

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DO ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE REAÇÕES
ENTRE ETANOL E VAPOR D'ÁGUA**

Christian Gonçalves Alonso

M. Sc., UEM, 2003

Eng^o Químico, UEM, 1999

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-orientador: Dr. Mauricio Pereira Cantão

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

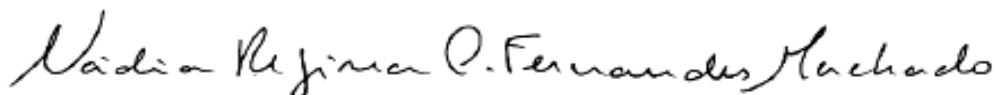
Maringá – PR – Brasil

Agosto de 2008

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

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Christian Gonçalves Alonso perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 29 de Agosto de 2008.

COMISSÃO JULGADORA



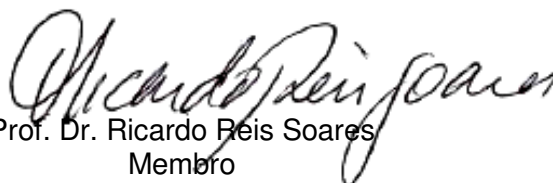
Prof^ª. Dr^ª. Nádya Regina Camargo Fernandes Machado

Orientadora

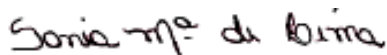


Prof^ª. Dr^ª. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Orientadora



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Membro



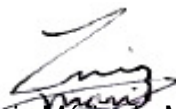
Prof^ª. Dr^ª. Sania Maria de Lima

Membro



Dr. Valmir Calsavara

Membro



Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Membro

ALONSO, CHRISTIAN GONÇALVES

Catalisadores para produção de hidrogênio a partir de reações
entre etanol e vapor d'água [Paraná] 2008

XXII, 245p. 29,7 cm (PEQ/UEM, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Maringá-PEQ

1. Produção de hidrogênio
2. Reação de reforma a vapor do etanol
3. Catalisadores à base de paládio e/ou rutênio

I. PEQ/UEM II. Título (série)

*"Ao passarmos pela vida
Que nada fique onde está...
Que nada seja como deveria...
E que não faltem desafios e sonhos
Para que ao longo da evolução
Não nos esqueçamos de continuar...
...humanos!!!"*

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, pela oportunidade, dedicação e honestidade fundamentais a todos os aspectos relevantes ao desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª. Onélia Aparecida Andreo dos Santos pela compreensão, carinho e respeito demonstrados ao longo destes anos.

Ao Dr. Mauricio Pereira Cantão por seus valiosos questionamentos contribuindo sempre com um toque de qualidade e refinamento.

À Donizete, Fernando, Guerra e Valmir, não só por sua fundamental e indispensável participação no processo de montagem e desenvolvimento do módulo experimental, mas sim pelos laços de amizade, pelo socorro de todas as horas e principalmente pelo sorriso franco.

À Lincoln, Rogério, Daniel, Marcus Vinícius, Marcelo, Cléber, Fábio, Cleide, Rita, Alessandra, pela amizade e respeito.

À Roberta, Andréia, Giane, Carla, Clarice, Milena e outros tantos amigos, importantes na rotina dos laboratórios e na discussão e solução dos mais variados problemas.

A todos os alunos que participaram do projeto de reforma a vapor do etanol, especialmente a Alencar, Aline, Ana Maria, Carolina, Talita e Thiago.

Ao Prof. Dr. Victor Teixeira da Silva, a Fábio Souza Toniolo e a Bruno Leonardo de Sales Norte pelas análises de Fluorescência de Raios X realizadas no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa e a Ivan Granemann de Souza Júnior pelas análises de DRX realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM).

À COPEL e ao LACTEC pelo apoio financeiro e pelo suporte ferramental analítico disponibilizado sempre que possível e necessário.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro no último ano de trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ), especialmente aos professores Lúcio, Luiz Mário, Mauro, Pedro e Oswaldo.

A meus irmãos, amigos incondicionais.

À minha querida esposa Ellen e aos meus pais, Osmar e Rosa, pelo amor e incentivo.

Finalmente, a Deus, por me honrar em conhecer e poder trabalhar próximo a pessoas tão extraordinárias em todas as suas virtudes.

CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE REAÇÕES ENTRE ETANOL E VAPOR D'ÁGUA

AUTOR: CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

ORIENTADORES: Prof^a. DR^a. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO

Prof^a. DR^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

CO-ORIENTADOR: Dr. MAURICIO PEREIRA CANTÃO

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 29 de Agosto de 2008. XXII, 245p.

RESUMO

A produção de H₂ tem sido extensivamente pesquisada visando atender a demanda por fontes alternativas de energia que respeitem a nova ordem global de gerenciamento da emissão de poluentes e uso dos recursos naturais. Neste contexto, as moléculas de etanol e de água podem ser consideradas promissoras para o armazenamento e fornecimento de H₂ via reação de reforma a vapor do etanol, que se destaca como uma rota limpa e renovável. No entanto, os estudos deste processo em sistemas micro-reatores (mg) têm revelado inúmeros caminhos possíveis para a reação, com formação de produtos intermediários que podem reagir entre si afetando o rendimento do catalisador e inviabilizando o processo.

Neste trabalho foi realizada a seleção/desenvolvimento de catalisadores visando à produção de H₂ pelo processo de reforma a vapor do etanol em sistemas reatores de maior escala (7 g) à temperatura de 300 °C e pressão atmosférica. A partir de resultados sobre o processo de reforma a vapor do etanol do grupo de catálise do DEQ/UEM obtidos em micro-reator e de relatos da literatura, Cu, Pd e Ru foram selecionados como componentes para a fase ativa e Nb₂O₅, CeO₂, La₂O₃ e TiO₂ como suportes dos catalisadores. Preparados por impregnação a partir de soluções alcoólicas de sais cloretos precursores de Cu, Pd e Ru, todos os suportes e catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X, espectrometria de energia dispersiva de raios X, análises termogravimétrica e térmica diferencial simultânea, difração de raios X, análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂, redução à temperatura

programada e dessorção de NH_3 à temperatura programada. Os resultados de caracterização revelaram as diferenças geradas pela adição de um segundo metal à fase ativa ou pelo emprego de um segundo óxido gerando suportes mistos. As análises de TG/ATD indicaram que a calcinação dos precursores catalíticos foi suficiente para a remoção dos solventes e resíduos dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores. Pelas análises de FRX e EDX foram determinadas as diferenças entre os teores dos metais da fase ativa dos catalisadores em seu volume total e os teores superficiais, destacando-se os resultados para os materiais com combinação $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, onde não foi detectado Ru por EDX, indicando, portanto sua penetração em camadas mais internas. Resultados de DRX, análise textural e RTP evidenciaram a soma dos efeitos da mistura dos óxidos nos catalisadores e suportes mistos, com os materiais contendo La_2O_3 apresentando picos relacionados a estruturas instáveis. Significativas diferenças na acidez relativa dos catalisadores foram observadas a partir da mistura dos suportes e dos metais da fase ativa, sem, contudo, um efeito linear.

A seleção dos catalisadores foi subdividida em duas etapas: avaliação da fase ativa; e avaliação dos suportes combinados à melhor fase ativa. Em ambas as etapas, os testes catalíticos foram realizados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão atmosférica com razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 10/1 e W/F_{A0} igual a 17,16 ($\text{g}_{\text{cat}}\text{ h/mol}$). Os catalisadores 0,5% Pd-0,5% Ru/ La_2O_3 - Nb_2O_5 (PRLN) e 0,5% Pd-0,5% Ru/ Nb_2O_5 - TiO_2 (PRNT) demonstraram melhor desempenho na produção de H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e foram selecionados para testes às temperaturas de 375 e $450\text{ }^\circ\text{C}$ com os resultados mais promissores obtidos para o catalisador PRLN a $450\text{ }^\circ\text{C}$. O efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e da vazão da mistura reagente foi considerado em testes a $450\text{ }^\circ\text{C}$ com o catalisador PRLN, permitindo a definição das condições de operação do sistema para um teste de avaliação da estabilidade seguido por reativação com vapor d'água e reteste catalítico. Todos os catalisadores, inclusive os suportes, apresentaram atividade à conversão de etanol a $300\text{ }^\circ\text{C}$, produzindo H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ e coque, sendo este último o principal responsável pela desativação. Catalisadores à base de metais nobres (Pd e/ou Ru) apresentaram melhor desempenho na produção de H_2 . O uso de suportes mistos conduziu ao aumento da atividade catalítica com alterações na seletividade.

Os resultados mostraram a grande diversidade de reações possíveis sob as condições estudadas. Testes com o catalisador PRLN evidenciaram máxima atividade a $450\text{ }^\circ\text{C}$, porém, esse catalisador sofreu desativação com o tempo, com a conversão de etanol diminuindo de 90% para 25% após 30 h de teste, ocorrendo estabilização até 76 h. O catalisador recuperou sua atividade quando foi reativado com vapor d'água a $450\text{ }^\circ\text{C}$, mas após 8 h de reação, sofreu desativação atingindo conversão de etanol igual a 30%.

CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM REACTIONS BETWEEN ETHANOL AND STEAM

AUTHOR: CHRISTIAN GONÇALVES ALONSO

SUPERVISOR: Prof^a. DR^a. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES MACHADO

Prof^a. DR^a. ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

CO-SUPERVISOR: Dr. MAURICIO PEREIRA CANTÃO

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 29th August 2008. XXII, 245p.

ABSTRACT

Hydrogen production has been extensively researched aiming at meeting the demand for alternative energy sources which respect the new global order of management of polluter emission and the use of natural resources. In this context, ethanol and water molecules can be considered promising for H₂ storage and supply via ethanol steam reforming reaction, which stands out as a clean and renewable process. However, studies of this process in micro-reactors systems (mg) have demonstrated a wide range of possible pathways for the reaction with the formation of intermediary products, which can react among themselves affecting the catalyst performance and making the process impracticable.

In this work, the selection/development of catalysts were conducted aiming the H₂ production through the process of ethanol steam reforming in reactors systems of higher scale (7 g) at temperature of 300 °C and atmospheric pressure. From the results about the process of ethanol steam reforming of the catalysis group of DEQ/UEM obtained in micro-reactor and in literature reports, Cu, Pd and Ru were selected as components for the active phase and Nb₂O₅, CeO₂, La₂O₃ and TiO₂ as catalysts supports. Prepared by impregnation from alcoholic solutions of chloride salts precursors of Cu, Pd and Ru, all the supports and catalysts were characterized by X-ray fluorescence spectrometry, energy dispersive X-ray spectrometry, thermogravimetric analysis simultaneous to differential thermal analysis, X-ray diffraction, textural analysis by adsorption/desorption isotherms of

N_2 , temperature programmed reduction and temperature programmed desorption of NH_3 . The results of characterization revealed the differences generated by the addition of a second metal to the active phase or by the use of a second oxide creating mixed supports. The TG/DTA analyses indicated that the calcination of catalytic precursors was enough to remove the solvents and waste of the reagents used in the catalysts synthesis. By the XRF and EDX analyses the differences between the contents of metals in the active phase of the catalysts in their total volume and the superficial contents were determined, making the results for materials with the Ru/ Nb_2O_5 combination evident, in which Ru was not detected through EDX, indicating then its penetration in more internal layers. The results of XRD, textural and TPR analyses showed the sum of effects of the oxides mixture in catalysts and mixed supports with the material containing La_2O_3 presenting peaks related to unstable structures. Significant differences in the relative acidity of the catalysts were observed from the mixture of supports and metals of the active phase without a linear effect though.

The selection of catalysts was subdivided into two phases: active phase evaluation; and evaluation of supports with the best active phase. In both phases, the catalysts tests were carried out at 300 °C under atmospheric pressure with H_2O/C_2H_5OH molar ratio equals to 10/1 and W/F_{A0} equals to 17,16 ($g_{cat} h/mol$). The 0,5% Pd-0,5% Ru/ $La_2O_3-Nb_2O_5$ (PRLN) and 0,5% Pd-0,5% Ru/ $Nb_2O_5-TiO_2$ (PRNT) catalysts demonstrated better performance in H_2 production at 300 °C and were selected for tests at temperatures of 375 and 450 °C with the most promising results obtained for the PRLN catalyst at 450 °C. The effect of the H_2O/C_2H_5OH molar ratio and the reagent mixture flow rate was considered in tests with the PRLN catalyst at 450 °C, allowing the definition of the system operational conditions for stability evaluation followed by reactivation with steam and catalytic retest. All the catalysts including the pure supports demonstrated activity to ethanol conversion at 300 °C producing H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_4O , $(C_2H_5)_2O$ and coke, being the latter the main responsible for the catalyst deactivation. The catalysts based on noble metals (Pd and/or Ru) presented better performance in H_2 production. The use of mixed supports led to the increase of catalytic activity with alterations in selectivity.

The results showed a great diversity of possible reactions under the conditions studied. Tests with PRLN catalyst presented maximum activity at 450 °C. However, this catalyst suffered deactivation during the investigation period with ethanol conversion decreasing from 90% to 25% after 30 h of test and stabilization occurring until 76 h. The catalyst recovered its activity when it was activated with steam at 450 °C, but after 8 h of reaction it deactivated reaching ethanol conversion equals to 30%.

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	X
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE FIGURAS	XVI
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – A Economia do Hidrogênio	4
2.2 – Produção de Hidrogênio	6
2.3 – Reações de Reforma a Vapor	11
2.3.1 – Reação de Reforma a Vapor do Metano	12
2.3.2 – Reação de Reforma a Vapor do Metanol	17
2.4 – Reação de Reforma a Vapor do Etanol	25
2.4.1 – Termodinâmica	27
2.4.2 – Cinética e Mecanismo	31
2.4.3 – Catalisadores	33
2.4.3.1 – Influência da Natureza Química do Metal (Fase Ativa)	34
2.4.3.2 – Influência do Precursor Metálico	42
2.4.3.3 – Influência do Suporte	43
2.4.3.4 – Influência de Aditivos	49
2.4.3.5 – Influência do Método de Síntese	53
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1 – Preparação dos Catalisadores	56
3.1.1 – Seleção dos Materiais	56
3.1.2 – Reagentes	57
3.1.3 – Catalisadores Preparados	58
3.1.4 – Metodologia	59
3.1.4.1 – Preparação do Pentóxido de Nióbio	59
3.1.4.2 – Preparação dos Suportes Mistos	60

3.1.4.3 – Preparação dos Catalisadores Monometálicos _____	60
3.1.4.4 – Preparação dos Catalisadores Bimetálicos _____	61
3.1.4.5 – Preparação do Catalisador Trimetálico _____	62
3.2 – Técnicas de Caracterização dos Catalisadores _____	62
3.2.1 – Fluorescência de Raios X (FRX) _____	62
3.2.2 – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) _____	63
3.2.3 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD) _____	63
3.2.4 – Difração de Raios X (DRX) _____	65
3.2.5 – Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ _____	66
3.2.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP) _____	67
3.2.7 – Dessorção de NH ₃ à Temperatura Programada (DTP-NH ₃) _____	68
3.3 – Testes Catalíticos _____	69
3.3.1 – Descrição da Unidade Experimental _____	70
3.3.2 – Procedimento Experimental _____	73
3.3.2.1 – Granulação do catalisador e preenchimento do reator _____	73
3.3.2.2 – Ativação do catalisador e procedimento durante a reação _____	73
3.3.2.3 – Cálculo dos parâmetros de avaliação dos catalisadores _____	77
4 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES _____	79
4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX) _____	79
4.2 – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) _____	80
4.3 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD) _____	81
4.4 – Difração de Raios X (DRX) _____	85
4.5 – Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ _____	92
4.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP) _____	96
4.7 – Dessorção à Temperatura Programada (DTP – NH ₃) _____	107
5 – RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS _____	113
5.1 – Primeira Etapa: Avaliação da Fase Ativa _____	113
5.1.1 – Suporte Nb ₂ O ₅ _____	113
5.1.2 – Catalisador CN _____	114
5.1.3 – Catalisador PCN _____	116
5.1.4 – Catalisador RCN _____	117
5.1.5 – Catalisador PRCN _____	118
5.1.6 – Catalisador PN _____	120

5.1.7 – Catalisador RN _____	121
5.1.8 – Catalisador PRN _____	122
5.1.9 – Discussão Comparativa dos Resultados _____	124
5.1.9.1 – Catalisadores à base de Cu/Nb ₂ O ₅ _____	124
5.1.9.2 – Catalisadores de Pd e/ou Ru/Nb ₂ O ₅ _____	127
5.2 – Segunda etapa: Avaliação dos Suportes Puros _____	131
5.2.1 – Suporte CeO ₂ _____	131
5.2.2 – Catalisador PRCe _____	132
5.2.3 – Suporte La ₂ O ₃ _____	134
5.2.4 – Catalisador PRL _____	135
5.2.5 – Suporte TiO ₂ _____	136
5.2.6 – Catalisador PRT _____	138
5.2.7 – Discussão Comparativa: Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb; Ce; La; e Ti) _____	139
5.3 – Terceira etapa: Avaliação dos Suportes Mistos _____	144
5.3.1 – Suporte Misto CeO ₂ -Nb ₂ O ₅ _____	144
5.3.2 – Catalisador PRCeN _____	145
5.3.3 – Suporte Misto CeO ₂ -La ₂ O ₃ _____	146
5.3.4 – Catalisador PRCeL _____	148
5.3.5 – Suporte Misto CeO ₂ -TiO ₂ _____	149
5.3.6 – Catalisador PRCeT _____	150
5.3.7 – Suporte Misto La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ _____	152
5.3.8 – Catalisador PRLN _____	153
5.3.9 – Suporte Misto La ₂ O ₃ -TiO ₂ _____	154
5.3.10 – Catalisador PRLT _____	156
5.3.11 – Suporte Misto Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ _____	157
5.3.12 – Catalisador PRNT _____	159
5.3.13 – Discussão Comparativa dos Resultados _____	160
5.3.13.1 – Catalisadores Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -M _x O _y (M = Ce; La; e Ti) _____	160
5.3.13.2 – Catalisadores Pd-Ru/CeO ₂ -M _x O _y (M = Nb; La; e Ti) _____	164
5.3.13.3 – Catalisadores Pd-Ru/La ₂ O ₃ - M _x O _y (M = Ce; Nb; e Ti) _____	167
5.3.13.4 – Catalisadores Pd-Ru/TiO ₂ -M _x O _y (M = Ce; La; e Nb) _____	170
5.4 – Influência da Temperatura _____	173
5.4.1 – Catalisador PRLN _____	174
5.4.1.1 – Teste a 375 °C _____	174
5.4.1.2 – Teste a 450 °C _____	175
5.4.2 – Catalisador PRNT _____	177

