELUGA, G. A; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYKIOS, X. E. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science (New York, N.Y.)**, v. 303, n. 5660, p. 993–7, 2004.

DÉSAUNAY, T.; BONURA, G.; CHIODO, V.; FRENI, S.; COUZINIÉ, J.-P.; BOURGON, J.; RINGUEDÉ, A.; LABAT, F.; ADAMO, C.; CASSIR. Surface-dependent oxidation of H<sub>2</sub> on CeO<sub>2</sub> surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 193–201, 2013.

DÖMÖK, M.; BAÁN, K.; KECSKÉS, T.; ERDŐHELYI, A. Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 126, n. 1-2, p. 49–57, 2008.

DURGASRI, D. N.; VINODKUMAR, T.; SUDARSANAM, P.; REDDY, B. M. Nanosized CeO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixed Oxides: Study of Structural Characterization and Catalytic CO Oxidation Activity. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 6, p. 971–979, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Quarta ed. 2009.

FRUSTERI, F; FRENI, S; CHIODO, V; SPADARO, L; DI BLASI, O; BONURA, G; CAVALLARO, S. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, n. 1-2, p. 1–7, 2004.

GAROMA, T.; BEN-KHALED, M.; BEYENE, A. Comparative resource analyses for ethanol produced from corn and sugarcane in different climatic zones. **Energy Research**, v. 36, n. May 2011, p. 1065–1076, 2012.

GÓMES-CORTÉS, A.; MÁRQUEZ, Y.; ARENAS-ALATORRE, J.; DÍAZ, G. Selective CO oxidation in excess of H<sub>2</sub> over high-surface area CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 743–749, 2008.

GRAÇA, M. P. F.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. A. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol–gel – Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 177–182, 2013.

GRASCHINSKY, C.; GIUNTA, P.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10118–10124, 2012.

GUARIDO, C. E. M.; CESAR, D. V.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3-4, p. 252–257, 2009.

HILL, C. G. J. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. 1977.

IGLESLA, E.; BARTON, D. G.; BISCARDI, J. A.; GINES, M. J. L.; SOLED, S. L. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. **Catalysis Today**, v. 38, p. 339–360, 1997.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Climate Change**. Disponível em: <<http://www.iea.org/topics/climatechange/>>. Acesso em: 29 maio. 2014a.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy technology initiatives**. Disponível em: <<http://www.iea.org/techinitiatives/end-use-transport/advancedfuelcells/>>. Acesso em: 29 maio. 2014b.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy**. Disponível em: <<http://www.iea.org/topics/renewables/subtopics/bioenergy/>>. Acesso em: 24 set. 2014c.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO<sub>2</sub> -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285–298, 1999.

KOPYSCINSKI, J.; SEEMANN, M. C.; MOERGELI, R.; BIOLLAZ, S. M. A.; SCHILDHAUER, T. J. Synthetic natural gas from wood: Reactions of ethylene in fluidised bed methanation. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 150–156, 2013.

KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M.; CHIN, Y. Effects of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 430–440, 2006.

LIMA, S. M.; COLMAN, R. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; SOUZA, K.R.; DE LIMA, A. F. F.; APPEL, L. G.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1-2, p. 110–123, 2009a.

LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O.O.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 268–281, 2009b.

LIN, J.-H.; BISWAS, P.; GULIANTS, V. V.; MISTURE, S. Hydrogen production by water–gas shift reaction over bimetallic Cu–Ni catalysts supported on La-doped mesoporous ceria. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1-2, p. 87–94, 2010.



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

LIU, Y. H.; ZUO, J. C.; REN, X. F.; YONG, L. Synthesis and character of cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles by the precipitation method. **Metalurgija**, v. 53, n. 4, p. 463–465, 2014.

LLORCA, J. Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 2, p. 470–480, 2004.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; PISCNA, P. R. DE LA. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 306–317, 2002.

MARIN, F.; SCHO, B.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Synthesis of Copper-Promoted CeO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1945–1950, 2006.

MAROCHIO, I. J. **Efeitos dos Métodos de Preparação de Catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Caracterização e Reatividade Catalítica na Produção de H<sub>2</sub> a partir de Etanol**, 1996. Universidade Estadual de Maringá.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4094–4123, 2012.

MULLER, P. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 1077–1184, 1994.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Pesquisa para dados de espécies através da fórmula química. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>>. Acesso em: 6/1/2014.

NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1-2, p. 273–277, 2005.

OUYANG, J.; LI, X.; JIN, J.; YANG, H.; TANG, A. Surface status and reduction behavior of porous ceria (CeO<sub>2</sub>) via amended EISA method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 606, p. 236–241, 2014.

PORTAL DAS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biomassa**. Disponível em: <[http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID\\_conteudo=1&ID\\_area=2&ID\\_sub\\_area=2](http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheConceitos.asp?ID_conteudo=1&ID_area=2&ID_sub_area=2)>. Acesso em: 9 jun. 2014.

RAO, G. R.; MEHER, S. K.; MISHRA, B. G.; CHARAN, P. H. K. Nature and catalytic activity of bimetallic CuNi particles on CeO<sub>2</sub> support. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 140–147, 2012.

RIBEIRO, M. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Ethanol Steam Reforming: Higher Dehydrogenation Selectivities Observed by Tuning Oxygen-Mobility and Acid / Base Properties with Mn in  $\text{CeO}_2\cdot\text{MnO}_x\cdot\text{SiO}_2$  Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, p. 1634–1643, 2013.

SAWABE, K.; YOSHIKAWA, Y.; SATSUMA, A. Density-Functional Theoretical Study on the Role of Lewis and Brønsted Acid Sites on  $\text{CeO}_2$  (110) Surfaces for Nitrile Hydration. **Topics in Catalysis**, v. 57, p. 1094–1102, 2014.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 2011.

SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; SOUZA, K. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The effect of space time on Co/ $\text{CeO}_2$  catalyst deactivation during oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 8, p. 736–740, 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7<sup>a</sup> ed. LTC, 2007.

UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; CHIRIEAC, A.; CIOTONEA, C.; ROYER, S.; DUPREZ, D.; MAMEDE, A. S.; DUMITRIU, E. Composition-dependent morphostructural properties of Ni-Cu oxide nanoparticles confined within the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 8, p. 3010–25, 2013.

VÉDRINE, J. C.; COUDURIER, G.; OUQOUR, A.; PRIES DE OLIVEIRA, P. G.; VOLTA, J. C. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1-2, p. 3–15, 1996.

WANG, F.; LI, Y.; CAI, W.; ZHAN, E.; MU, X.; SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1-2, p. 31–36, 2009.

WANG, M.; HAN, J.; DUNN, J. B.; CAI, H.; ELGOWAINY, A. Well-to-wheels energy use and greenhouse gas emissions of ethanol from corn, sugarcane and cellulosic biomass for US use. **Environmental Research Letters**, v. 7, n. 4, p. 045905, 2012.

WANG, Y.; GAO, T. Alloy Formation and Strength of Ni-Cu Interaction in Ni-Cu/ZnO Catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 70, n. 1, p. 91–96, 2000.

WU, H.; PANTALEO, G.; LA PAROLA, V.; VENEZIA, A. M.; COLLARD, X.; APRILE, C.; LIOTTA, L. F. Bi- and trimetallic Ni catalysts over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MO}_x$  (M=Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156-157, p. 350–361, 2014.