5.4.2.1 – Teste a 375 °C	177
5.4.2.2 – Teste a 450 °C	178
5.4.3 – Discussão Comparativa dos Resultados	180
5.4.3.1 – Catalisador PRLN	180
5.4.3.2 – Catalisador PRNT	183
5.5 – Influência da Razão Molar H_2O/C_2H_5OH e da Vazão	186
5.5.1 – PRLN: 450 °C; $H_2O/C_2H_5OH=3/1$; e $W/F_{A0}=6,27$ (g_{cat} h/mol)	186
5.5.2 – PRLN: 450 °C; $H_2O/C_2H_5OH=10/1$; e $W/F_{A0}=8,58$ (g_{cat} h/mol)	188
5.5.3 – Discussão Comparativa	189
5.6 – Avaliação de estabilidade	192
5.6.1 – Teste Catalítico de Longa Duração	192
5.6.2 – Teste após reativação com vapor d'água a 450 °C	194
5.7 – Teste Exploratório com Catalisador Comercial	196
5.7.1 – Comparativo: PRLN X DEG	198
6 – CONCLUSÕES	201
7 – REFERÊNCIAS	204
APÊNDICE A	211
APÊNDICE B	219
APÊNDICE C	233

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Processos, insumos químicos e energéticos para produção de H_2 no Brasil. _____	7
Tabela 3.1 – Reagentes Utilizados nas Sínteses. _____	57
Tabela 3.2 – Catalisadores Sintetizados. _____	59
Tabela 3.3 – Concentração e identificação dos picos do cromatograma da Figura 3.5. _____	75
Tabela 4.1 – Composição química total dos catalisadores. _____	79
Tabela 4.2 – Composição química superficial dos catalisadores. _____	80
Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos suportes sem tratamentos. _____	93
Tabela 4.4 – Propriedades texturais dos suportes calcinados e granulados. _____	94
Tabela 4.5 – Propriedades texturais dos catalisadores granulados. _____	95
Tabela 4.6 – Percentual de Redução da Fase Ativa por RTP. _____	106
Tabela 4.7 – Resultados de acidez por DTP – NH_3 dos suportes. _____	109
Tabela 4.8 – Acidez por DTP – NH_3 dos catalisadores suportados em Nb_2O_5 . _____	110
Tabela 4.9 – Acidez por DTP – NH_3 dos catalisadores Pd-Ru. _____	112
Tabela B.1 – Dados de DRX do suporte Nb_2O_5 . _____	219
Tabela B.2 – Dados de DRX do catalisador CN. _____	219
Tabela B.3 – Dados de DRX do catalisador PCN. _____	219
Tabela B.4 – Dados de DRX do catalisador RCN. _____	220
Tabela B.5 – Dados de DRX do catalisador PRCN. _____	220
Tabela B.6 – Dados de DRX do catalisador PN. _____	220
Tabela B.7 – Dados de DRX do catalisador RN. _____	220
Tabela B.8 – Dados de DRX do catalisador PRN. _____	221
Tabela B.9 – Dados de DRX do suporte CeO_2 . _____	221
Tabela B.10 – Dados de DRX do catalisador PRCe. _____	221
Tabela B.11 – Dados de DRX do suporte La_2O_3 . _____	222
Tabela B.12 – Dados de DRX catalisador PRL. _____	223
Tabela B.13 – Dados de DRX do suporte TiO_2 . _____	224
Tabela B.14 – Dados de DRX do catalisador PRT. _____	224
Tabela B.15 – Dados de DRX do suporte CeN. _____	224
Tabela B.16 – Dados de DRX do catalisador PRCeN. _____	225
Tabela B.17 – Dados de DRX do suporte CeL. _____	225
Tabela B.18 – Dados de DRX do catalisador PRCeL. _____	226
Tabela B.19 – Dados de DRX do suporte CeT. _____	226
Tabela B.20 – Dados de DRX do catalisador PRCeT. _____	227

Tabela B.21 – Dados de DRX do suporte LN. _____	227
Tabela B.22 – Dados de DRX do catalisador PRLN. _____	228
Tabela B.23 – Dados de DRX do catalisador PRLN2. _____	228
Tabela B.24 – Dados de DRX do suporte LT. _____	229
Tabela B.25 – Dados de DRX do catalisador PRLT. _____	230
Tabela B.26 – Dados de DRX do suporte NT. _____	231
Tabela B.27 – Dados de DRX do catalisador PRNT. _____	232

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Processo Global para produção de hidrogênio e eletricidade a partir de etanol derivado da biomassa (FATSIKOSTAS <i>et al.</i> , 2002). _____	26
Figura 2.2 – Diagrama esquemático de reação proposto por BENITO <i>et al.</i> (2005). ____	32
Figura 2.3 – Esquema do reator de reforma e do forno (SUN <i>et al.</i> , 2004). _____	38
Figura 2.4 – Representação esquemática do modelo proposto que descreve a excepcional estabilidade do catalisador Ni/La ₂ O ₃ sobre condições de reação de reforma: (a) partículas de Ni decoradas com espécies óxido de lantânio originadas a partir do suporte; (b) regeneração dos sítios ativos realizada na vizinhança das partículas de óxido de lantânio com formação do intermediário La ₂ O ₂ CO ₃ (FATSIKOSTAS <i>et al.</i> , 2002). _____	47
Figura 3.1 – Diagrama de fluxo do desenvolvimento do trabalho. _____	58
Figura 3.2 – Programação de rampas e patamares de temperatura. _____	60
Figura 3.3 – Esquema da unidade de testes catalíticos. _____	71
Figura 3.4 – Programa de ativação <i>in situ</i> dos catalisadores. _____	74
Figura 3.5 – Cromatograma típico da análise de produto gasoso. _____	75
Figura 3.6 – Cromatograma típico da análise de produto líquido (VARIAN + Carbowax). _____	76
Figura 3.7 – Cromatograma típico da análise de produto líquido (TRACE GC + PONA). _____	77
Figura 4.1 – Perfil de TG/ATD do HY-340 <i>in natura</i> . _____	82
Figura 4.2 – Perfil de TG/ATD do HY-340 tratado. _____	82
Figura 4.3 – Perfil de TG/ATD do Nb ₂ O ₅ . _____	83
Figura 4.4 – Perfil de TG/ATD do La ₂ O ₃ . _____	84
Figura 4.5 – Difractogramas dos catalisadores à base de Cu suportados em Nb ₂ O ₅ . ____	85
Figura 4.6 – Difractogramas dos catalisadores de Pd e/ou Ru suportados em Nb ₂ O ₅ . ____	86
Figura 4.7 – Difractograma do CeO ₂ e do catalisador PRCe. _____	87
Figura 4.8 – Difractogramas do La ₂ O ₃ e do catalisador PRL. _____	87
Figura 4.9 – Difractogramas do TiO ₂ e do catalisador PRT. _____	88
Figura 4.10 – Difractogramas do suporte misto CeN e do catalisador PRCeN. _____	89
Figura 4.11 – Difractogramas do suporte misto CeL e do catalisador PRCeL. _____	89
Figura 4.12 – Difractogramas do suporte misto CeT e do catalisador PRCeT. _____	90
Figura 4.13 – Difractogramas do suporte misto LN e dos catalisadores PRLN e PRLN2. _____	91
Figura 4.14 – Difractogramas do suporte misto LT e do catalisador PRLT. _____	91

Figura 4.15 – Difractogramas do suporte misto NT e do catalisador PRNT. _____	92
Figura 4.16 – Curvas de RTP dos catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅ . _____	97
Figura 4.17 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO ₂ . _____	99
Figura 4.18 – Curva de RTP do catalisador suportado em La ₂ O ₃ . _____	100
Figura 4.19 – Curva de RTP do catalisador suportado em TiO ₂ . _____	101
Figura 4.20 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO ₂ -Nb ₂ O ₅ . _____	102
Figura 4.21 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO ₂ -La ₂ O ₃ . _____	102
Figura 4.22 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO ₂ -TiO ₂ . _____	103
Figura 4.23 – Curva de RTP do catalisador suportado em La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ . _____	104
Figura 4.24 – Curva de RTP do catalisador suportado em La ₂ O ₃ -TiO ₂ . _____	105
Figura 4.25 – Curva de RTP do catalisador suportado em Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ . _____	105
Figura 4.26 – Perfis de DTP-NH ₃ : suportes puros calcinados e granulados. _____	108
Figura 4.27 – Perfis de DTP-NH ₃ : suportes mistos calcinados e granulados. _____	108
Figura 4.28 – Perfis de DTP-NH ₃ : catalisadores suportados em Nb ₂ O ₅ . _____	110
Figura 4.29 – Perfis de DTP-NH ₃ : Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb, Ce, La, Ti). _____	111
Figura 4.30 – Perfis de DTP-NH ₃ : Pd-Ru/M _x O _y -N _w O _z (M≠N=Ce, La, Nb, Ti). _____	111
Figura 5.1 – Conversão de etanol sobre o suporte Nb ₂ O ₅ . _____	113
Figura 5.2 – Seletividade a produtos sobre o suporte Nb ₂ O ₅ . _____	114
Figura 5.3 – Conversão de etanol sobre o catalisador CN. _____	115
Figura 5.4 – Seletividade a produtos sobre o catalisador CN. _____	115
Figura 5.5 – Conversão de etanol sobre o catalisador PCN. _____	116
Figura 5.6 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PCN. _____	117
Figura 5.7 – Conversão de etanol sobre o catalisador RCN. _____	117
Figura 5.8 – Seletividade a produtos sobre o catalisador RCN. _____	118
Figura 5.9 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCN. _____	119
Figura 5.10 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCN. _____	119
Figura 5.11 – Conversão de etanol sobre o catalisador PN. _____	120
Figura 5.12 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PN. _____	120
Figura 5.13 – Conversão de etanol sobre o catalisador RN. _____	121
Figura 5.14 – Seletividade a produtos sobre o catalisador RN. _____	122
Figura 5.15 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRN. _____	123
Figura 5.16 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRN. _____	123
Figura 5.17 – Seletividade média a produto sobre catalisadores a base de Cu/Nb ₂ O ₅ . _____	124
Figura 5.18 – Vazão média de produtos sobre catalisadores à base de Cu/Nb ₂ O ₅ . _____	125
Figura 5.19 – Conversão média de etanol sobre catalisadores à base de Cu/Nb ₂ O ₅ . _____	126
Figura 5.20 – Desativação dos catalisadores à base de Cu/Nb ₂ O ₅ . _____	126
Figura 5.21 – Seletividade média a produtos sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb ₂ O ₅ . _____	128

Figura 5.22	– Vazão média de produtos sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb ₂ O ₅ . _____	129
Figura 5.23	– Conversão média de etanol sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb ₂ O ₅ . _____	130
Figura 5.24	– Desativação dos catalisadores Pd e/ou Ru/Nb ₂ O ₅ . _____	130
Figura 5.25	– Conversão de etanol sobre o suporte CeO ₂ . _____	131
Figura 5.26	– Seletividade a produtos sobre o suporte CeO ₂ . _____	132
Figura 5.27	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRCe. _____	133
Figura 5.28	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCe. _____	133
Figura 5.29	– Conversão de etanol sobre o suporte La ₂ O ₃ . _____	134
Figura 5.30	– Seletividade a produtos sobre o suporte La ₂ O ₃ . _____	134
Figura 5.31	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRL. _____	135
Figura 5.32	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRL. _____	136
Figura 5.33	– Conversão de etanol sobre o suporte TiO ₂ . _____	137
Figura 5.34	– Seletividade a produtos sobre o suporte TiO ₂ . _____	137
Figura 5.35	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRT. _____	138
Figura 5.36	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRT. _____	138
Figura 5.37	– Seletividade média a produto: Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb; Ce; La; e Ti). _____	140
Figura 5.38	– Vazão média de produtos: Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb; Ce; La; e Ti). _____	141
Figura 5.39	– Conversão média de etanol: Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb; Ce; La; e Ti). _____	143
Figura 5.40	– Desativação dos catalisadores Pd-Ru/M _x O _y (M = Nb; Ce; La; e Ti). _____	143
Figura 5.41	– Conversão de etanol sobre o suporte misto CeN. _____	144
Figura 5.42	– Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeN. _____	144
Figura 5.43	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeN. _____	145
Figura 5.44	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeN. _____	146
Figura 5.45	– Conversão de etanol sobre o suporte misto CeL. _____	147
Figura 5.46	– Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeL. _____	147
Figura 5.47	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeL. _____	148
Figura 5.48	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeL. _____	148
Figura 5.49	– Conversão de etanol sobre o suporte misto CeT. _____	149
Figura 5.50	– Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeT. _____	150
Figura 5.51	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeT. _____	151
Figura 5.52	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeT. _____	151
Figura 5.53	– Conversão de etanol sobre o suporte misto LN. _____	152
Figura 5.54	– Seletividade a produtos sobre o suporte misto LN. _____	153
Figura 5.55	– Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN. _____	153
Figura 5.56	– Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN. _____	154
Figura 5.57	– Conversão de etanol sobre o suporte misto LT. _____	155
Figura 5.58	– Seletividade a produtos sobre o suporte misto LT. _____	155

Figura 5.59 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLT. _____	156
Figura 5.60 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLT. _____	157
Figura 5.61 – Conversão de etanol sobre o suporte misto NT. _____	158
Figura 5.62 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto NT. _____	158
Figura 5.63 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT. _____	159
Figura 5.64 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT. _____	160
Figura 5.65 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -M _x O _y (M = Ce; La; e Ti).__	161
Figura 5.66 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -M _x O _y (M = Ce; La; e Ti). _____	162
Figura 5.67 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -M _x O _y (M = Ce; La; e Ti). ____	163
Figura 5.68 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -M _x O _y (M = Ce; La; e Ti). _	163
Figura 5.69 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/CeO ₂ -M _x O _y (M = Nb; La; e Ti). __	164
Figura 5.70 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/CeO ₂ -M _x O _y (M = Nb; La; e Ti). _____	165
Figura 5.71 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/CeO ₂ -M _x O _y (M = Nb; La; e Ti)._____	165
Figura 5.72 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/CeO ₂ -M _x O _y (M = Nb; La; e Ti).__	166
Figura 5.73 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/La ₂ O ₃ - M _x O _y (M = Ce; Nb; e Ti). _	168
Figura 5.74 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/La ₂ O ₃ - M _x O _y (M = Ce; Nb; e Ti). _____	169
Figura 5.75 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/La ₂ O ₃ - M _x O _y (M = Ce; Nb; e Ti). __	169
Figura 5.76 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/La ₂ O ₃ - M _x O _y (M = Ce; Nb; e Ti)._	170
Figura 5.77 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/TiO ₂ -M _x O _y (M = Ce; La; e Nb). __	171
Figura 5.78 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/TiO ₂ -M _x O _y (M = Ce; La; e Nb). _____	172
Figura 5.79 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/TiO ₂ -M _x O _y (M = Ce; La; e Nb)._____	172
Figura 5.80 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/TiO ₂ -M _x O _y (M = Ce; La; e Nb).__	173
Figura 5.81 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN ₃₇₅ . _____	174
Figura 5.82 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN ₃₇₅ . _____	175
Figura 5.83 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN ₄₅₀ . _____	176
Figura 5.84 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN ₄₅₀ . _____	176
Figura 5.85 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT ₃₇₅ . _____	177
Figura 5.86 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT ₃₇₅ . _____	178
Figura 5.87 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT ₄₅₀ . _____	179
Figura 5.88 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT ₄₅₀ . _____	179
Figura 5.89 – Influência da temperatura sobre a seletividade média a produto: PRLN. 181	
Figura 5.90 – Influência da temperatura sobre a vazão média dos produtos: PRLN. _	181
Figura 5.91 – Influência da temperatura sobre a conversão média de etanol: PRLN. _	182
Figura 5.92 – Influência da temperatura sobre a desativação do catalisador PRLN.____	182
Figura 5.93 – Influência da temperatura sobre a seletividade média a produto: PRNT. 183	
Figura 5.94 – Influência da temperatura sobre a vazão média dos produtos: PRNT. _	184
Figura 5.95 – Influência da temperatura sobre a conversão média de etanol: PRNT. _	185

Figura 5.96 – Influência da temperatura sobre a desativação do catalisador PRNT. ___	185
Figura 5.97 – Conversão de etanol: $H_2O/C_2H_5OH=3/1$ e $W/F_{A0}=6,27$ (g_{cat} h/mol). ___	187
Figura 5.98 – Seletividade a produto: $H_2O/C_2H_5OH=3/1$ e $W/F_{A0}=6,27$ (g_{cat} h/mol). ___	187
Figura 5.99 – Conversão de etanol: $H_2O/C_2H_5OH=10$ e $W/F_{A0}=8,58$ (g_{cat} h/mol). ___	188
Figura 5.100 – Seletividade a produto: $H_2O/C_2H_5OH=10/1$ e $W/F_{A0}=8,58$ (g_{cat} h/mol). ___	189
Figura 5.101 – Seletividade média a produto: Influência da razão molar e da vazão. _	190
Figura 5.102 – Vazão média de produtos: Influência da razão molar e da vazão. ___	190
Figura 5.103 – Conversão média de etanol: Influência da razão molar e da vazão. ___	191
Figura 5.104 – Desativação do catalisador: Influência da razão molar e da vazão. ___	191
Figura 5.105 – Conversão de etanol sobre catalisador PRLN2. _____	193
Figura 5.106 – Seletividade a produtos sobre catalisador PRLN2. _____	193
Figura 5.107 – Vazão de produtos sobre catalisador PRLN2. _____	194
Figura 5.108 – Conversão de etanol sobre catalisador PRLN2 reativado com água. _	195
Figura 5.109 – Seletividade a produtos sobre catalisador PRLN2 reativado com água. _____	195
Figura 5.110 – Vazão de produtos sobre catalisador PRLN2 reativado com água. ___	196
Figura 5.111 – Conversão de etanol sobre catalisador comercial DEG. _____	197
Figura 5.112 – Seletividade a produtos sobre catalisador comercial DEG. _____	197
Figura 5.113 – Seletividade média a produtos. _____	198
Figura 5.114 – Vazão média dos produtos. _____	199
Figura 5.115 – Conversão média de etanol. _____	199
Figura 5.116 – Desativação dos catalisadores. _____	200
Figura 5.117 – Rendimento médio em reforma dos catalisadores. _____	200
Figura A.1 – Perfil de TG/ATD do CeO_2 . _____	211
Figura A.2 – Perfil de TG/ATD do TiO_2 . _____	211
Figura A.3 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $CeO_2-Nb_2O_5$. _____	211
Figura A.4 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $CeO_2-La_2O_3$. _____	212
Figura A.5 – Perfil de TG/ATD do suporte misto CeO_2-TiO_2 . _____	212
Figura A.6 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $La_2O_3-Nb_2O_5$. _____	212
Figura A.7 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $La_2O_3-TiO_2$. _____	213
Figura A.8 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $Nb_2O_5-TiO_2$. _____	213
Figura A.9 – Perfil de TG/ATD do catalisador CN. _____	213
Figura A.10 – Perfil de TG/ATD do catalisador PCN. _____	214
Figura A.11 – Perfil de TG/ATD do catalisador RCN. _____	214
Figura A.12 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCN. _____	214
Figura A.13 – Perfil de TG/ATD do catalisador PN. _____	215
Figura A.14 – Perfil de TG/ATD do catalisador RN. _____	215

Figura A.15 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRN. _____	215
Figura A.16 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCe. _____	216
Figura A.17 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRL. _____	216
Figura A.18 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRT. _____	216
Figura A.19 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeN. _____	217
Figura A.20 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeL. _____	217
Figura A.21 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeT. _____	217
Figura A.22 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRLN. _____	218
Figura A.23 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRLT. _____	218
Figura A.24 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRNT. _____	218
Figura C.1 – Isotermas de Ads/Des do HY-340 sem tratamentos. _____	233
Figura C.2 – Isotermas de Ads/Des do Nb ₂ O ₅ calcinado. _____	233
Figura C.3 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ sem tratamentos. _____	233
Figura C.4 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ sem tratamentos. _____	234
Figura C.5 – Isotermas de Ads/Des do TiO ₂ sem tratamentos. _____	234
Figura C.6 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -Nb ₂ O ₅ sem tratamentos. _____	234
Figura C.7 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -La ₂ O ₃ sem tratamentos. _____	235
Figura C.8 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -TiO ₂ sem tratamentos. _____	235
Figura C.9 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ sem tratamentos. _____	235
Figura C.10 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ -TiO ₂ sem tratamentos. _____	236
Figura C.11 – Isotermas de Ads/Des do Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ sem tratamentos. _____	236
Figura C.12 – Isotermas de Ads/Des do Nb ₂ O ₅ calcinado e granulado. _____	236
Figura C.13 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ calcinado e granulado. _____	237
Figura C.14 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ calcinado e granulado. _____	237
Figura C.15 – Isotermas de Ads/Des do TiO ₂ calcinado e granulado. _____	237
Figura C.16 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -Nb ₂ O ₅ calcinado e granulado. _____	238
Figura C.17 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -La ₂ O ₃ calcinado e granulado. _____	238
Figura C.18 – Isotermas de Ads/Des do CeO ₂ -TiO ₂ calcinado e granulado. _____	238
Figura C.19 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ calcinado e granulado. _____	239
Figura C.20 – Isotermas de Ads/Des do La ₂ O ₃ -TiO ₂ calcinado e granulado. _____	239
Figura C.21 – Isotermas de Ads/Des do Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ calcinado e granulado. _____	239
Figura C.22 – Isotermas de Ads/Des do catalisador CN granulado. _____	240
Figura C.23 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PCN granulado. _____	240
Figura C.24 – Isotermas de Ads/Des do catalisador RCN granulado. _____	240
Figura C.25 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCN granulado. _____	241
Figura C.26 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PN granulado. _____	241
Figura C.27 – Isotermas de Ads/Des do catalisador RN granulado. _____	241

Figura C.28 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRN granulado. _____	242
Figura C.29 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCe granulado. _____	242
Figura C.30 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRL granulado. _____	242
Figura C.31 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRT granulado. _____	243
Figura C.32 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeN granulado. _____	243
Figura C.33 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeL granulado. _____	243
Figura C.34 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeT granulado. _____	244
Figura C.35 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLN granulado. _____	244
Figura C.36 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLN2 granulado. _____	244
Figura C.37 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLT granulado. _____	245
Figura C.38 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRNT granulado. _____	245

1 – INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética e os avanços nas pesquisas científicas quanto às mudanças climáticas, suas causas e efeitos têm fomentado a corrida tecnológica pela sustentabilidade da sociedade moderna em harmonia com o ecossistema. Assim, uma nova ordem global de gerenciamento e minimização da emissão de poluentes atmosféricos vem transformando gradualmente a matriz energética de inúmeros países.

Segundo NI *et al.* (2007), a dependência de combustíveis fósseis como fontes de energia tem causado sérios problemas ambientais como: poluição do ar, emissão de gases do efeito estufa, e a depredação dos recursos naturais. Além disso, em poucas décadas, o aumento contínuo da demanda energética e a deficiência de reservas de petróleo podem resultar em uma situação crítica, com aumento exponencial no custo energético (ALBERTON *et al.*, 2007). Neste contexto, o desenvolvimento de processos envolvendo fontes alternativas de energia, que sejam versáteis, limpas e capazes de promover a continuidade do avanço tecnológico advindo da implementação e uso extensivo da energia elétrica e dos motores à combustão interna pela humanidade, tem recebido especial atenção da comunidade científica.

A necessidade por alternativas renováveis tem se tornado cada vez mais urgente, e o emprego de fontes de energia como o sol, vento e biomassa, embora promissor, pode ser considerado limitado devido ao fato de serem geralmente específicos a determinadas localidades, intermitentes e, portanto, não estáveis (NI *et al.*, 2007). Apesar das peculiaridades relacionadas ao clima, a rígidos estudos sobre os potenciais riscos e impactos ambientais e, sobretudo, à logística de distribuição e custo estimado, o desenvolvimento de tecnologias para captação de energia solar, eólica, geotérmica etc, pode permitir sua utilização como fonte co-geradora de energia viabilizando a produção, armazenamento e distribuição de hidrogênio para utilização em células a combustível e/ou em motores a combustão de H₂.

Presente em inúmeras substâncias químicas, o fato de não encontrarmos na natureza hidrogênio puro, torna necessário o desenvolvimento de tecnologias para obtenção desse gás a partir de outras substâncias como, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois e água. Algumas tecnologias, como a eletrólise da água, por exemplo, requerem mais energia na produção de H₂ do que aquela gerada pelo mesmo em células a combustível, o que provoca um saldo energético negativo e inviabiliza sua utilização.

Por outro lado, os processos de reforma catalítica de hidrocarbonetos como o metano, e de álcoois como o metanol e o etanol, representam a esperança de redução dos custos para obtenção de H₂. A reforma catalítica do metano, utilizada industrialmente,

apresenta como desvantagem o fato de processar uma matéria prima, o gás natural, de origem fóssil com reservas limitadas, além do fato de seu processamento gerar CO₂ novo na atmosfera comprometendo o meio ambiente e contribuindo com o efeito estufa. Por sua vez, a reforma catalítica do metanol, um combustível obtido principalmente a partir do petróleo e da fermentação de açúcares do milho, apresenta como principal desvantagem a alta toxicidade do metanol, o que exige em seu manuseio e armazenamento cuidados especiais para que não constitua um risco direto à saúde humana. A utilização de etanol em reformadores para a produção de hidrogênio apresenta-se como um processo promissor e com vantagens sobre as demais substâncias. O etanol é menos tóxico e é produzido a partir da biomassa da cana de açúcar, uma fonte energética renovável de baixo custo amplamente utilizada no Brasil. Além disso, todo o CO₂ gerado no processo de reforma do etanol é assimilado pelas plantações de cana de açúcar, um ciclo fechado de produção e consumo de CO₂, resultando em balanço nulo de emissão de CO₂ novo na atmosfera.

Apesar das vantagens em relação aos processos de reforma do gás natural e do metanol, a reforma catalítica de etanol não é um processo totalmente estabelecido, o que torna necessário o desenvolvimento de catalisadores e de sistemas reacionais que promovam sua implantação industrial, comercial e/ou acoplamento a células a combustível. Apresentando caminhos complexos e envolvendo a ocorrência simultânea de inúmeras reações capazes de afetar seu desempenho, a reação de reforma a vapor do etanol ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$) pode ser considerada a reação objetivo no processo de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água por conduzir a um máximo rendimento de H₂ tendo como único subproduto o CO₂.

Considerando o exposto, e partindo de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa de reforma a vapor do etanol do laboratório de catálise do DEQ/UEM que levou à seleção em micro-escala (mg) do catalisador 5% Cu/Nb₂O₅, este trabalho visa contribuir para o desenvolvimento do processo de reforma a vapor do etanol propondo a utilização de catalisadores bimetálicos e sistemas de maiores dimensões, com maior massa de catalisador (cerca de 7 g) e com alimentação direta da mistura reagente em fase líquida sem a presença de inertes.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver/escolher materiais alternativos ao catalisador 5% Cu/Nb₂O₅, que serviu como catalisador de referência, para operação em temperaturas moderadas (250 – 500 °C) e pressão atmosférica na produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água. A escolha dos materiais foi realizada com base em resultados da literatura pertinente, sendo selecionados como componentes da fase ativa os metais Cu, Pd e Ru, e como componentes do suporte dos catalisadores os óxidos Nb₂O₅, CeO₂, La₂O₃ e TiO₂. Inicialmente foi avaliada a influência

da presença de metais nobres no catalisador Cu/Nb₂O₅ assim como catalisadores à base destes metais suportados em Nb₂O₅. A melhor combinação de fase ativa foi utilizada na avaliação dos suportes puros, sendo então avaliada a combinação de óxidos (suportes mistos) na razão molar metal/metal igual a 1. Os dois melhores catalisadores foram selecionados para testes de avaliação do efeito da temperatura. Em seguida, foi avaliado o efeito da vazão e da razão molar de reagentes H₂O/C₂H₅OH sobre o desempenho do melhor sistema catalisador/temperatura. Adicionalmente, foi realizada nova síntese do melhor catalisador, o qual foi submetido a teste catalítico de longa duração para avaliação de estabilidade, sendo posteriormente reativado com vapor d'água e submetido a nova avaliação na produção de hidrogênio a partir da reação entre etanol e vapor d'água. Um teste exploratório com catalisador monolítico de uso em sistemas de exaustão veicular também foi realizado visando compará-lo ao sistema de melhor desempenho deste trabalho. Os catalisadores foram sintetizados por impregnação com excesso de solvente e caracterizados por fluorescência de raios X, espectrometria de energia dispersiva de raios X, análises termogravimétrica e térmica diferencial simultânea, difração de raios X, análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, redução à temperatura programada e dessorção de NH₃ à temperatura programada.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A Economia do Hidrogênio

A importância do hidrogênio como vetor energético a ser explorado no século XXI para geração de energia limpa, seja em células a combustível, em motores a combustão interna ou turbinas, reside na idéia de estruturação de uma nova economia baseada no hidrogênio, a “Economia do Hidrogênio”. Este termo, segundo um estudo denominado Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2005), refere-se a “um mercado estruturado, criado a partir de um marco regulatório que permita a sua comercialização a preços competitivos, com qualidade, confiabilidade e segurança no suprimento”.

Com investimentos de diversos setores da sociedade, as ações envolvendo hidrogênio e células a combustível já ultrapassam a casa dos bilhões de dólares no mundo e a dos milhões no Brasil. Deste montante, uma quantia considerável é dedicada à pesquisa e desenvolvimento de reformadores para produção de H₂ e de infra-estrutura adequada para o estabelecimento de um mercado para o hidrogênio. Vale salientar que o estágio de desenvolvimento e a transição para a nova economia seguem ritmos diferenciados, característicos do comprometimento com novas tecnologias, do aporte financeiro e da competência e seriedade com que cada país administra sua base científica. Uma demonstração da seriedade com que é vista e da dimensão da nova economia no futuro é relatada por JOHNSTON *et al.* (2005), segundo o qual, o governo canadense estima que por volta do ano 2011 a demanda global por células a combustível atingirá 46 bilhões de dólares e empregará 150000 pessoas, e por volta de 2021, a indústria poderá movimentar mais de 2,6 trilhões de dólares. Diante destas perspectivas, o Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil reflete o nível de comprometimento com que o assunto começa a ser tratado dentro do país e, além disso, apresenta o modelo de desenvolvimento deste mercado, o qual deverá ser norteado pelas seguintes premissas:

- Redução de impactos ambientais, principalmente aqueles oriundos da poluição atmosférica em grandes centros urbanos;
- Redução da dependência de combustíveis fósseis;
- Produção de hidrogênio a partir do gás natural, no curto prazo (10 anos);
- Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia no médio prazo (15 a 20 anos), com ênfase na utilização do etanol;
- Desenvolvimento de base tecnológica para auferir confiabilidade aos consumidores;
- Sustentabilidade econômica no desenvolvimento do mercado para o hidrogênio;

- Planejamento da participação da indústria nacional de bens e serviços no desenvolvimento da nova economia.

Fator motivador essencial da criação da economia do hidrogênio, o Protocolo de Kyoto estabelece como metas principais a diminuição gradativa das emissões atmosféricas responsáveis pelo aquecimento global e a redução da dependência de combustíveis fósseis. Assim, para os 141 países signatários do Protocolo de Kyoto, é interessante economicamente o cumprimento das metas de redução, principalmente devido à implantação dos créditos de carbono, “commodities” negociáveis em bolsas de valores de todo o mundo, pelos quais países e empresas que não venham a cumprir suas metas de redução devem pagar.

Eis que, devido às dificuldades inerentes à nova tecnologia e em função do impacto econômico provocado pelo desrespeito às normas do Protocolo de Kyoto, surgem defensores de uma economia transitória, a “Economia do Carbono-Hidrogênio”, que deve constituir a base econômica no curto e médio prazo até o total estabelecimento do modelo econômico final. É o caso de MURADOV e VEZIROĞLU (2005), que defendem a criação de uma economia intermediária baseada no carbono-hidrogênio para que futuramente se estabeleça a economia do hidrogênio. Segundo os pesquisadores, atualmente, a maior parte da produção industrial de hidrogênio está baseada no processo de reforma a vapor do metano, que é uma fonte significativa de emissão de CO₂ na atmosfera. Estima-se que o potencial de aquecimento global da produção de hidrogênio via reforma a vapor do metano é 13,7 kg de CO₂ (equivalente) por kg de hidrogênio líquido produzido (CO₂ responde por 77,6% do potencial de aquecimento global do sistema). Uma planta típica de reforma a vapor do metano com capacidade de 10⁶ m³ de hidrogênio por dia produz 0,3 – 0,4 milhões de m³ de CO₂ por dia que são geralmente lançados na atmosfera. Assim, o fato da produção de hidrogênio estar baseada em combustíveis de origem fóssil está associado com a emissão de enormes quantidades de CO₂ podendo diminuir o apelo ambiental do hidrogênio como um combustível ecologicamente limpo.

MURADOV e VEZIROĞLU (2005) vêem boas perspectivas para a utilização de carbono e acreditam que a solução seja a implantação de tecnologias para a dissociação térmica de hidrocarbonetos (gás natural) a carbono e hidrogênio. Desta forma, propõem uma infra-estrutura na qual o hidrogênio, componente do gás natural, é usado como vetor para produção de energia limpa e o carbono é usado em diversas áreas de aplicação tais como: materiais de construção; geração de energia utilizando células a combustível de carbono direto; melhoramento de solos e correção ambiental.

É preciso salientar que a “Economia do Carbono-Hidrogênio” é defendida apenas como uma fase de transição devido à necessidade de desenvolvimento de tecnologias capazes de tornar a produção de hidrogênio mais limpa, utilizando fontes renováveis (água, etanol etc.) e viabilizando a diminuição da emissão de CO₂ novo na atmosfera e o cumprimento das metas de redução estipuladas pelo Protocolo de Kyoto.

Desta forma, embora existam barreiras, está claro que, em função do esforço político e do nível de investimentos para implementação do hidrogênio na matriz energética mundial, a conquista tecnológica e a adaptação dos mercados à “Economia do Hidrogênio” é uma questão de tempo. Portanto, para o Brasil, é extremamente interessante a possibilidade de abertura de novos mercados para o etanol e suas tecnologias por meio do desenvolvimento de reformadores catalíticos para geração de hidrogênio, o que, além de resultar em desenvolvimento sócio-econômico pode remeter o país à condição de grande exportador mundial de tecnologia e energia limpa.

2.2 – Produção de Hidrogênio

Hidrogênio tem assumido um importante papel em um grande número de aplicações industriais de pequena escala (reações de hidrogenação envolvendo fármacos e química fina), média escala (manufatura de produtos químicos como anilina, ciclohexanol e butanol) e também de grande escala (manufatura de produtos químicos importantes como a amônia e o metanol, hidroprocessamento de petróleo como a hidrodemetalização, hidrodeceração, hidrodessulfurização, hidrocraqueamento, hidrogenitrogenação entre outras). Os processos e tecnologias para a produção de hidrogênio têm passado por modificações substanciais nas últimas décadas. A economia e a seleção dos processos dependem da escala de operação, localização, disponibilidade da matéria prima, etc. (VASUDEVA *et al.*, 1996).

Com a flutuação dos preços internacionais do petróleo devido ao “lobby” promovido pelas grandes nações produtoras e, não menos importante, pela consciência de que os combustíveis fósseis são limitados e não-renováveis, as pesquisas em combustíveis e fontes renováveis de energia vêm crescendo em ritmo acelerado. O hidrogênio é um composto com grande capacidade de armazenar energia, e por este motivo seu uso como fonte renovável de energia elétrica e combustível vem sendo amplamente pesquisado.

No estado natural e, sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Como é quimicamente muito ativo e raramente permanece como um único elemento, por isso o encontramos normalmente combinado com outros elementos, como o oxigênio na água, o carbono no metano, e nos compostos orgânicos. O

hidrogênio ligado em compostos orgânicos e na água constitui 70% da superfície terrestre. A quebra destas ligações na água permite produzir hidrogênio e então utilizá-lo como combustível. Existem muitos processos que podem ser utilizados para quebrar estas ligações.

Segundo o Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2005) o processo de produção do hidrogênio demanda a utilização de dois insumos básicos: o químico e o energético (Tabela 2.1).

De forma geral, os compostos orgânicos considerados como insumos químicos nos processos de produção de hidrogênio são também utilizados como insumos energéticos, como é o caso do etanol, das biomassas e do gás natural. A água, por sua vez, requer a adição de energia elétrica para produzir hidrogênio, que pode ser gerada por fonte hidráulica, solar, eólica ou termelétrica.

As reações de reforma a vapor, particularmente as de metano, metanol e etanol, embora sejam endotérmicas e limitadas pelo equilíbrio termodinâmico, são consideradas as mais promissoras fontes de hidrogênio para aplicação em células a combustível. Nestas reações utiliza-se energia térmica para separar o hidrogênio do carbono nos hidrocarbonetos ou alcoóis, por exemplo, do metano ou do metanol, e envolve a reação destes combustíveis com vapor d'água em superfícies catalíticas.

Tabela 2.1 – Processos, insumos químicos e energéticos para produção de H₂ no Brasil.