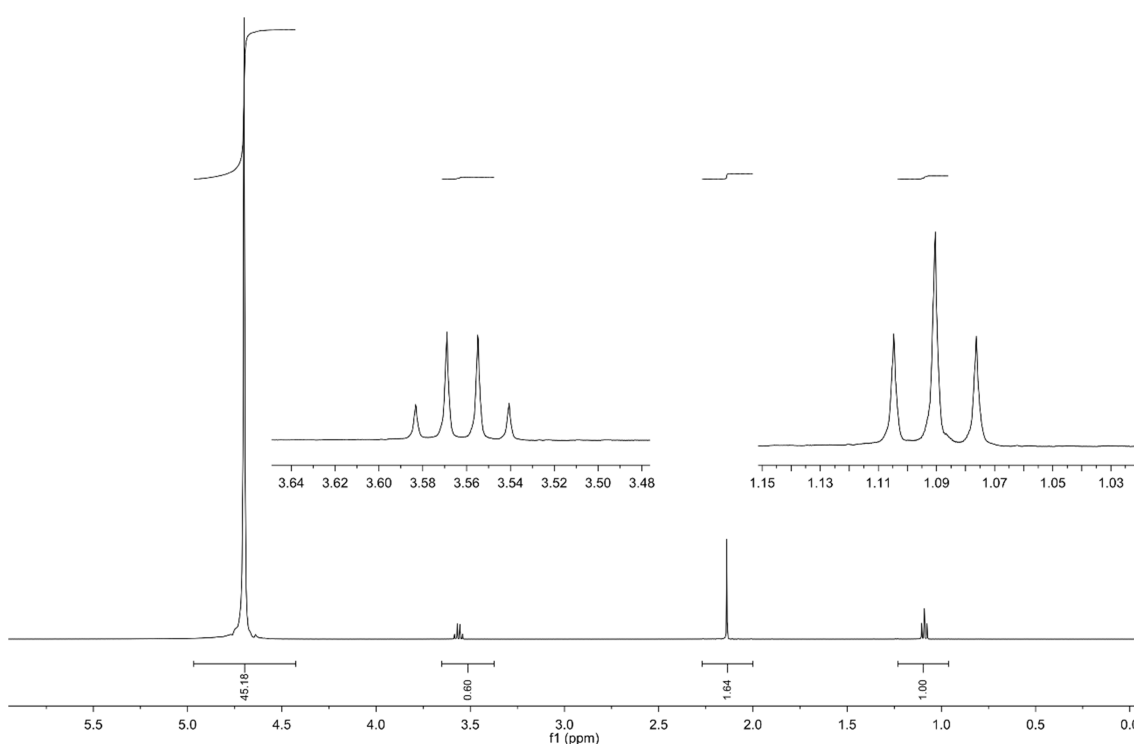
XU, W.; LIU, Z.; JOHNSTON-PECK, A. C.; SENANAYAKE, S. D.; ZHOU, G.; STACCHIOLA, D.; STACH, E. A.; RODRIGUEZ, J. A. Steam Reforming of Ethanol on Ni/ $\text{CeO}_2$ : Reaction Pathway and Interaction between Ni and the  $\text{CeO}_2$  Support. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 975–984, 2013.

YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO<sub>2</sub> and Pd/CeO<sub>2</sub> by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption , and In Situ FT-IR. **Journal of Catalysis**, v. 186, p. 279–295, 1999.

ZAKI, M. I.; HUSSEIN, A. M.; MANSOUR, S. A. A.; EL-AMMAWY, H. A. Adsorption and surface reactions of pyridine on pure and doped ceria catalysts as studied by infrared spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 51, p. 209–220, 1989.

## APÊNDICE I

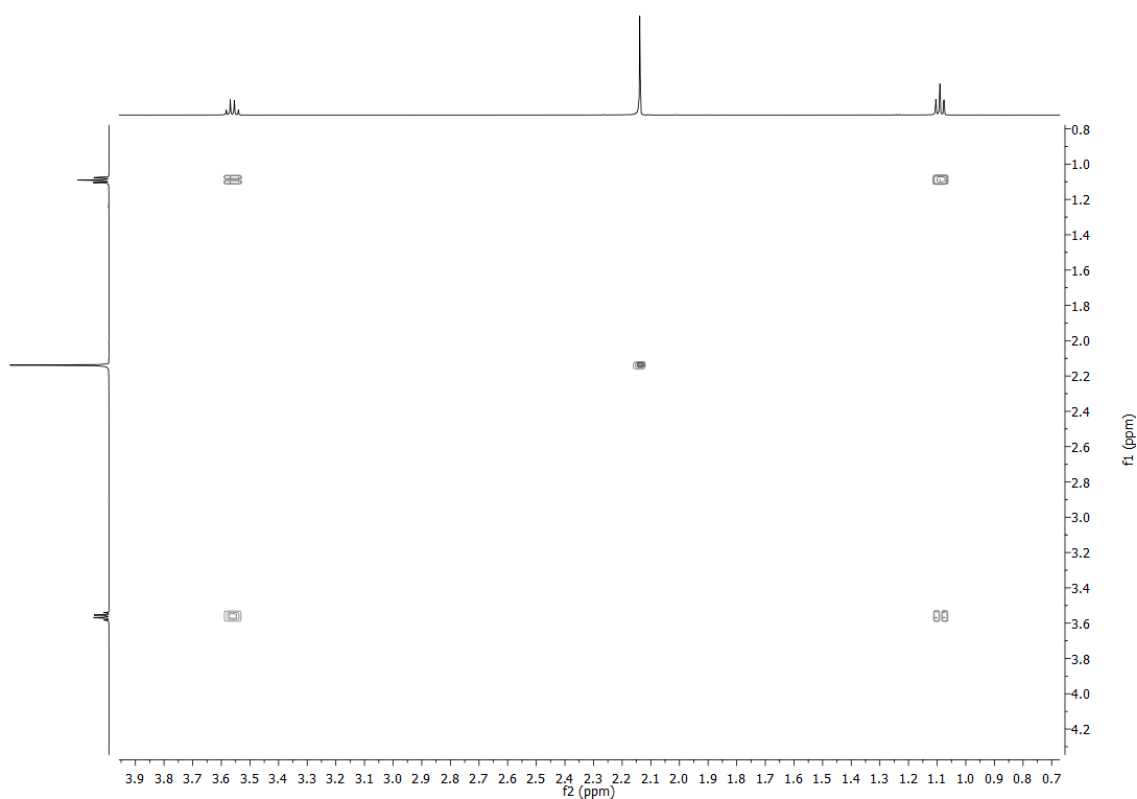
A Figura I apresenta o espectro de  $^1\text{H}$  para a mistura reacional. Para a interpretação dos espectros de RMN, utilizou-se a informação disponível quanto ao número de componentes presentes e à sua proporção, determinados por cromatografia. Sabe-se que há quatro componentes e que o mais abundante deles é a água. Grupos de protons podem ser identificados em RMN por meio de suas frequências de absorção (ou deslocamentos químicos) e por meio de seu padrão de desdobramento (acoplamento). O sinal em 4.7 ppm na Figura I é facilmente identificado como água. Sua integral relativa também mostra que a água é o componente mais abundante. Em seguida, há três grupos de sinais, sendo um quarteto, um singlete e um triplete (esquerda para a direita). Os sinais do quarteto e do triplete provavelmente são de um mesmo composto. O espectro 2D de COSY, Figura II, nos permite confirmar isso.