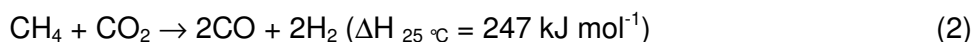
Processo	Insumo Químico	Insumo Energético
Reforma do etanol	Etanol	Etanol
Eletrólise	Água	Eletricidade
Reforma do gás natural	Gás natural	Gás natural
Gaseificação de biomassa	Biomassa	Biomassa
Biogás (processo biológico)	Biomassa	Não há
Alternativos	Água e biomassa	Calor ou nenhum

Fonte:- Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2005).

Como fontes principais para a produção de hidrogênio pode-se citar:

- Gás Natural – fonte de energia rica em hidrogênio, composto principalmente por CH₄, o qual apresenta a relação de um átomo de carbono para quatro átomos de hidrogênio. Hoje, aproximadamente a metade da produção de hidrogênio no mundo provém do gás natural, e a maior parte da produção em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos.

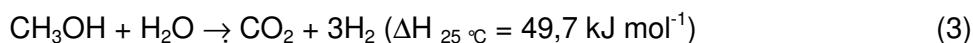
As reservas mundiais de gás natural são da ordem de $1,4 \times 10^{14} \text{ m}^3$ e o metano, um dos seus principais componentes, pode ser empregado nas seguintes reações de interesse industrial:



Vale ressaltar que dentre as duas reações, a primeira é mais utilizada por demandar menor energia e produzir maior quantidade de hidrogênio, no entanto, a segunda produz uma razão H_2/CO mais adequada para a produção de metanol, ácido acético e hidrocarbonetos destacando sua aplicação nestes processos.

- Metanol – O metanol é um líquido incolor, que possui um odor suave à temperatura ambiente. Atualmente, o metanol é uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química. O metanol já foi conhecido como álcool da madeira, devido à sua obtenção comercial a partir da destilação destrutiva da madeira.

A produção industrial de hidrogênio via metanol baseia-se no processo de reforma a vapor do metanol na presença do catalisador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em temperaturas próximas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica, produzindo uma mistura de H_2 , CO e CO_2 . A principal reação envolvida na reforma a vapor do metanol é:



A reação de reforma do metanol tem grande importância industrial por proporcionar a produção de H_2 por meio de um processo com baixo custo energético e tendo o CO_2 como única impureza, e ocorrer na presença de reagentes líquidos de fácil transporte. Por ser um processo industrial consolidado, estudos sobre a aplicação da reforma do metanol acoplado a células a combustível veiculares têm sido realizados intensivamente nos últimos anos com o intuito de aperfeiçoá-lo.

- Água – A água deverá ser uma das principais fontes de hidrogênio no futuro. Companhias de energia no Brasil estão começando a pesquisar a viabilidade econômica de se produzir hidrogênio a partir da água utilizando energia de usinas hidrelétricas. A idéia é utilizar a água durante a madrugada, período em que a demanda por energia é baixa e de menor custo.

Para extrair o hidrogênio da molécula de água (H_2O), utiliza-se o processo de eletrólise. A eletrólise faz uso da eletricidade para romper a água em átomos de

hidrogênio e oxigênio, passando por ela uma corrente elétrica. Este processo existe há mais de 100 anos e seu funcionamento consiste de dois eletrodos, um negativo (ânodo) e outro positivo (cátodo) que são submersos em água pura, à qual se deu maior condutibilidade pela aplicação de um eletrólito, tal como um sal, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo.

As cargas elétricas da corrente quebram as ligações químicas entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio e separa os átomos, criando partículas carregadas (íons). A tensão necessária para quebrar a molécula de água varia conforme a pressão ou a temperatura são alteradas. Visualmente, o hidrogênio borbulha em direção ao eletrodo de carga negativa (ânodo), e o oxigênio rumo ao eletrodo de carga positiva (cátodo). A menor quantidade de eletricidade necessária para eletrolisar um mol de água é de 65 Wh (25 °C).

A eletrólise não tem sido muito utilizada porque os custos da eletricidade usada no processo impedem que ela concorra com o processo de reforma a vapor do gás natural. O hidrogênio obtido pela eletricidade pode custar de três a quatro vezes mais que o obtido por reforma a vapor do gás natural. No futuro, à medida que o gás natural for ficando mais escasso e caro, provavelmente a eletrólise se tornará competitiva. No Brasil, pode-se aproveitar a rede de distribuição e produzir hidrogênio nos horários fora de pico, como durante a madrugada, tornando o processo mais barato. Por outro lado, se os custos das células fotovoltaicas, de geração eólica, hídrica e geotérmica, formas de energia renováveis e livres de carbono, diminuïrem, a eletrólise poderá, por meio destes métodos, ser também uma opção atrativa.

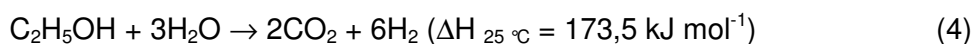
- Biomassa – A biomassa oferece as melhores perspectivas entre todas as fontes de energia renováveis e como fonte de hidrogênio, seja produzindo álcool (etanol), metanol ou metano (CH₄). A cana-de-açúcar, o milho, as florestas cultivadas, soja, dendê, girassol, mandioca, palha de arroz, lascas ou serragem de madeira, dejetos de criação animal, são bons exemplos de biomassa. Seu valor energético é alto, pois uma tonelada de matéria seca gera 19 GJ. Um hectare de cana-de-açúcar produz 980 GJ e a mesma área reflorestada gera 400 GJ.
- Algas e Bactérias – Os processos biológicos e fotobiológicos enzimáticos utilizam algas e bactérias para produzir hidrogênio. Sob condições específicas, os pigmentos existentes em certos tipos de algas absorvem energia solar. As enzimas na célula de energia atuam como catalisadores para decompor as moléculas de água. Algumas bactérias também são capazes de produzir hidrogênio, mas diferentemente das algas necessitam de substratos para seu crescimento. Os

organismos não apenas produzem hidrogênio, mas também podem diminuir a poluição ambiental.

Sabe-se de longa data que as algas produzem pequenas quantidades de hidrogênio, mas até recentemente os cientistas não haviam encontrado um método factível para aumentar esta produção. Cientistas da Universidade da Califórnia, em Berkeley, e o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL) encontraram uma solução. Após permitir que a cultura de algas crescesse sob condições normais, os pesquisadores privaram-nas de enxofre e oxigênio. Após muitos dias gerando hidrogênio, a cultura de algas foi colocada novamente sob condições normais por alguns poucos dias, permitindo assim que armazenassem mais energia. O processo pode ser repetido várias vezes. A produção de hidrogênio por algas pode eventualmente promover um meio prático e de baixo custo para a conversão de luz solar em hidrogênio.

- Gasolina e Diesel – A gasolina e o diesel também podem ser utilizados para produzir hidrogênio para as células a combustível, mas são mais inconvenientes por terem uma estrutura com diversas moléculas. A única vantagem seria o aproveitamento da sua infra-estrutura estabelecida em postos servindo como transição para o modelo de postos a hidrogênio no futuro. Porém, no Brasil a tendência mais provável deverá ser o aproveitamento da infra-estrutura estabelecida pelo álcool (etanol).
- Etanol – O etanol é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil. É proveniente de fonte renovável, pouco poluente, e se aplicado em células a combustível, possibilita uma eficiência energética maior que a utilizada hoje e com praticamente nenhuma emissão de poluentes. Dada a disponibilidade do combustível no Brasil e o menor risco de manipulação comparado com o metanol, sua aplicação estacionária também é interessante e é considerada por alguns grupos de pesquisa. É um combustível particularmente interessante em regiões com grande produção de cana-de-açúcar ou cereais.

A reforma a vapor do etanol utiliza uma mistura reagente de água e etanol vaporizados, e assim como ocorre na reforma a vapor do metano e do metanol a reação de reforma a vapor do etanol também é uma reação endotérmica (absorve calor) e por isso necessita de uma fonte externa de energia (4), que pode ser a combustão do próprio etanol:



A utilização do etanol em substituição ao metanol é favorecida, pois o balanço de CO₂ é nulo, ou seja, o dióxido de carbono gerado na reação de reforma é consumido na produção de cana-de-açúcar ou de cereais, não contribuindo para o aumento de CO₂ na atmosfera. Quando o etanol é usado em uma célula a combustível, pode gerar além de energia, importantes contribuições ambientais, além de abrir novos mercados com a geração distribuída e com aplicações avançadas em sistemas de transporte. Por este motivo, a indústria do etanol está começando a ter um papel mais importante nos mercados futuros (Fonte: Ambiente Brasil e Portal Célula a Combustível).

2.3 – Reações de Reforma a Vapor

Devido ao interesse no uso de células a combustível, uma tecnologia não poluente e de alta eficiência energética, pode-se observar o crescente interesse da comunidade científica na descoberta e/ou aprimoramento de processos de produção de hidrogênio para tais aplicações. Neste contexto, consideradas extremamente importantes para o avanço da tecnologia de células a combustível não-estacionárias, as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois têm ocupado posição de destaque.

As reações de reforma a vapor são caracterizadas pela alimentação de um hidrocarboneto ou um álcool juntamente com vapor d'água em um reator catalítico, no qual ocorre a reação tendo como produtos o H₂ e o CO₂. Essas reações possuem, em geral, caráter endotérmico, e desta forma requerem uma fonte de energia externa ao sistema para sua realização. Além disso, devido às dificuldades inerentes aos sistemas catalíticos empregados, elas dificilmente ocorrem sem que haja a formação de subprodutos através de reações paralelas, termodinamicamente possíveis às condições empregadas no processo, o que implica na demanda pelo desenvolvimento de catalisadores e reatores cada vez mais específicos a cada reação.

Dentre os compostos mais comumente empregados nas reações de reforma a vapor pode-se destacar o metano (5), o metanol (3) e mais recentemente o etanol (4), com aplicações industriais já consolidadas em termos de processo para os dois primeiros casos. A reforma a vapor do etanol ainda não possui aplicação industrial, no entanto, as pesquisas em torno deste processo têm aumentado significativamente, tanto pela sua potencial aplicação em células a combustível como pela facilidade da utilização do etanol como matéria-prima.

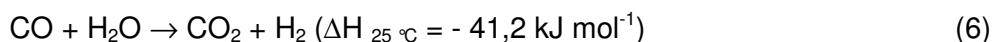
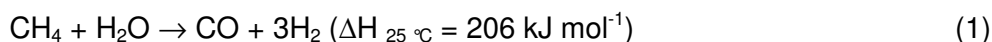




No trabalho de desenvolver e/ou escolher um catalisador para a reação de reforma a vapor do etanol, em função das dificuldades encontradas e já relatadas por diversos pesquisadores, cabe considerar que os processos em estágio de desenvolvimento mais adiantado (metano e metanol) sejam mais que uma fonte inspiradora, permitindo, sempre que possível, uma soma de experiências. Assim, nesta seção, os tópicos seguintes são dedicados à apresentação de resultados de trabalhos a respeito das reações de reforma a vapor do metano e do metanol, sendo a seção seguinte inteiramente dedicada a aspectos relevantes do processo e do desenvolvimento de catalisadores para a reação objetivo deste trabalho, a reação de reforma a vapor do etanol.

2.3.1 – Reação de Reforma a Vapor do Metano

Segundo FONSECA e ASSAF (2005), as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos, especialmente do metano, principal componente do gás natural, é a forma mais usada e a mais econômica para produzir hidrogênio. Este processo pode ser representado pelas seguintes reações:



Amplamente utilizada para produção de hidrogênio e gás de síntese, a reforma a vapor do metano tem apresentado algumas dificuldades que acabam por constituir uma verdadeira barreira à redução de custos do processo. Entre as principais dificuldades encontradas pode-se citar: a desativação do catalisador; os problemas de transferência de massa e calor no leito do reator e a alta temperatura do processo.

Os catalisadores comerciais utilizados na reforma a vapor do metano são geralmente à base de Ni, com teor de níquel entre 12 e 20%, suportados em um material refratário como a α -alumina e geralmente dopados com uma variedade de promotores como o potássio, o cálcio e o magnésio ou combinações destes, que são adicionados na superfície catalítica, como supressores, com o objetivo de retardar ou evitar a deposição de carbono, na forma de coque, sobre o catalisador (WANG *et al.*, 2004).

Devido ao fato que uma alimentação contendo baixas razões vapor/metano favorece a deposição de coque levando à desativação dos catalisadores, as indústrias têm contornado o problema utilizando excesso de vapor d'água na alimentação do reator,

o que onera o processo devido à maior demanda energética (FONSECA e ASSAF, 2005 e RIZZO, 2002).

Embora a adição de excesso de vapor d'água ao processo minimize a formação de coque, acredita-se que a solução para este problema encontra-se no desenvolvimento de melhores catalisadores para este processo. Desta forma, tem-se buscado alternativas que compreendem a utilização de diferentes métodos de preparação de catalisadores, a adição de promotores e o desenvolvimento de novos suportes e de novos reatores que viabilizem melhorias no sentido de minimizar problemas de transferência de massa e calor que influenciam diretamente na vida do catalisador e, portanto, do processo.

FONSECA e ASSAF (2005) prepararam catalisadores à base de Ni a partir de precursores tipo hidrotalcita preparados por diferentes métodos após verificar que alguns estudos mostravam que o uso destes precursores minimiza a formação de coque desde que todos os cátions estejam homoganeamente distribuídos dentro de espécies brucita superficiais da estrutura aniônica hidrotalcita. Neste trabalho, os testes catalíticos foram realizados em um micro reator de leito fixo (quartzo) com o objetivo de avaliar a atividade do catalisador para produção de hidrogênio, a distribuição de produtos e a formação de coque como uma função do tempo de reação. A temperatura de reação variou entre 650 e 750 °C para uma razão molar de H_2O_{vap}/CH_4 igual a 4/1 e vazão de CH_4 ajustada em 40 cm^3/min . Os autores também avaliaram o efeito da variação da razão molar H_2O_{vap}/CH_4 (4/1 e 2/1) na alimentação para temperatura de 750 °C e vazão de CH_4 de 40 cm^3/min , além do processo de desativação do catalisador devido à formação de coque para uma razão molar H_2O_{vap}/CH_4 na alimentação igual a 0,5. Os autores concluíram que os catalisadores obtidos via precursores hidrotalcita foram ativos e estáveis na reação de reforma a vapor do metano. A baixa quantidade de carbono formada sobre a superfície do catalisador confirmou a hipótese que a estrutura de camadas da hidrotalcita conduziu a uma distribuição homogênea da fase ativa. Comparando os diferentes métodos de preparação verificou-se que o precursor obtido por meio de quelatos de Ni foi o mais ativo na conversão do metano, com alto rendimento a hidrogênio, provavelmente porque eles forneceram a melhor distribuição da fase ativa do catalisador.

Por sua vez, WANG *et al.* (2004) desenvolveram catalisadores à base de Rh altamente ativos e resistentes à deposição de coque quando aplicados na reação de reforma a vapor do metano. A carga de Rh foi otimizada sobre um suporte estável constituído de $MgO-Al_2O_3$ para aumentar a produtividade volumétrica com relação à conversão de metano. Os catalisadores foram preparados utilizando o método da impregnação úmida e os teores percentuais mássicos utilizados foram: 1, 5 e 10% de Rh e 6% de MgO , respectivamente em α -alumina. A atividade dos catalisadores foi testada em micro reator catalítico de quartzo com 4 mm de diâmetro interno utilizando 100 mg de

catalisador diluídos em α -alumina de mesmo tamanho de partículas, na razão alumina/catalisador 4/1. Uma mistura de metano e água com razão molar vapor/carbono variável foi introduzida no reator com tempo de contato variando entre 1 e 25 ms. Os catalisadores apresentaram alta atividade indicada pela alta conversão de metano em curtos tempos de contato. Os resultados experimentais também mostraram que o catalisador exibiu excelente resistência à deposição de coque para uma razão estequiométrica vapor/carbono igual a 1. O ródio claramente apresentou estrutura sensível à reação de reforma a vapor do metano no limite de tamanho do Rh cristalino examinado. O catalisador 10% Rh-MgO/Al₂O₃, apresentou a maior produtividade volumétrica para reforma a vapor do metano, sendo também avaliado em uma estrutura engenheirada em um reator micro canal. O aumento da transferência de massa e calor no catalisador para este tipo de reator resultou em melhor desempenho na reação de reforma a vapor do metano.

KUSAKABE *et al.* (2004) prepararam catalisadores 10% Ni suportados em ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ com razões molares Ce/Zr iguais a 1/99, 15/85, 25/75 e 50/50. Os resultados obtidos com estes catalisadores foram comparados com um catalisador de níquel suportado em γ -Al₂O₃ objetivando uma avaliação da influência do suporte no processo de reforma a vapor do metano operando em temperaturas entre 500 e 800 °C. Os experimentos foram realizados em um reator de quartzo com diâmetro interno de 10 mm contendo 100 mg de catalisador, inseridos no centro do leito do reator. A mistura reacional foi alimentada a uma vazão de 90 L/min composta de CH₄/H₂O/Ar na razão molar 1/2/3 respectivamente. Não foi verificada atividade para o catalisador Ni/Al₂O₃ e Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ entre as temperaturas de 500 e 600 °C, no entanto, para a temperatura de 800 °C eles apresentaram uma atividade maior do que Ni/ZrO₂, Ni/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂ e Ni/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂. Segundo os pesquisadores, a atividade catalítica dos catalisadores à base de óxidos mistos é dependente de suas propriedades estruturais, quando a reação é realizada a altas temperaturas. Desta forma, o catalisador com estrutura cúbica (Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂) é mais ativo que os catalisadores com estruturas tetragonal (Ni/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂ e Ni/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂) e monoclinica (Ni/ZrO₂). O catalisador mais ativo foi Ni/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂, para temperaturas entre 500 e 600 °C. As seletividades a CO encontradas para os catalisadores Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ foram baixas porque o uso de CeO₂ promove a oxidação do CO via reação de deslocamento gás d'água. A redutibilidade de Ce-ZrO₂ facilita a produção de espécies oxigênio altamente móveis, possível por um ciclo redox de Ce⁴⁺/Ce³⁺. Sítios de céria parcialmente reduzidos produzem espécies de oxigênio ativas a partir de moléculas de água. Metano é reduzido a hidrogênio sobre sítios de Ni. O material carbonáceo sobre os sítios de Ni reage com o oxigênio espalhado

no suporte. Como resultado, a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador pode ser diminuída.

A influência da carga metálica (1, 3 e 5%) sobre a conversão de CH₄ a 600 °C em catalisadores de Pt, Ru e Rh suportados em Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂ também foi examinada. Os resultados obtidos para a conversão de CH₄ na presença de catalisadores com teor metálico de 3%, em massa, foram de 46,5% para a Pt, 39,7% para o Ru e 52,9% para o Rh. Comparando-se o desempenho destes catalisadores com o do catalisador 10% Ni/Ce_{0,15}Zr_{0,85}O₂ para a reação realizada nas temperaturas entre 500 e 800 °C, conclui-se que o Rh foi o mais ativo na conversão de CH₄ seguido por Ru e Pt com desempenhos muito semelhantes e posteriormente por Ni, que apresentou a menor atividade. No entanto, avaliando o desempenho destes catalisadores quanto à seletividade a CO, no mesmo intervalo de temperaturas e nas mesmas condições reacionais, observou-se que o catalisador 10% Ni foi o menos seletivo, enquanto os catalisadores à base de Rh, Ru e Pt apresentaram comportamentos muito semelhantes (KUSAKABE *et al.*, 2004).

O efeito da modificação estrutural do promotor CeO₂ sobre atividade catalítica do catalisador 2% Pd – 10% CeO₂/γ-Al₂O₃ utilizado na reação de reforma a vapor do metano foi avaliado por CRACIUN *et al.* (2002). As modificações da estrutura de CeO₂ foram induzidas de diferentes formas, a saber: *i*) pelo uso de diferentes precursores de cério e *ii*) pelo tipo da atmosfera de calcinação (rica em O₂ ou rica em H₂) usada durante a preparação do catalisador. Os catalisadores foram preparados de acordo com o método da impregnação úmida em duas etapas: na primeira o CeO₂ foi suportado em γ-Al₂O₃ e em seguida adicionou-se o Pd. Os precursores de Ce foram o Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ ou o Ce(OC₂H₄OCH₃)₄ e os suportes (CeO₂/γ-Al₂O₃) resultantes foram denominados CeN e CeA respectivamente. O catalisador Pd/CeN calcinado em atmosfera oxidante apresentou os melhores resultados em termos de atividade catalítica dentre todos os catalisadores testados. Os autores observaram um efeito de sinergismo entre o Pd e o CeO₂/γ-Al₂O₃, conduzindo a velocidades de reação de aproximadamente duas ordens de grandeza maior quando comparadas com a dos catalisadores não promovidos com céria.

Por outro lado, os catalisadores CeO₂/γ-Al₂O₃ reduzidos sob fluxo de H₂ (200 °C por 2 h) não apresentaram atividade para a reação, todavia, a presença de Pd nestes catalisadores conduziu a uma pequena atividade. Tanto o Pd quanto o CeO₂ estavam presentes na superfície do suporte γ-Al₂O₃ na forma de pequenos cristalitos. O uso de um alcóxido como precursor de cério e de uma atmosfera redutora durante a preparação dos catalisadores, promoveram a formação de pequenos cristalitos e um menor grau de cristalinidade das partículas de CeO₂ (CeO_x, com x < 2). A interface Pd/CeO₂ foi afetada pelas condições de pré-tratamento e pelos precursores usados na preparação do

catalisador, com um subsequente efeito sobre a atividade catalítica. A atividade e o efeito de sinergismo do catalisador Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ são fortemente dependentes da cristalinidade, da dispersão e da estequiometria do promotor (CeO₂) depositado sobre o suporte (γ-Al₂O₃). Óxido de cério altamente cristalino aumenta a atividade catalítica dos catalisadores suportados de Pd quando usados na reação de reforma a vapor do metano. Segundo os pesquisadores, é certo que processos como a degradação do CeO₂ (formação de fase amorfa e defeitos significantes do Ce³⁺), a aglomeração de Pd e CeO₂, e a encapsulação de Pd são principalmente responsáveis pela desativação do catalisador. A interface Pd/CeO₂ tem um importante papel na estrutura superficial do catalisador modificando o estado de oxidação do Pd (CRACIUN *et al.*, 2002).

RAMÍREZ-CABRERA *et al.* (2003) estudaram a reação de reforma a seco e a vapor do metano na presença de céria e de céria dopada com cátions Nb. A céria foi produzida pela precipitação do hidróxido de cério a partir de uma solução aquosa contendo nitrato de cério e mediante adição de hidróxido de amônio como agente precipitante em pH final entre 7-8. O precipitado depois de lavado e seco foi calcinado a 1000 °C por 1 h obtendo-se o CeO₂. A céria dopada com Nb foi sintetizada pelo método da co-precipitação do hidróxido de cério a partir de nitrato de cério aquoso e cloreto de nióbio. O teor de Nb foi de 1,4 e de 5% (expresso como fração de cátion). A reação de reforma a vapor do metano foi realizada à temperatura de 900 °C e à pressão atmosférica em um micro reator de quartzo. A composição da mistura na alimentação variou entre 1 e 5% de CH₄ e de 1 a 6% de H₂O diluídos em He. Os principais produtos obtidos com a reforma a vapor foram H₂, CO e uma pequena quantidade de CO₂, o que indica uma pequena contribuição a partir da reação de deslocamento gás d'água. De acordo com estes estudos, a velocidade da reação de reforma a vapor do metano sobre céria e Nb-céria é essencialmente independente da pressão parcial do vapor a 900 °C. Os autores observaram ainda que o hidrogênio tem um efeito inibidor significativo. Os resultados sugerem um mecanismo redox em que a velocidade da reação é controlada pela lenta reação na superfície entre uma espécie de carbono com o oxigênio da céria, e uma reação mais fácil entre o vapor e a céria para completar o estoque de oxigênio. A presença de nióbia na céria (Nb-céria) diminuiu a velocidade da reação de reforma a vapor devido principalmente a uma forte segregação de Nb para a superfície da céria. Contudo, estes catalisadores se mostraram extremamente resistentes à deposição de carbono, inclusive para razões vapor/metano menores que 1.

Desta forma, observa-se pela literatura uma gama de variáveis e as possibilidades criadas por cada uma para melhorar o desempenho de sistemas para a reforma a vapor do metano com o objetivo de maximização da produção de H₂, da vida útil do catalisador e da conversão total de CO a CO₂. Na literatura discute-se ainda a cinética da reação de

reforma a vapor do metano, que de acordo com HOU e HUGHES (2001), é um processo um tanto complexo, que não envolve somente a transferência e difusão dos reagentes e produtos entre a fase gasosa e a superfície do catalisador tão bem como com o seu interior, mas também as diversas reações que ocorrem simultaneamente em série ou em paralelo. Uma vez que a cinética da reação de reforma a vapor do metano foi avaliada na presença de diferentes tipos de catalisadores, com composições variadas, preparados por diferentes métodos e de diferentes tamanhos de partículas sobre um extenso limite de temperaturas e pressões, não é surpreendente a existência na literatura de diferentes mecanismos conduzindo a diferentes equações de velocidade. Existem duas razões principais para explicar os diferentes mecanismos propostos para a reação de reforma a vapor do metano, a saber:

- A mudança na composição do catalisador modifica não somente os valores dos parâmetros do modelo cinético, mas também modifica a estrutura do modelo cinético devido à mudanças no mecanismo da reação;
- Os efeitos difusivos, em alguns experimentos, muitas vezes resultam em equívocos no modelo cinético.

Desta forma, torna-se impossível desenvolver mecanismos de reação generalizados, que possam ser aplicados a diferentes tipos de catalisadores, com somente uma mudança nos parâmetros para o ajuste de cada catalisador (HOU e HUGHES, 2001).

Vale salientar que em HOU e HUGHES (2001) pode-se encontrar o desenvolvimento do estudo cinético para a reação de reforma a vapor do metano na presença de um catalisador comercial de Ni/ α -Al₂O₃, o que vem contribuir enormemente para o desenvolvimento de novos reatores à medida que propicia a simulação para diferentes sistemas reacionais.

Embora os pesquisadores ainda não tenham encontrado uma solução definitiva para os problemas apontados, avanços significativos foram alcançados, de modo que, hoje já se torna possível uma compreensão mais detalhada do processo e de suas limitações, podendo-se dizer que a pesquisa em torno desta tecnologia se encontra em estágio maduro, com lenta mudança em sua base de conhecimento.

2.3.2 – Reação de Reforma a Vapor do Metanol

Assim como o processo de reforma a vapor do metano, o processo de reforma a vapor do metanol, o menor composto orgânico de funcionalidade álcool, tem sido utilizado industrialmente para produção de hidrogênio. Os catalisadores empregados no

processo em escala industrial são, em geral, compostos por $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, podendo-se encontrar no mercado variações quanto à proporção dos elementos metálicos (Cu, Zn, Al), à forma de disposição e às propriedades texturais do catalisador. Estes catalisadores são extensivamente estudados, e por isso, considerados por PAPAVALIOU *et al.* (2005) o catalisador estado da arte para o processo.

O processo de reforma a vapor do metanol é de grande importância por proporcionar a produção de H_2 com baixo custo energético a partir da vaporização de reagentes líquidos de manuseio relativamente fácil, o que destaca sua utilização para aplicações acopladas a células a combustível não estacionárias. Os principais obstáculos da reforma a vapor são a natureza endotérmica da reação e sua lenta resposta à partida do processo, que podem ser suavizados pela co-alimentação de oxigênio juntamente com metanol e vapor d'água, de modo que a combustão de parte do metanol forneça o calor requerido para a reação de reforma (PAPAVALIOU *et al.*, 2005).

Segundo PURNAMA *et al.* (2004), o interesse na produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível em automóveis está crescendo por razões ambientais e por sua alta eficiência energética. Contudo, existem poucos combustíveis candidatos à utilização em processo de reforma "on-board", podendo-se destacar entre os melhores candidatos o metanol, o etanol, o diesel e a gasolina. No entanto, um dos principais obstáculos da reforma a vapor do metanol é a formação de CO como subproduto. No processo realizado com catalisadores à base de cobre, a quantidade de CO presente na corrente de produtos secos, para altas conversões de metanol, é de 10^3 - 10^4 ppm, no mínimo 50 vezes mais do que a quantidade permitida (<20 ppm) para aplicação em células a combustível. O mecanismo da reação de reforma a vapor do metanol com respeito à produção de CO pode ser dividido em três grupos: *i)* CO é produzido diretamente através da decomposição do metanol e reage posteriormente por meio da reação de deslocamento gás d'água (WGS); *ii)* CO é produzido como um produto secundário da reação reversa de deslocamento gás d'água (RWGS); *iii)* a formação de CO não é considerada na cadeia de reações.

Atualmente, existem três possibilidades para impedir ou prevenir que CO seja introduzido na célula a combustível: *i)* um módulo extra é adicionado entre o reator de reforma a vapor e a célula a combustível, realizando a separação do hidrogênio através de membranas de Pd ou a oxidação seletiva do CO; *ii)* um novo projeto para o reformador é empregado, ou seja, a purificação é integrada no reator de reforma; *iii)* um novo catalisador é desenvolvido de modo que seja ativo para reforma a vapor, mas não produza CO (PURNAMA *et al.*, 2004).

Sobre a influência da limitação difusional intra-partícula na formação de CO utilizando dois diferentes tamanhos de partículas (0,71-1 e 0,45-0,5 mm) em estado puro,

e também, diluídas com nitreto de boro no caso do catalisador de maior tamanho de partículas, PURNAMA *et al.* (2004) verificaram que os principais fatores que influenciam a produção de CO na reforma a vapor do metanol sobre catalisadores de Cu são:

- Temperatura de reação;
- Tempo de contato, conversão de metanol, respectivamente;
- Razão molar metanol/água;
- Presença de oxigênio na mistura gasosa contendo metanol;
- Tamanho de partícula do catalisador (limitação da difusão intra-partícula);
- Tratamento mecânico do catalisador (por exemplo: diluição do catalisador);
- Heterogeneidade da superfície do cobre ocasionada a partir de defeitos devido à carga de Cu ou a diferentes morfologias das partículas de Cu.

Entre as soluções potenciais apontadas para diminuir a concentração de CO na distribuição dos produtos estão:

- O uso de catalisadores delgados (“casca de ovo”), que, em geral, são constituídos de metais nobres e possuem uma rota de síntese complexa;
- O uso de micro reator tubular tendo suas paredes finamente recobertas com catalisador, ou micro reator com tubos de cobre que possam ser ativáveis;
- O uso de catalisador diluído;
- Melhorar a homogeneidade da superfície e a dispersão dos catalisadores pela preparação e procedimentos de tratamento apropriados (PURNAMA *et al.*, 2004).

No desenvolvimento de catalisadores e reatores mais eficientes para a reação de reforma a vapor do metanol, o estudo cinético da reação é um dos passos mais importantes, pois, além de permitir análises mais completas e detalhadas a respeito do mecanismo de reação e de suas limitações, permite a simulação do comportamento cinético do catalisador em modelos de reatores previamente à sua construção, evitando gastos e agilizando o processo de desenvolvimento como um todo.

No caso da reação de reforma a vapor do metanol, o desenvolvimento do estudo cinético com as expressões finais para a velocidade de produção ou desaparecimento de cada componente, bem como, um modelo cinético global podem ser encontrados nos trabalhos de PEPPLEY *et al.* (1999a) e PEPPLEY *et al.* (1999b). Segundo os pesquisadores, em estudos anteriores sobre a reação de reforma a vapor do metanol assumiu-se que o processo era simplesmente o reverso da síntese do metanol, acreditando-se que este era produzido pela hidrogenação direta de CO, e conseqüentemente a reforma a vapor do metanol (3) ocorria formando CO e H₂, seguida

pela reação de deslocamento gás d'água (6). Mais tarde, com o surgimento da idéia de que o metanol poderia ser produzido a partir da hidrogenação do CO₂, o esquema de reação para a reforma a vapor do metanol também foi modificado. A formação de CO₂ pela reação direta de metanol com vapor d'água passou a ser considerada e diferentes opiniões a respeito da importância da reação de deslocamento gás d'água passaram a ser relatadas. A reação de decomposição do metanol (7) também foi desconsiderada por diversos pesquisadores.

PEPPLEY *et al.* (1999a) e PEPPLEY *et al.* (1999b), não adotam o esquema de reação no qual a decomposição do metanol é seguida pela reação de deslocamento gás d'água e nem a reação direta entre o metanol e vapor d'água seguida pela reação reversa de deslocamento gás d'água (RWGS). Os autores realizaram um extensivo estudo experimental envolvendo a reação de reforma a vapor do metanol. Este estudo mostra que as expressões de velocidade para as reações (3), (6) e (7) devem ser incluídas no modelo cinético para prever exatamente a composição do produto gasoso e para entender completamente o caminho da reação, indicando que a reação pode ser um processo de um único passo.



O estudo foi desenvolvido com catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ da BASF (K3-110) disponível comercialmente como catalisador para a reação de deslocamento gás d'água a baixas temperaturas. Deste trabalho, os autores concluíram que os esquemas de reação que envolvem somente uma ou duas das possíveis reações são incapazes de explicar a variação na distribuição de produtos verificada experimentalmente. A variação observada na atividade e seletividade do catalisador indicaram que existe uma fase ativa para decomposição do metanol que é distinta da fase ativa para as reações de reforma a vapor do metanol e de deslocamento gás d'água (PEPPLEY *et al.*, 1999a e PEPPLEY *et al.*, 1999b).

De acordo com PEPPLEY *et al.* (1999b) os aspectos chave envolvidos no mecanismo da reação de reforma a vapor do metanol são:

- A adsorção do hidrogênio não concorre nos sítios ativos sob os quais as espécies de oxigênio adsorvem;
- Existem sítios ativos para a reação de decomposição do metanol distintos dos para as reações de reforma a vapor do metanol e de deslocamento gás d'água;

- O passo determinante da velocidade de reação para ambas as reações de reforma e de decomposição é a desidrogenação dos grupos metoxi adsorvidos na superfície do catalisador;
- O passo determinante da velocidade de reação para a reação de deslocamento é a formação de uma espécie intermediária do tipo formato (HCOO).

AGRELL *et al.* (2002) estudaram a reação de reforma a vapor do metanol na presença de um catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ (G-66 MR da Süd-Chemie) para produção de hidrogênio. A reação foi realizada em um reator tubular de quartzo de diâmetro interno igual a 6 mm à pressão atmosférica e, com temperatura variável, na faixa entre 175 e 350 °C, na presença de 50 mg de catalisador diluídos em 450 mg de sílica. O catalisador foi previamente triturado, peneirado e diluído com sílica com o objetivo de minimizar a queda de pressão no leito catalítico. Os autores observaram que a produção de CO diminui com a diminuição do tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico, sugerindo, que um pequeno tempo de residência no leito catalítico impede a produção de CO pela reação reversa de deslocamento gás d'água (RWGS). Por outro lado, a reação de deslocamento gás d'água (WGS), que consome CO, é favorecida pela baixa temperatura do processo.

LEE *et al.* (2004) estudaram a reforma a vapor do metanol à pressão atmosférica e um intervalo de temperaturas que variou entre 160 e 260 °C na presença de um catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ (Syntex 33-5). Os autores observaram que a velocidade da reação aumenta com o aumento da pressão parcial de metanol, mas diminui com o aumento da pressão parcial de hidrogênio, indicando uma inibição do processo pela presença de H₂ entre os reagentes. A pressão parcial do dióxido de carbono e a pressão parcial da água, quando em excesso com relação à pressão parcial do metanol, não afetaram a velocidade da reação. Os produtos da reação foram quase que exclusivamente, hidrogênio e dióxido de carbono, porém uma pequena quantidade de CO também foi produzida quando a reação foi realizada a altas temperaturas. A concentração de CO no produto gasoso foi menor que 1% e foi sempre inferior à concentração de equilíbrio da reação reversa de deslocamento (RWGS), em concordância com a seqüência de reação de reforma a vapor do metanol sucedida pela reação RWGS.

Embora o processo industrial da reação de reforma a vapor do metanol tenha se estabelecido com catalisadores à base de CuZn/Al₂O₃, alguns pesquisadores têm procurado solucionar o problema da formação de CO, objetivando o acoplamento do reformador diretamente à célula a combustível, avaliando o desempenho de catalisadores

contendo outros metais e/ou suportes na reação, seja como outros catalisadores ou como promotores dos catalisadores convencionais a base de $\text{CuZn/Al}_2\text{O}_3$.