**Figura I.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 500 MHz em  $\text{D}_2\text{O}$  para a mistura de líquidos produzida durante a reação.

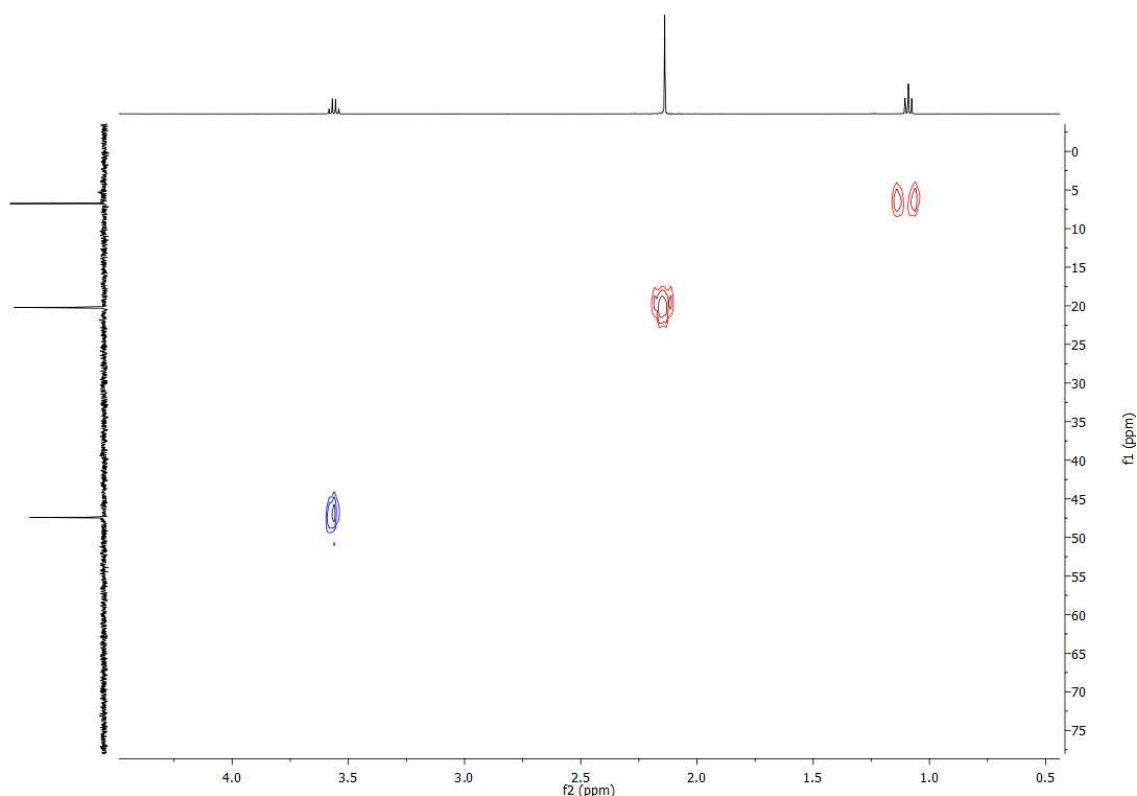
No espectro de COSY, sinais que aparecem fora da diagonal (começando na parte inferior esquerda e terminando na parte superior direita) mostram os