YONG-FENG *et al.* (2004) estudaram o efeito promotor do ZrO_2 em catalisadores preparados pelo método da co-precipitação utilizando soluções aquosas de nitrato de Cu, Zn, Zr e Al a 70 °C e pH = 8-9, com solução 1 M de Na_2CO_3 como agente precipitante. Os testes catalíticos de reforma a vapor do metanol foram conduzidos em reator de leito fixo, de aço inoxidável com diâmetro interno de 7 mm, em temperaturas de reação que variaram entre 210 e 270 °C sob pressão atmosférica. Nos ensaios, foram utilizados 200 mg de catalisador diluídos em quartzo, com partículas de igual granulometria. Os autores observaram, a partir da comparação do desempenho dos catalisadores $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{10}$ (%mássico) e $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Zr}_5\text{Al}_5$ que a adição do ZrO_2 melhorou o desempenho do catalisador CuZnAlO quanto à conversão de metanol, seletividade e rendimento a H_2 , respectivamente, crescendo aos valores iniciais 17%, 10% e 20%, respectivamente. Além disso, uma comparação entre os catalisadores $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{30}\text{Zr}_5\text{Al}_5$, $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{25}\text{Zr}_{10}\text{Al}_5$ e $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{20}\text{Zr}_{15}\text{Al}_5$ permitiu constatar que o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{25}\text{Zr}_{10}\text{Al}_5$. Análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X mostraram que o ZrO_2 aumenta a dispersão dos cristais CuO e Cu , e os resultados da análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram que o ZrO_2 diminui o teor de Al na superfície do catalisador e, desta forma, diminui a interação entre CuO e Al_2O_3 diminuindo a formação de compostos do tipo CuAl_2O_4 .

Por sua vez, OGUCHI *et al.* (2005) prepararam catalisadores $\text{Cu/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ pelo método da co-precipitação a partir de soluções contendo quantidades conhecidas de nitrato de cobre (II), nitrato de cério (III) e oxinitrato de zircônio. Os catalisadores foram utilizados na reação de reforma a vapor do metanol em reator de leito fixo operando a pressão atmosférica. O efeito da quantidade de CuO no catalisador CuO/CeO_2 foi avaliado na reação a 250 °C e a atividade máxima foi obtida com um catalisador contendo 80% de CuO (base mássica). Os autores avaliaram o efeito de diferentes óxidos (ZrO_2 , Al_2O_3 e Y_2O_3) como promotores da reação em temperaturas entre 200 e 250 °C utilizando a razão mássica $\text{CuO/CeO}_2/\text{aditivo}$ igual a 8/1/1. O catalisador $\text{CuO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ foi o mais ativo na produção de H_2 , sendo seguido por $\text{CuO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO/CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CuO/CeO}_2$. Para uma quantidade de CuO (80%) constante, os autores avaliaram a influência da quantidade de ZrO_2 (0, 5, 10, 15 e 20%) no catalisador $\text{CuO/CeO}_2/\text{ZrO}_2$ na reação de reforma à temperatura de 225 °C. Nestas condições, o catalisador contendo 10% de ZrO_2 foi o que apresentou maior atividade à produção de H_2 . Dentre outros resultados importantes, os autores observaram que tanto Cu_2O quanto Cu metálico foram ativos para a reforma a vapor do metanol. Aparentemente a presença de Cu_2O induz a uma maior vida útil do catalisador. Uma explicação exata do efeito da

presença destas espécies na superfície do catalisador ainda não é conhecida. Contudo, o grau de agregação das espécies Cu parece ser menor para Cu_2O do que para Cu metálico, conduzindo a uma maior durabilidade.

MASTALIR *et al.* (2005) estudaram a reação de reforma a vapor do metanol na presença de $\text{Cu/ZrO}_2/\text{CeO}_2$ como catalisador contendo diferentes teores de cobre (5, 15, 25 e 35%, em massa), porém mantendo-se a razão molar $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ igual a 1/1. Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo construído em aço inoxidável de diâmetro interno igual a 10 mm, cuja configuração básica engloba a presença de três canais que permitem o estudo simultâneo de até três catalisadores ao mesmo tempo e exatamente nas mesmas condições. O tempo de vida útil do catalisador foi estudado a 250 °C, e a massa de catalisador variou entre 0,1 e 0,77 g, dependendo do teor de cobre, com o objetivo de manter a quantidade de CuO constante em todas as amostras (0,0225 g). As medidas cinéticas foram realizadas utilizando-se uma massa de catalisador correspondente a 0,0584 g de CuO, para todas as amostras, visando alcançar a conversão total, na faixa de temperatura estudada (230-300 °C) à pressão atmosférica e para uma razão molar de reagentes igual a 1/1. O modelo cinético empregado foi o proposto por PEPPLEY *et al.* (1999a). Os resultados obtidos indicaram que após um período inicial de desativação, as conversões obtidas para amostras contendo teores de Cu maiores do que 5% mantiveram-se constantes, e deste modo estes catalisadores mostraram-se adequados para aplicações catalíticas prolongadas. Um aumento no teor de cobre de 5 para 15% resultou em melhor estabilidade térmica do catalisador e promoveu consideravelmente a supressão da produção de CO. Com respeito à redução da formação de CO durante a reação de reforma a vapor, as amostras com maiores teores de Cu mostraram-se mais eficientes. O modelo de reação sugerido para a transformação global incluiu a reforma a vapor do metanol, a degradação do metanol e a reação reversa de deslocamento gás d'água. Os dados experimentais obtidos para temperaturas entre 230 e 300 °C foram ajustados no modelo cinético empregado. A faixa de temperatura ótima para a reação de reforma a vapor na presença destes catalisadores foi estabelecida entre 250 e 270 °C, na qual alta conversão de metanol e baixos níveis de produção de CO foram obtidos (MASTALIR *et al.*, 2005).

TAKEZAWA e IWASA (1997) estudaram a reforma a vapor e a desidrogenação do metanol na presença dos catalisadores à base de Cu, Ni, Rh, Pd e Pt suportados em diferentes óxidos metálicos (MgO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 e ZnO). Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação de soluções contendo o correspondente sal metálico. As reações foram realizadas em um reator de fluxo convencional a 101,3 kPa (~1atm) utilizando nitrogênio como gás diluente sendo que as pressões parciais de alimentação do metanol e da água foram mantidas em 24,3

e 10,1 kPa, respectivamente. Experimentos também foram realizados com uma corrente contendo HCHO ou uma mistura de HCHO/H₂O, HCHO/CH₃OH, HCHO/CD₃OH ou CH₃CHO/H₂O, sendo que D se refere ao isótopo do hidrogênio (deutério). Catalisadores à base de Cu e Pd/ZnO exibiram alto desempenho na reforma a vapor e na desidrogenação do HCOOCH₃. Na presença dos catalisadores à base de metais do grupo VIII, a seletividade para a reforma a vapor foi muito menor do que na presença do Cu e de Pd/ZnO. Neste caso, CO e H₂ foram predominantemente produzidos. Com relação à reação de desidrogenação, o metanol foi exclusivamente decomposto a CO e H₂, não sendo observada a produção de HCOOCH₃. Os autores sugerem que a diferença no desempenho catalítico destes catalisadores foi devido à diferença na reatividade de espécies intermediárias (HCHO) formadas com o desenvolvimento da reação.

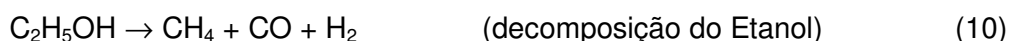
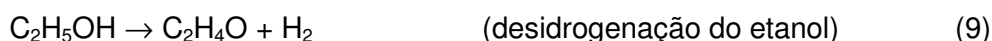
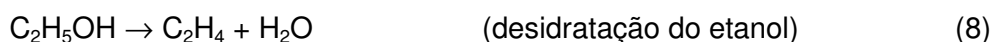
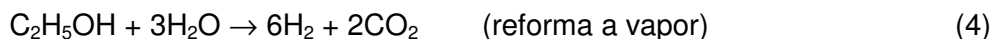
A atividade e seletividade de catalisadores Pd/Zn também foram verificadas por CHIN *et al.* (2002). Os autores prepararam uma série de catalisadores Pd/Zn (4,8%, 9% e 16,7% em massa) a partir da impregnação do suporte ZnO com uma solução aquosa comercial contendo o nitrato de paládio [Pd(NO₃)₂] na proporção de 20,19%, em massa. Os ensaios experimentais foram realizados em um reator tubular de quartzo de 4 mm de diâmetro interno em diferentes temperaturas na presença de aproximadamente 0,2 g de catalisador inserido entre duas camadas de lã de quartzo, dentro do reator. A mistura reacional foi introduzida no reator a uma razão mássica metanol/água de 1/1 e foi ajustada a vazão para que o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador fosse de 100 ms. Os catalisadores exibiram alta atividade para a reação de reforma a vapor do metanol e baixa seletividade à formação de CO. Os autores observaram a formação de ligas metálicas entre o paládio e o zinco (Pd-Zn) quando submetidos a tratamentos térmicos realizados em atmosfera redutora e temperaturas moderadas (<300 °C). Estas espécies foram altamente seletivas para a reforma a vapor do metanol, o que não é normalmente observado sobre catalisadores à base de metais nobres.

A influência do método de preparação e do pré-tratamento dos catalisadores Pd/Zn na reação de reforma a vapor do metanol foram estudados por CHIN *et al.* (2003). Durante o processo de impregnação do Pd no ZnO, o uso de um precursor aquoso de nitrato de paládio altamente ácido alterou significativamente as propriedades texturais do catalisador, como a porosidade e a estrutura cristalina do ZnO, sendo evidente a diluição do ZnO. A diluição do ZnO em Zn²⁺ não somente modificou as propriedades físicas do suporte, mas também afetou o grau de mistura entre Zn²⁺ e Pd²⁺ no pré-tratamento subsequente. Segundo os autores, um catalisador altamente ativo e seletivo para reforma a vapor pode ser obtido a partir da formação de ligas metálicas entre o paládio e o zinco (PdZn) durante o pré-tratamento térmico. O H₂ formado devido à decomposição ou à reforma a vapor do metanol em temperaturas de reação da ordem de 200 a 350 °C

também pode facilitar a formação destas ligas metálicas. Desta forma, o pré-tratamento do catalisador de Pd/ZnO, que é crítico para a formação da liga PdZn, depende não somente da temperatura de redução mas também das condições de reação sob as quais o hidrogênio é formado.

2.4 – Reação de Reforma a Vapor do Etanol

Considerando um ciclo global de produção de energia limpa e sustentável a partir do hidrogênio, compostos que atuem como reservatórios de hidrogênio e que sejam ecologicamente corretos são necessários, como por exemplo, o bioetanol, uma mistura de água e etanol antes do processo de destilação. O etanol é facilmente produzido a partir da biomassa e pode ser transportado, estocado e manuseado de forma relativamente segura. Além disso, se levada em consideração a liberação de CO₂ para se obter hidrogênio, o processo envolvendo o bioetanol pode ser considerado globalmente neutro. A conversão de etanol por meio da reação de reforma a vapor é um processo endotérmico que produz 6 moles de H₂ por mol de etanol reagido. Nas condições da reação de reforma a vapor, podem ocorrer outras reações, como a desidratação, a desidrogenação, a decomposição do etanol entre outras. Estas reações geram produtos indesejáveis que interferem no processo, como por exemplo a formação do etileno, do acetaldeído e do CO (LLORCA *et al.*, 2003).



Desta forma, várias alternativas para minimizar os problemas inerentes ao processo de produção de H₂ por meio da reforma a vapor do etanol têm sido propostas visando aumentar a eficiência global do processo.

FATSIKOSTAS *et al.* (2002), por exemplo, propuseram um processo global para a produção de hidrogênio e eletricidade a partir de etanol derivado da biomassa (Figura 2.1) com alta eficiência e emissões zero de CO₂. De acordo com este processo, a biomassa gerada a partir do cultivo de plantas (1), e/ou resíduos de agro-indústrias e cultivo (2), é usada para a produção de bioetanol por meio dos processos de sacarificação/fermentação (3). A mistura aquosa resultante é então destilada obtendo-se de 45 a 55% de etanol (4). Os resíduos sólidos após a fermentação são alimentados a

uma unidade de digestão anaeróbica (5) onde o biogás, uma mistura de CH₄ e CO₂, é produzido. Além disso, a fração orgânica dos resíduos sólidos gerados no município (6) pode ser adicionada nesta mesma unidade. Um gás rico em H₂ é produzido pela reforma do bioetanol (7) e biogás (8). Um reator para reação de deslocamento gás d'água é então usado para a transformação do CO em H₂ e CO₂ (9). O gás produzido no processo pode então ser purificado pela oxidação seletiva do CO residual (10) antes de alimentar uma célula a combustível (11) usada para produzir eletricidade. Um reator de pós-combustão (12) pode ser usado, se necessário, para limpar o efluente da célula a combustível.

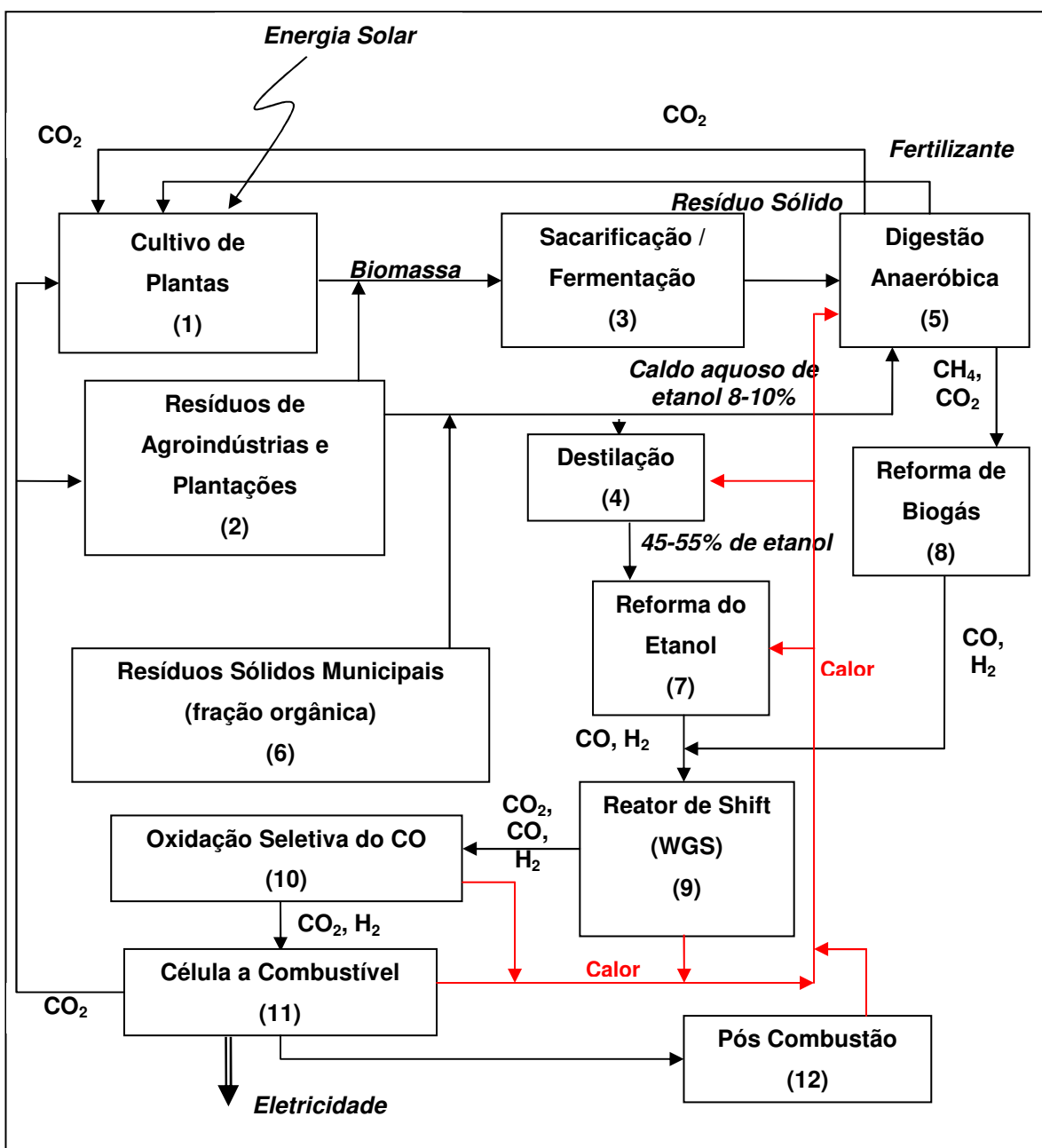


Figura 2.1 – Processo Global para produção de hidrogênio e eletricidade a partir de etanol derivado da biomassa (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).

2.4.1 – Termodinâmica

Informações a respeito da termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol podem ser de grande utilidade no desenvolvimento e/ou escolha de um sistema catalítico adequado. Por meio de estimativas do equilíbrio químico, a termodinâmica pode propiciar uma comparação de resultados experimentais com predições teóricas idealizadas. Além disso, pode-se prever a partir de um conjunto de reações pré-estabelecidas quais delas são, de fato, possíveis em dadas condições experimentais.

GARCIA e LABORDE (1991) realizaram uma análise termodinâmica para a reação de reforma a vapor do etanol. Para o estudo, foi utilizada a formulação não estequiométrica da reação, também denominada de minimização direta do método de energia livre, no qual é usado um parâmetro escalar (multiplicadores de Lagrange). As vantagens deste método são: *i)* não é necessária uma relação prévia das possíveis equações químicas; *ii)* não aparecem divergências durante a computação dos dados; *iii)* não é necessária uma estimativa das composições iniciais de equilíbrio. Os autores utilizaram como condições de trabalho pressões da ordem de 1 até 9 atm, temperaturas entre 127 e 527 °C e razões molares água/etanol, na alimentação, entre 0/1 e 10/1, e consideraram seis espécies químicas presentes no efluente do reator (etanol, água, CO, CH₄, CO₂ e H₂). Os autores consideraram ainda que somente as espécies gasosas encontravam-se em equilíbrio e estimaram sua distribuição no equilíbrio como uma função da temperatura da reação e da razão molar água/etanol. Utilizando a composição do equilíbrio então calculada, os autores verificaram que algumas das condições investigadas permitiam a formação de carbono. GARCIA e LABORDE (1991) concluíram que as condições que favorecem a produção de hidrogênio são: temperaturas de reação superiores a 377 °C, pressão atmosférica e água em excesso. Nestas condições a produção de CH₄ é minimizada.

VASUDEVA *et al.* (1996) estudaram a termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol pelo mesmo método utilizado por GARCIA e LABORDE (1991), no entanto, consideraram a presença de nove espécies (metano, CO, CO₂, hidrogênio, carbono, etileno, acetaldeído, etanol não reagido e água) no efluente do reator que foram observadas em seu laboratório. Neste trabalho, as condições utilizadas foram temperaturas de reação entre 527 e 927 °C, pressão de 1, 2 e 5 atm e razão molar água/etanol na alimentação variando entre 0 e 80. A distribuição dos produtos no equilíbrio foi determinada por meio da programação quadrática seqüencial (SQP). Os autores observaram que para razão molar água/etanol de 10/1, condição para que não ocorra a formação de carbono e também estimada por GARCIA e LABORDE (1991), a composição de equilíbrio calculada assumindo nove espécies é a mesma que aquela

calculada assumindo seis espécies no efluente do reator. Todavia, para as condições nas quais ocorre a formação de carbono (razão molar água/etanol 1/1) os resultados obtidos foram diferentes. Esta diferença, provavelmente, deve-se à formação de carbono elementar que neste modelo, ao contrário do anterior, é considerada no equilíbrio. A reforma a vapor do metano, que é uma das reações importantes para produção de hidrogênio no presente processo, é favorecida a altas temperaturas e altas razões molares água/etanol. Os autores observaram que ocorre a quase conversão completa do etanol e somente traços de acetaldeído e etileno são encontrados no equilíbrio sob todas as condições consideradas. A formação de metano e monóxido de carbono, intermediários indesejáveis da reação, diminui quando a razão molar água/etanol aumenta. A aproximação adotada no presente estudo permitiu uma estimativa do carbono formado juntamente com outras espécies gasosas durante a reforma a vapor do etanol. Como resultado, a composição dos produtos no equilíbrio estimada neste estudo não foi a mesma estimada no trabalho de GARCIA e LABORDE (1991), usando condições favoráveis à formação de carbono.

De fato, GALVITA *et al.* (2001) observaram por meio da análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol, que o metano é o principal produto da reação para temperaturas moderadas enquanto que, altas temperaturas e altas razões molares água/etanol favorecem a produção de gás de síntese ou gás rico em hidrogênio.

Segundo FISHTIK *et al.* (2000), a reforma a vapor de álcoois para produção de hidrogênio envolve um complexo sistema de reações múltiplas sendo, desta forma, a pureza do hidrogênio produzida afetada por várias reações laterais indesejadas. Porém, o rendimento a hidrogênio depende de maneira complexa das variáveis de processo como a pressão, a temperatura e a razão molar de reagentes entre outras. Para maximizar o rendimento a hidrogênio, é necessário conhecer a influência destas variáveis na distribuição dos produtos. Devido à complexidade do sistema de reações, o efeito dos parâmetros operacionais sobre a composição no equilíbrio, baseado em aproximações termodinâmicas estequiométricas ou não-estequiométricas, pode ser estudado somente por métodos numéricos. Na aproximação não-estequiométrica a composição de equilíbrio do sistema é encontrada pela minimização direta da energia livre de Gibbs para um dado grupo de espécies sem nenhuma especificação de possíveis reações que possam ocorrer no sistema. Por outro lado, na aproximação estequiométrica, o sistema é descrito por um grupo de reações estequiometricamente independentes. Estas são tipicamente escolhidas de modo completamente arbitrário a partir de grupo de reações possíveis. Como resultado, esforços para estudar as respostas do sistema em termos de reações químicas escolhidas arbitrariamente podem levar a conclusões errôneas.

FISHTIK *et al.* (2000) consideraram a termodinâmica da reforma a vapor do etanol em termos de reações resposta. Estas têm a propriedade de serem independentes da escolha inicial usualmente arbitrária de um grupo de reações independentes, e seguirem um caminho natural a partir das equações fundamentais da termodinâmica química. Neste trabalho, um algoritmo simples foi proposto para deduzir um único grupo de reações resposta, que pode ser usado para racionalizar o efeito das variáveis do processo de reforma a vapor do etanol na produção de hidrogênio. Além disso, a partir de análises de sensibilidade, as principais reações envolvidas no sistema puderam ser identificadas e usadas nas subseqüentes análises termodinâmica e cinética, geralmente sucedidas de trabalho de suposição direta. Para altas razões molares água/etanol e temperaturas em torno de 427 a 527 °C, a reação de reforma a vapor pode ser realizada predominantemente e o efeito de reações laterais indesejáveis pode ser minimizado. A análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol foi conduzida tendo-se como base as seguintes espécies: etanol e água como reagentes, e CO₂, H₂, CO, CH₄ e CH₃CHO como produtos da reação. Do ponto de vista termodinâmico, o etanol é instável com relação à mistura de H₂O, H₂, CH₄ e CO₂. Para baixas concentrações de água, o etanol se decompõe de acordo com as reações (10) e (11) para produzir metano, que é um produto indesejável. A primeira destas reações é favorecida a baixas temperaturas, enquanto a segunda é favorecida a temperaturas mais elevadas. A reação de reforma a vapor do etanol (4), todavia, é favorecida entre 427 e 527 °C e a altas razões molares água/etanol. Um aumento na quantidade de água também favorece as reações de deslocamento gás d'água (6) e de reforma a vapor do metano (5) e conseqüentemente, diminui as quantidades de produtos indesejados, CO e CH₄ (FISHTIK *et al.*, 2000).



COMAS *et al.* (2004b) realizaram uma análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol, com e sem a utilização de CaO como adsorvente de CO₂, utilizando o método da minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Os autores consideraram etanol e água como reagentes e metano, água, CO₂, CO, H₂, carbono sólido, acetaldeído e etileno como produtos da reação. A razão molar água/etanol na alimentação variou entre 2 e 10, a temperatura entre 500 e 900 °C e a pressão entre 1 e

25 atm. Ambos os processos apresentaram o mesmo comportamento para razões molares água/etanol maiores do que 3 e pressão atmosférica, condições estas que favorecem a produção de hidrogênio sem a formação de carbono. A adição de CaO no reator aumentou a produção de hidrogênio enquanto a concentração de CO diminuiu na saída do reformador. Por outro lado, a temperatura da reação exerceu uma influência diferente nos dois processos. A reforma a vapor realizada na ausência de CaO conduziu a uma maior produção de hidrogênio para temperaturas entre 700 e 900 °C, com produção máxima em temperaturas próximas a 700 °C enquanto a reforma a vapor do etanol realizada na presença de CaO proporcionou uma alta produção de hidrogênio para temperaturas mais baixas, entre 500 e 700 °C. Desta forma, a presença de CaO, como adsorvente do CO₂, apresenta como vantagens uma alta eficiência energética, alta produção de hidrogênio e menor teor de CO no gás de saída do reformador. A presença de CaO elimina a necessidade de um reator de deslocamento gás d'água para aplicação em célula a combustível do tipo PEM. As condições mais favoráveis de operação na presença de CaO são: *i)* pressão atmosférica; *ii)* temperatura do reator em torno de 700 °C; e *iii)* razão molar água/etanol igual a 4.

Recentemente MAS *et al.* (2006) realizaram uma análise do equilíbrio químico do sistema etanol/água, utilizando o método estequiométrico e considerando a presença de seis compostos químicos no sistema (CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O e etanol). A razão molar água/etanol na alimentação variou entre 0 e 10, e a temperatura da reação entre 127 e 927 °C. A análise incluiu a formação e transformação de compostos intermediários e a formação de coque. O etanol é completamente convertido a etileno e acetaldeído e, considerando-se os valores da constante de equilíbrio das reações de formação e transformação destes compostos, concluiu-se que ambos são compostos intermediários neste sistema. Devido à relevância da presença de CO, na composição dos produtos, se o hidrogênio é utilizado para alimentar uma célula a combustível do tipo PEM, a sua concentração na mistura reacional, no equilíbrio, foi avaliada assumindo duas hipóteses diferentes: *i)* CO é produto primário da reação; e *ii)* CO₂ é produto primário da reação. Estas hipóteses sugerem diferentes caminhos para se alcançar o equilíbrio. Portanto, os resultados obtidos devem ajudar a interpretar resultados experimentais distantes do equilíbrio com o objetivo de elucidar o mecanismo da reação, que é essencial para a minimização da formação de CO. Para temperaturas de reação moderadas os resultados indicaram que são necessárias razões molares água/etanol maiores que 3, para impedir a formação de coque.

As análises termodinâmicas da reação de reforma a vapor do etanol, nos trabalhos supracitados, permitem constatar a existência de pontos comuns. Dentre eles, pode-se destacar o efeito favorável de altas razões molares água/etanol na alimentação

que minimiza a formação de coque, a presença de acetaldeído e etileno como intermediários da reação de reforma a vapor e a possibilidade de realização do processo a temperaturas moderadas e pressão atmosférica. Vale ainda ressaltar que estes resultados são extremamente importantes para o desenvolvimento da pesquisa acerca da reação de reforma a vapor do etanol, permeando o aprimoramento de inúmeros sistemas catalíticos, sobre os quais tem-se constatado a ocorrência de boa parte das predições termodinâmicas. Por outro lado, não se pode esquecer a função de um catalisador que é modificar a seletividade de um processo, dessa forma a distribuição de produtos é função específica do tipo de catalisador utilizado.

2.4.2 – Cinética e Mecanismo

A cinética, bem como o mecanismo da reação de reforma a vapor do etanol não se encontram ainda bem estabelecidos na literatura. Por outro lado, o elevado número de trabalhos realizados com diferentes tipos de catalisadores e com diferentes condições operacionais, embora apresentem algumas contribuições do ponto de vista da suposição dos possíveis caminhos da reação, têm revelado a complexidade que um estudo dessa natureza deve compreender. É o que pode ser verificado no trabalho de BENITO *et al.* (2005). De acordo com os pesquisadores, a reação de reforma a vapor do etanol é uma reação complexa, na qual muitos caminhos de reação são possíveis, sendo alguns deles favorecidos pelo tipo de catalisador utilizado no processo. Os principais mecanismos da reação de reforma a vapor do etanol envolvem as reações de desidratação e/ou desidrogenação. As reações de desidratação produzem como um dos produtos intermediários o etileno, que é facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa do catalisador, levando a seu envenenamento. A presença de alguns produtos intermediários da reação diminui a eficiência da produção de hidrogênio e pode reduzir o tempo de vida útil do catalisador. Em estudos a respeito da influência da razão vapor/carbono sobre o rendimento a hidrogênio, os intermediários da reação e o desempenho dos catalisadores demonstram que o processo deve ser conduzido a altas razões vapor/etanol para se evitar a deposição de coque sobre os sítios ativos do catalisador.

BENITO *et al.* (2005) utilizaram catalisadores com diferentes fases ativas (Ni, Cu e Co) suportadas em zircônia na reação de reforma a vapor do etanol utilizando as mesmas condições experimentais e verificaram que o tipo de fase ativa do catalisador exerce influência no caminho da reação. Os testes foram realizados à pressão atmosférica, velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 76.000 h^{-1} , solução etanol-água na razão vapor/carbono de 4,84 e temperatura de reação de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ em um reator

tubular de leito fixo construído em aço inoxidável com diâmetro interno de 9,5 mm. O diagrama que representa os caminhos de reação propostos por BENITO *et al.* (2005) é apresentado na Figura 2.2.

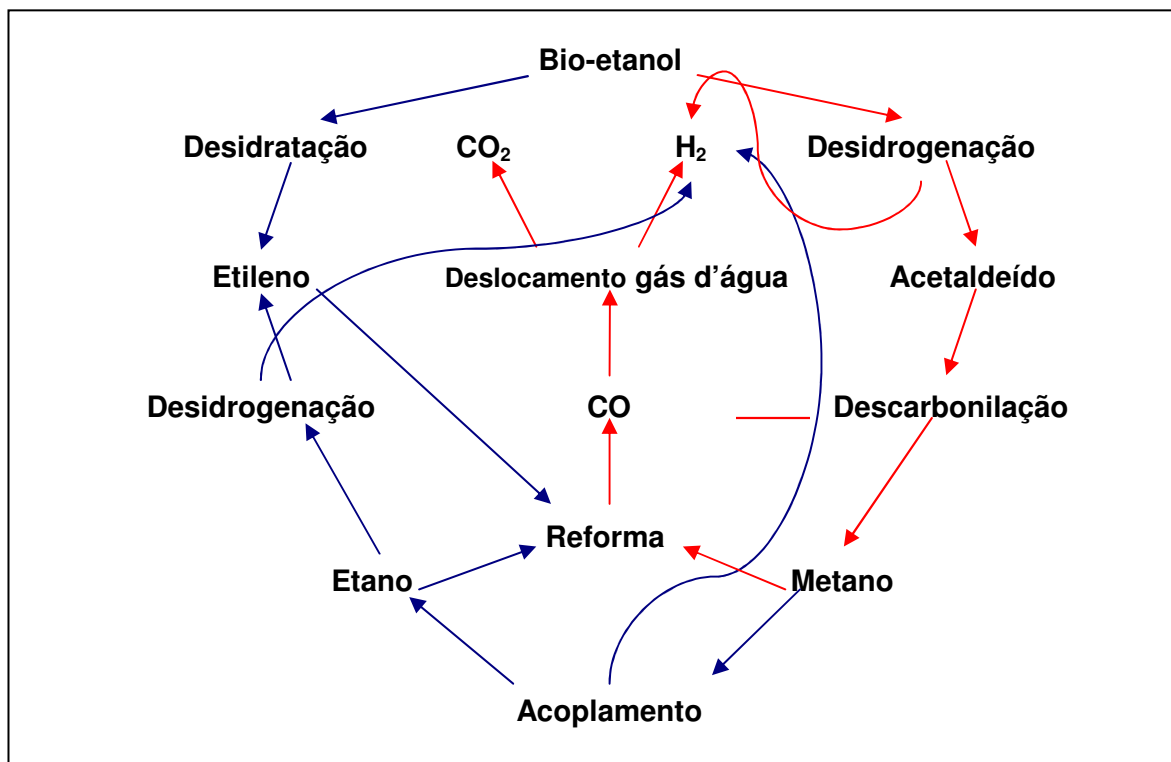


Figura 2.2 – Diagrama esquemático de reação proposto por BENITO *et al.* (2005).

Os catalisadores à base de Ni e Co apresentaram desempenhos diferentes ao longo do tempo. Para o catalisador de Ni, a seletividade a CO diminuiu e a seletividade a CO₂ aumentou com o tempo de reação, o que indicou uma maior contribuição da reação de deslocamento gás d'água. Para o catalisador de Co a seletividade aos produtos permaneceu constante ao longo do tempo. Dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano estiveram sempre presentes entre os produtos da reação na presença do catalisador de Co, indicando que este metal favorece a reação de desidrogenação (9) conduzindo à formação de H₂ e acetaldeído, que em seguida, se decompõe a metano e monóxido de carbono (12). Na seqüência, metano é reformado com vapor gerando H₂ e CO (1), e por fim, ocorre a reação de deslocamento gás d'água (6).



Os pesquisadores observaram que na presença do catalisador à base de cobre ocorreu a formação de CO, CO₂, CH₄, acetaldeído e acetona entre os produtos da reação. No início do teste catalítico, o Cu favorece a desidratação do etanol (8) que leva à produção de etileno, o qual é facilmente decomposto a carbono (13) e é depositado sobre a fase ativa envenenando o catalisador (BENITO *et al.*, 2005).



Em estudo publicado anteriormente, CAVALLARO e FRENI (1996) investigaram a decomposição do etanol a CO_x e H₂ sob um extenso limite de condições experimentais e na presença de diferentes catalisadores (Cu, Zn, Ni, Cr sobre Al₂O₃, SiO₂, e Pt e Rh sobre Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂). Os autores verificaram que altas pressões de operação diminuíram a produção de H₂, CO e CO₂, enquanto que altas temperaturas têm um efeito oposto. Para temperaturas menores do que 327 °C a reação também produziu compostos oxigenados (acetaldeído, acetato de etila, ácido acético, etc.) com conseqüente redução no rendimento a H₂. A produção de acetaldeído, acetato de etila e ácido acético foi mais acentuada na presença de catalisadores de Cu, com carga mássica de 30% deste metal. A seletividade a ácido acético mostrou-se diretamente relacionada à razão H₂O/EtOH, enquanto a seletividade a acetato de etila pareceu estar relacionada à conversão de etanol e à temperatura de reação. A seletividade a acetaldeído foi favorecida para elevados tempos de contato, indicando que o primeiro estágio da reação é a formação de acetaldeído, seguida pela formação oxidativa de um éster (com água em pequeno excesso) ou de ácido acético (com grandes quantidades de água).

Desta forma, de acordo com as predições termodinâmicas, o caminho da reação apresenta grande dependência das variáveis operacionais, tais como temperatura da reação, velocidade espacial dos reagentes e razão molar água/etanol na mistura reacional. Além disso, observa-se nos trabalhos citados da literatura que o catalisador (fase ativa e suporte) exerce forte influência na distribuição de produtos, o que indica diferentes caminhos de reação e, portanto, a existência de uma cinética de reação diferente para cada catalisador.

2.4.3 – Catalisadores

Embora as predições termodinâmicas indiquem ser possível realizar a reação de reforma a vapor do etanol em temperaturas da ordem de 250 °C, o desenvolvimento de

catalisadores para o estabelecimento tecnológico do processo envolve a compreensão de um elevado número de variáveis que podem influenciar direta ou indiretamente na sua viabilidade. A temperatura, a pressão, a composição e a vazão de reagentes, segundo estes estudos, são variáveis que possuem influência direta no desempenho catalítico do processo.

Por outro lado, o uso de diferentes catalisadores conduz a diferentes caminhos de reação, de modo que o catalisador é uma variável direta de processo sendo que sua composição (fase ativa, suporte), precursores e método de preparação passam a ser considerados variáveis indiretas, porém, essencialmente importantes. Portanto, a escolha do catalisador (método de preparação, da fase ativa, do suporte, dos precursores, etc.), bem como de tratamentos químicos e/ou físicos de qualquer natureza que venham a ser realizados sobre o mesmo antes de sua avaliação na reação propriamente dita, deve ser considerada à luz dos resultados obtidos em testes experimentais.