acoplamentos entre os diferentes grupos de prótons de um mesmo composto. O que se pode ver pelo espectro da Figura II é que os sinais do quarteto e do tripleto pertencem ao mesmo composto. Prótons vizinhos a um grupo  $\text{CH}_2$  absorverão como um tripleto, ao passo que prótons vizinhos a um grupo  $\text{CH}_3$  absorverão como um quarteto. Portanto, o que estamos vendo nos espectros de  $^1\text{H}$  1D e de COSY é a presença de um fragmento  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ . Além disso, por meio do deslocamento químico desses grupos, pode-se deduzir que se trata de um fragmento vizinho a um átomo de oxigênio,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-$ . Como o sinal em 2.14 ppm é um singleto, há duas possibilidades para sua origem. Na primeira, o singleto poderia originar-se de um grupo metila ligado ao oxigênio,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ . Se esse fosse o caso, as integrais teriam que aparecer na proporção de 3:2:3 no espectro de próton. Os números são 1,00:0,60:1,64, ou 3:2:5 (Figura I). Portanto, o singleto não pertence ao mesmo composto da etila. Sabendo que um dos componentes da mistura deve ser etanol, podemos atribuir o fragmento  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-$  ao etanol. O sinal do hidrogênio do OH não aparece em amostras com grande quantidade de água.

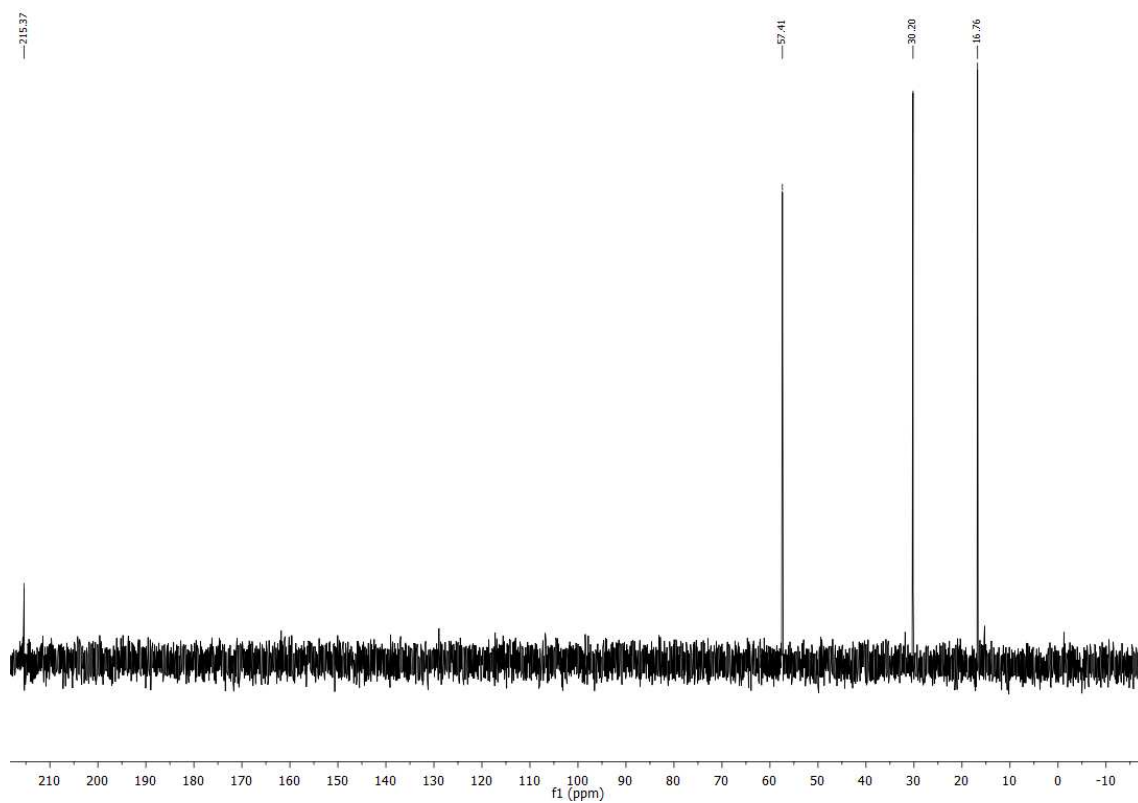


**Figura II.** Espectro de RMN COSY (correlação hidrogênio-hidrogênio) em  $\text{D}_2\text{O}$  para a mistura de líquidos produzida durante a reação.

Para saber se o sinal em 2.14 ppm vem de hidrogênios ligados a carbono, recorreremos ao espectro de HSQC, Figura III, que mostra as correlações entre carbonos e hidrogênios. Vemos que o singlete em 2.14 ppm está associado a um carbono e, além disso, provém de um grupo metila. Além disso, o espectro de  $^{13}\text{C}$ , Figura IV, demonstra a presença de um grupo carbonila (sinal em 215 ppm) de cetona. Esses dados sugerem a presença de um fragmento  $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})$ . O acetaldeído tem uma proporção estimada de 0,1% da mistura. Isso é insuficiente para que se possa detectá-lo por RMN de  $^{13}\text{C}$ . Utilizando as integrais do espectro de próton, chegamos aos valores de 97,5% para a água, 1,36% para o etanol e 1,17% para a acetona. É preciso mencionar, contudo, que a proporção de água está superestimada, pois o próprio solvente deuterado ( $\text{D}_2\text{O}$ ) contém certa quantidade de água não deuterada que absorve juntamente com a água da amostra. A razão entre a acetona e o etanol determinada por RMN é 0,86, muito próxima ao valor obtido por cromatografia, 0,91.



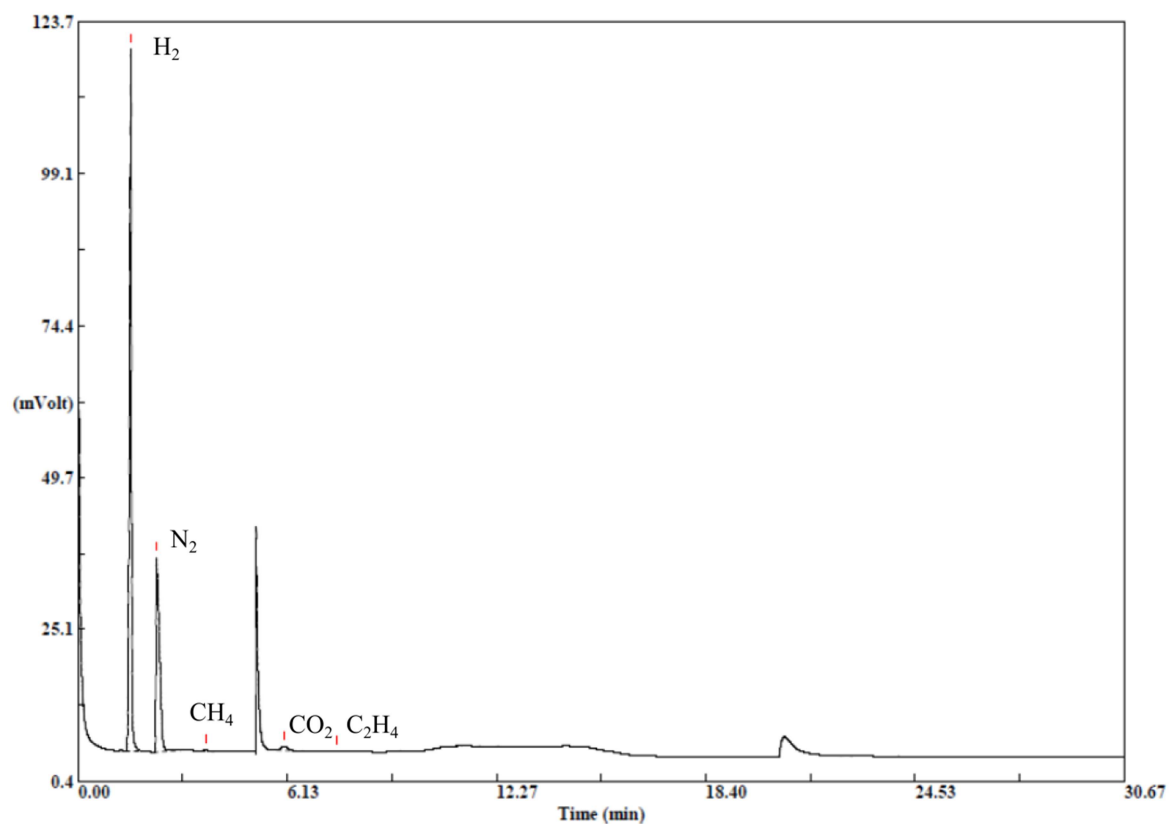
**Figura III.** Espectro de RMN HSQC (correlação carbono-hidrogênio) em  $\text{D}_2\text{O}$  para a mistura de líquidos produzida durante a reação. Sinais em vermelho correspondem a grupos metila. Sinais em azul correspondem a grupos metilênicos ( $-\text{CH}_2-$ ).



**Figura IV.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 125 MHz em  $\text{D}_2\text{O}$  para a mistura de líquidos produzida durante a reação.

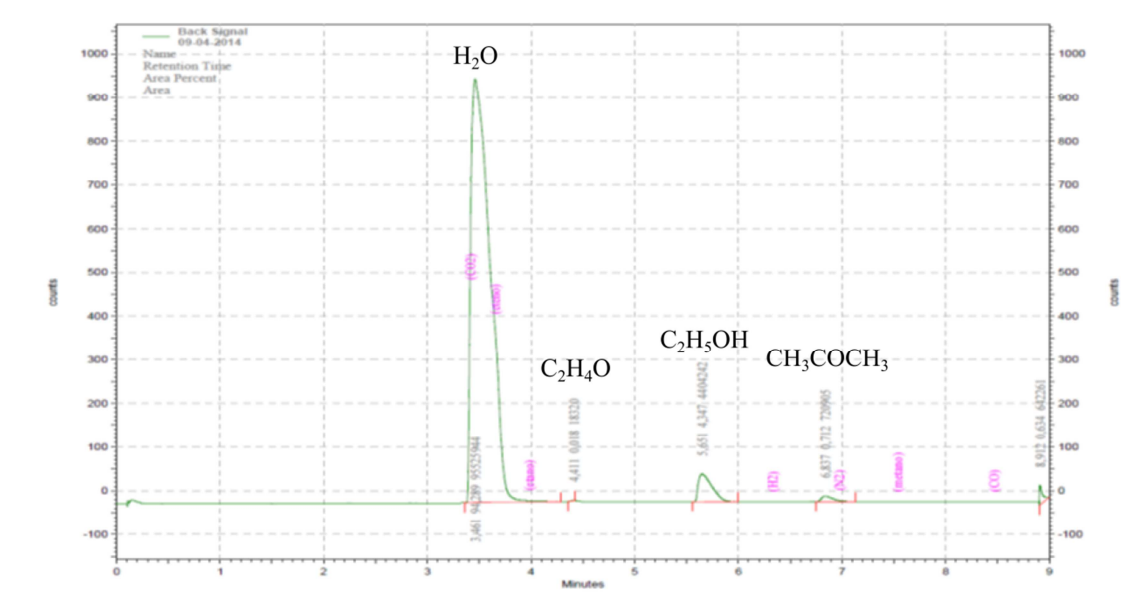
## ANEXO I

### Cromatogramas de testes catalíticos

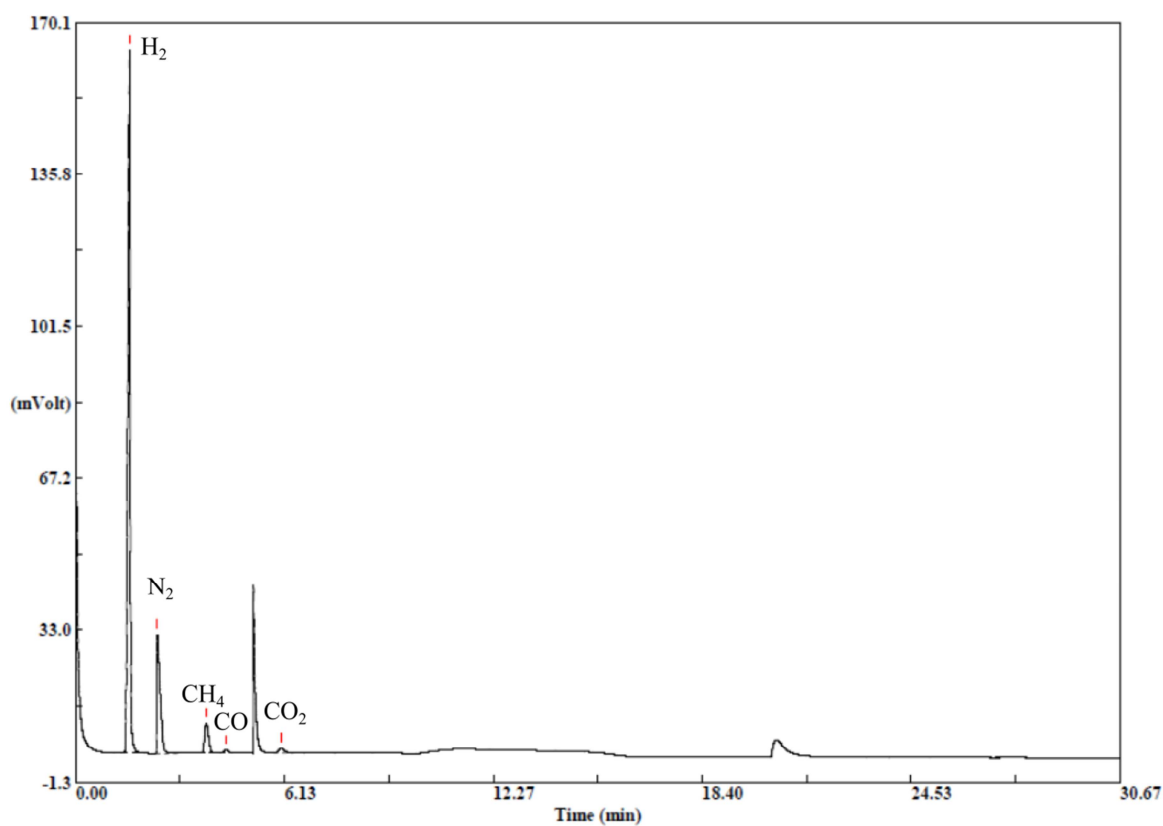


**Figura A.** Imagem cromatográfica dos gases produzidos na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5.

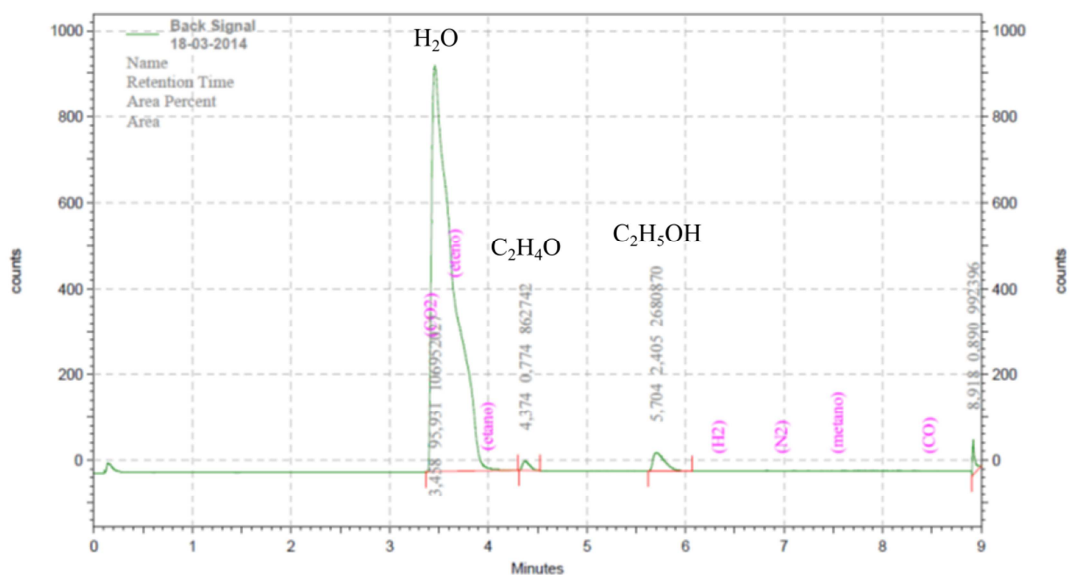




**Figura B.** Imagem cromatográfica do líquido na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/CeO<sub>2</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5.



**Figura C.** Imagem cromatográfica dos gases produzidos na segunda hora do teste catalítico com o catalisador Cu/Ni/Na<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob atmosfera inerte e razões molares H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:10 e N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:2,5.



**Figura D.** Imagem cromatográfica do líquido na segunda hora do teste catalítico com o catalisador  $\text{Cu/Ni/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$  sob atmosfera inerte e razões molares  $\text{H}_2\text{O/C}_2\text{H}_5\text{OH}:10$  e  $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:2,5$ .