Visando contemplar e identificar com maior clareza a influência de fatores inerentes ao catalisador no desempenho da reação de reforma a vapor do etanol realizada sob diferentes condições experimentais, optou-se por uma subdivisão deste tópico segundo:

2.4.3.1 – Influência da Natureza Química do Metal (Fase Ativa)

Com o objetivo de obter um catalisador altamente ativo na conversão de etanol com altos rendimentos a H_2 e altamente seletivos à formação de CO_2 , AUPRÊTRE *et al.* (2002) avaliaram sistemas catalíticos à base de metais nobres (1% Rh, 1% Pt, 0,75% Pd, 0,67% Ru, 9,7% Ni, 9,1% Cu, 9,8% Zn e 8,7% Fe) suportados em $\gamma-Al_2O_3$ na reação de reforma a vapor do etanol. A escolha destes metais foi realizada considerando CO como um produto primário da reação de reforma a vapor, de modo que a idéia foi unir catalisadores altamente ativos para a reação de reforma e catalisadores altamente ativos para a reação de deslocamento gás d'água. Portanto, foram selecionados Rh e Ni por sua atividade na reação de reforma a vapor e Pt, Cu, Zn, e Fe por sua atividade na reação de deslocamento. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação e, após secagem, foram calcinados a 700 °C por 5 h. Antes dos testes catalíticos propriamente ditos, o catalisador foi submetido a um tratamento térmico de redução "in situ" a 300 °C por 1 h a uma vazão de H_2 de 50 cm^3/min . Os testes catalíticos foram realizados em micro-reator de quartzo de leito fixo à temperatura de 700 °C e pressão atmosférica na presença de 40 mg de catalisador diluídos em 360 mg de cordierita. A mistura reacional preparada em proporção estequiométrica de água/etanol igual a 3/1 foi vaporizada a 120 °C e enviada ao reator, na presença de N_2 (48,8 %vol)

como gás de arraste, a uma vazão total de 100 cm³/min. Embora os autores tenham utilizado cargas metálicas percentuais mássicas diferentes para cada catalisador, os catalisadores à base de Rh e de Ni foram os que apresentaram maior atividade e seletividade, com rendimento em H₂ de 2,3 e 3,1 g/(h g_{cat.}) e seletividade a CO₂ de 75 e 62%, respectivamente. Os metais Pt, Cu, Zn e Fe apresentaram uma atividade limitada na reação de reforma a vapor (rendimento em H₂ de 0,6 g/(h g_{cat.}), 0,4 g/(h g_{cat.}), 0,4 g/(h g_{cat.}) e 0,3 g/(h g_{cat.}), respectivamente, sendo observada a presença de produtos da desidratação do etanol (etileno), enquanto que o catalisador à base de Ru mostrou-se praticamente inativo à reação de reforma, porém ativo para a reação de desidratação do etanol conduzindo à formação de etileno (38% da fase gasosa). Os catalisadores de Pd, Cu e Zn foram pouco seletivos a CO₂ e ativos para a reação de hidrogenólise conduzindo à formação de metano (CH₄). Deste trabalho, os autores concluíram que:

- Metais altamente ativos na reação de reforma a vapor e pouco eficientes na reação de deslocamento gás d'água forneceram catalisadores ativos e seletivos na reação de reforma a vapor do etanol;
- Metais ativos na reação de deslocamento gás d'água resultaram em catalisadores pouco seletivos à formação de CO₂, especialmente na reforma a vapor do etanol (AUPRÊTRE *et al.*, 2002).

LIGURAS *et al.* (2003) estudaram o desempenho de catalisadores à base de metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd) e a influência da carga metálica (0-5%, em massa) na reação de reforma a vapor do etanol na faixa de temperatura entre 600 e 800 °C. Previamente aos testes catalíticos, 100 mg do catalisador foram colocados em um micro-reator de quartzo e reduzidos "in situ" na temperatura de 750 °C por 2 h para uma vazão de hidrogênio de 50 cm³/min. A seguir, o sistema foi estabilizado na temperatura de reação sob atmosfera de He. Segundo os autores, a ordem de atividade dos metais na reação de reforma a vapor obedece a Rh >> Pt > Pd > Ru, para catalisadores contendo 1% em massa do metal suportado em γ -Al₂O₃, e por sua vez, a ordem de seletividade a H₂ e CO obedece a Rh >> Pt > Ru = Pd. Além disso, observou-se que o desempenho catalítico aumentou significativamente com o aumento da carga metálica, principalmente para os catalisadores à base de Ru. A amostra contendo 5% Ru/ γ -Al₂O₃ apresentou alta atividade e aproximadamente 95% de seletividade a hidrogênio para temperaturas de reação da ordem de 800 °C. A atividade catalítica e a seletividade do catalisador contendo 5% de Ru são comparáveis àquelas do catalisador contendo 2% Rh para certas temperaturas de reação.

Resultados de estabilidade muito promissores foram obtidos com o catalisador 5% Ru/Al₂O₃ em um experimento realizado sob condições severas de reforma por 100 h.

Primeiramente, a razão molar água/etanol foi limitada a 2, e em seguida, a temperatura de entrada do reator foi limitada a 700 °C, enquanto a temperatura de saída foi consideravelmente menor devido ao caráter endotérmico da reação. Sob estas condições experimentais, uma pequena desativação do catalisador foi observada durante as primeiras 50 h, com a conversão do etanol caindo de 65 para 50%. A exposição do catalisador a mais horas de reação não resultou em significativa desativação e o catalisador pareceu estabilizar após 80 h de uso. A seletividade a hidrogênio não foi alterada com o tempo de reação e permaneceu constante em torno de 90% e a seletividade a CH₄, CH₃CHO e C₂H₄ permaneceu essencialmente constante e a baixos valores ao longo de toda a corrida. Segundo os pesquisadores, pôde-se notar que a estabilidade do catalisador é fortemente influenciada pelas condições experimentais empregadas e pode ser significativamente aumentada pelo aumento da razão molar água/etanol e/ou da temperatura de reação (LIGURAS *et al.*, 2003).

FRUSTERI *et al.* (2004a) estudaram o desempenho de catalisadores à base de Pd, Rh, Ni e Co suportados em MgO na reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram preparados por impregnação a úmido, secos a 80 °C por 12 h e calcinados a 400 °C por 24 h. A carga metálica nominal do metal nobre, em percentagem mássica, na superfície do suporte foi de 21% para o Ni; 21% para o Co; 3% para o Rh; e 3% para o Pd. Os experimentos foram conduzidos em micro-reator de quartzo a pressão atmosférica e temperatura de reação de 650 °C na presença de 10-60 mg de catalisador diluído em 150 – 300 mg de carvão de silício (SiC) previamente reduzido “in situ” a 725 °C por uma hora em corrente de hidrogênio e depois resfriados à temperatura de reação (650 °C). Dentre os sistemas catalíticos empregados, o catalisador à base de Rh foi o mais ativo e estável enquanto que os outros apresentaram uma significativa desativação inicial, em particular o catalisador de Pd/MgO que sofreu uma desativação em torno de 75% de sua atividade inicial durante as cinco primeiras horas de reação. Para os catalisadores à base de Ni, Co, Rh e Pd, os valores de seletividade a H₂ foram de aproximadamente 95, 91, 92 e 75%, respectivamente. Por meio de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em catalisadores usados e não usados, os autores observaram que os catalisadores de Pd, Ni e Co foram afetados pelo processo de sinterização, o que conduziu a um aumento do tamanho médio das partículas dos catalisadores, enquanto que o catalisador de ródio praticamente não apresentou tal mudança.

A reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores suportados 1% Rh/CeO₂/ZrO₂, 1% Rh/Al₂O₃, 1% Pt/Al₂O₃, 0,5% Pd/Al₂O₃, 1% Pt/CeO₂/ZrO₂, 1% Pd/CeO₂/ZrO₂, 5% Ni/Al₂O₃ e 5% Ni/CeO₂/ZrO₂ preparados por impregnação foi estudada por BREEN *et al.* (2002). Os testes catalíticos foram realizados em reator de

quartzo com 15 mm de diâmetro interno, utilizando 100 mg de catalisador e 900 mg de material inerte. A razão molar água/etanol na alimentação foi de 3/1 e a temperatura da reação durante os testes variou entre 400 e 750 °C com incrementos de 50 °C. Em baixas temperaturas de reação, os catalisadores suportados em alumina foram muito ativos à desidratação do etanol formando etileno que a temperaturas mais altas foi convertido principalmente a H₂, CO e CO₂ e a traços de CH₄. A atividade dos metais suportados em alumina obedeceu a seguinte ordem: Rh > Pd > Ni = Pt. Os autores observaram que na presença dos catalisadores suportados em céria/zircônia não ocorreu a formação de eteno e que para altas temperaturas de reação a atividade dos metais obedeceu a seguinte ordem: Pt ≥ Rh > Pd. Por meio do uso de combinações de catalisadores metálicos suportados em céria/zircônia (100 mg) com o suporte alumina (900 mg) os pesquisadores concluíram que a desidratação do etanol a eteno não inibe a reação de reforma a vapor a altas temperaturas.

Com o objetivo de maximizar a formação de hidrogênio na saída do reator, CAVALLARO *et al.* (2003) avaliaram a influência da temperatura de reação, da razão molar água/etanol na alimentação, da velocidade espacial horária do gás (GHSV) e da presença de O₂ no desempenho do catalisador suportado de 5% Rh/ γ -Al₂O₃ aplicado na reação de reforma a vapor do etanol. O catalisador foi preparado pelo método da impregnação úmida, seco a 80 °C e calcinado a 400 °C por 24 h. Antes da reação propriamente dita, 10 a 60 mg do catalisador diluídos em 150 a 300 mg de carbetto de sílicio foram reduzidos *in situ* em atmosfera de hidrogênio na temperatura de 725 °C por 1 h em um micro-reator de quartzo (leito fixo). Após a ativação do catalisador, a temperatura foi reduzida para 550 ou 650 °C à pressão atmosférica e deu-se início à reação de reforma a vapor do etanol. De acordo com estes estudos, altas temperaturas de reação (650 °C) e baixas GHSV (5000 h⁻¹) são necessárias para otimizar a produção de hidrogênio. Contudo, estas condições conduzem à desativação do catalisador por sinterização do metal e pela formação de coque. A adição de pequenas quantidades de O₂ (0,4 %vol.) na alimentação conduziu a uma acentuada diminuição da desativação, mas promoveu a sinterização do metal, provavelmente, como consequência do aumento da temperatura de reação na superfície do catalisador causado pelo fenômeno de pontos quentes (“hot-spot”) (CAVALLARO *et al.*, 2003).

COMAS *et al.* (2004a) avaliaram o desempenho de catalisadores comerciais 35% Ni/ γ -Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do etanol. Foi proposto um esquema global de reação como uma função da temperatura. Os experimentos foram conduzidos nas seguintes condições: 105 – 840 mg de catalisador; 300 – 500 °C de temperatura; vazão total de alimentação de 210 cm³/min; fração molar de etanol de 0,017; e razão molar água/etanol igual a 1/1-6/1. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 550 °C em

corrente de hidrogênio/nitrogênio ($10/90 \text{ cm}^3/\text{min}$) por 1 hora e em seguida em corrente de H_2 puro por 30 minutos. Os autores concluíram que maiores razões molares água/etanol (6/1) e maior temperatura de reação ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) promovem a produção de hidrogênio (seletividade de 91% e rendimento de $5,2 \text{ mol H}_2/\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$), favorecem a reação de reforma a vapor do metano e limitam a deposição de carbono. Não foi observada a ocorrência da reação de deslocamento gás d'água e a presença de O_2 na alimentação produziu um efeito favorável sobre a deposição de carbono, todavia, a produção de CO não foi reduzida.

A Figura 2.3 representa um esquema da unidade reacional utilizada por SUN *et al.* (2004).

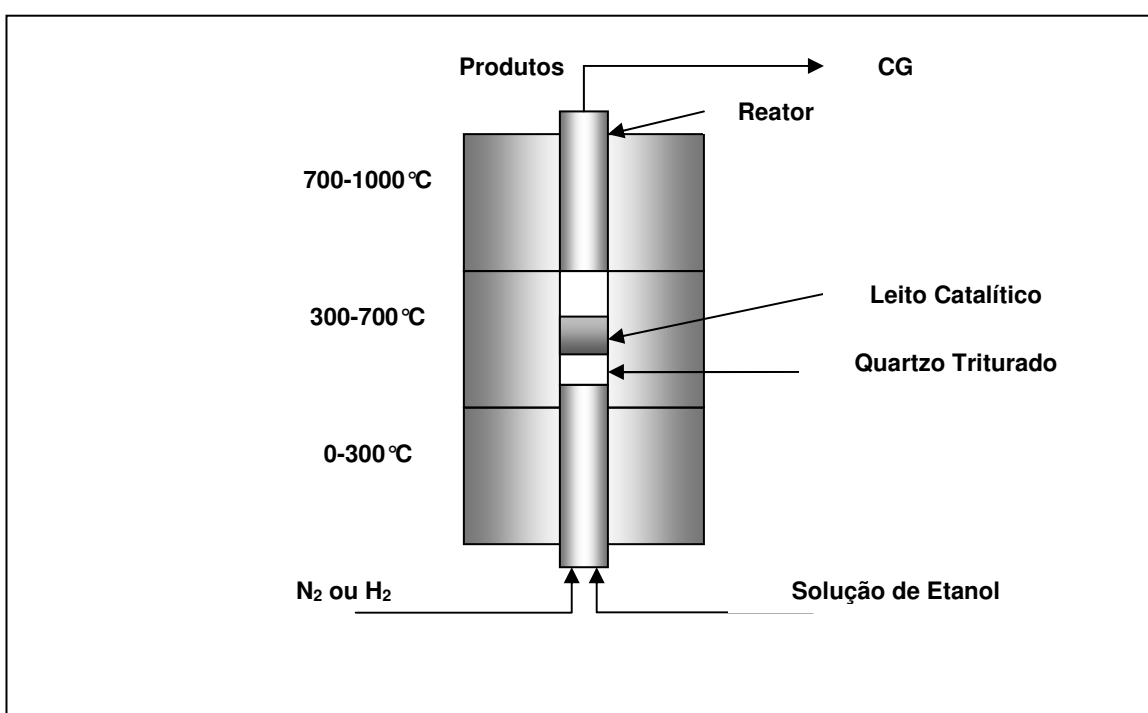


Figura 2.3 – Esquema do reator de reforma e do forno (SUN *et al.*, 2004).

Neste sistema o catalisador $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ foi testado na reação de reforma a vapor do etanol em temperaturas de reação moderadas usando um sistema reacional composto de um reator tubular com 1,6 cm de diâmetro interno acoplado em um forno programável com três seções de aquecimento. A primeira seção, utilizada como evaporador permitia temperaturas de até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e as duas seções superiores usadas para as reações de reforma permitiam temperaturas de operação de 700 e de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Os efeitos do método de preparação do catalisador, da razão molar água/etanol (1 a 9) e da temperatura de reação (300 a $650 \text{ }^\circ\text{C}$) na seletividade a hidrogênio, foram avaliados em testes reacionais com massa de catalisador variando entre 6 e 15 g. Os pesquisadores

concluíram que o catalisador Ni/Y₂O₃ foi ativo e estável na reação de reforma a vapor do etanol e seletivo, produzindo uma mistura gasosa rica em hidrogênio para baixas (300 a 400 °C) e médias (400 a 650 °C) temperaturas de reação. Desta forma, consideraram que este catalisador apresenta-se como alternativa de utilização em processadores de reforma a vapor do etanol para aplicações em células a combustível (SUN *et al.*, 2004).

A produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol na presença de catalisadores suportados Ni/MgO e Co/MgO foi estudada por FRENI *et al.* (2003) para uso em células a combustível de carbonato fundido. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, a partir de soluções etanólicas de nitrato de níquel e nitrato de cobalto, de modo a conterem uma carga percentual nominal mássica de 5 e 20% dos dois metais. Os testes catalíticos foram realizados em um micro-reator de quartzo com diâmetro interno de 4 mm à temperatura de reação de 650 °C e pressão atmosférica na presença de 15 mg de catalisador diluídos em 150 mg de SiC reduzidos “in situ” a 725 °C por 1 h em corrente de hidrogênio. A razão molar água/etanol na alimentação foi 8,4. De acordo com os resultados, os pesquisadores concluíram que:

- O catalisador Ni/MgO possui propriedades adequadas para ser proposto como um sistema catalítico eficiente para produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol nas condições operacionais de uma célula a combustível de carbonato fundido (MCFC);
- Catalisadores à base de Ni exibiram maior atividade e seletividade a H₂ do que catalisadores à base de Co como uma consequência de uma menor tendência à oxidação do Ni metálico durante a reação;
- Catalisadores de Ni e Co são afetados pela sinterização inicial do metal devido à presença de um excesso de água na reação gasosa. Todavia, o processo de sinterização afeta somente as partículas menores do metal parando quando as partículas atingem tamanho de 10-15 nm;
- O uso de um suporte básico como MgO permitiu trabalhar a alta temperatura de reação (600 °C) com pequena formação de coque. As vantagens obtidas são atribuídas à inibição da reação de desidratação do etanol (produção de etileno) e ao enriquecimento eletrônico do metal suportado que contribui para a perda de atividade para a reação de Boudouard (14).



BATISTA *et al.* (2004) estudaram a reforma a vapor do etanol a 400 °C com catalisadores suportados Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂ contendo carga percentual mássica nominal de 8 e 18% de Co. Após calcinação a 600 °C por 6 h, 150 mg de catalisador foi

previamente reduzido *in situ* em corrente de hidrogênio na vazão volumétrica de 40 cm³/min em temperatura programada com velocidade de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 650 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de 1 hora. A razão molar de alimentação foi de 3/1 e a vazão de alimentação foi ajustada a 3 cm³/min. Todos os catalisadores apresentaram conversão de etanol maior que 70%, no entanto, os pesquisadores observaram que na presença dos catalisadores com maior teor de Co houve um aumento da conversão de etanol (~100%) e um acentuado decréscimo da quantidade de produtos líquidos. Nestes testes, a composição de H₂ na fase gasosa manteve-se em torno de 65%, podendo-se observar um aumento da quantidade de CO₂ nos testes realizados com catalisadores contendo 18% de Co. Além disso, foi observado que durante a reforma do etanol, o CO produzido pode reagir com a água (reação de deslocamento gás d'água) ou com o hidrogênio (metanação, sem água) nos sítios de cobalto.

Utilizando um catalisador comercial 5% Pd/Al₂O₃, GOULA *et al.* (2004) estudaram a dependência da atividade catalítica e da seletividade com a temperatura, a razão molar água/etanol e o tempo de contato na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram realizados na presença de 50 mg de catalisador, com tamanho de partículas entre 300 e 500 μm, diluídos na mesma quantidade de partículas de quartzo de igual tamanho. A temperatura da reação variou entre 220 e 700 °C e a alimentação no reator foi realizada por meio de corrente de N₂, como gás de arraste, com vazão previamente ajustada, após passagem por um saturador contendo a mistura reacional na razão molar água/etanol desejada. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o catalisador exibiu alta atividade catalítica e estabilidade para a reação de reforma a vapor do etanol. Eles também verificaram que existe uma região de máxima produção de H₂, avaliada em termos da razão molar H₂/CO, em temperaturas da ordem de 450 °C, por causa da mínima formação de CO devido a razões termodinâmicas. Além disso, razões molares H₂O/C₂H₅OH igual ou superior à estequiométrica conduzem a uma pequena formação de carbono.

É importante mencionar que somente traços de acetaldeído e etileno foram detectados na faixa de temperatura examinada. A ausência de etileno entre os produtos indica que a velocidade da reação de desidratação do etanol é muito baixa, o que se deve provavelmente, à grande quantidade de fase ativa presente na superfície do catalisador, cobrindo completamente a superfície externa da alumina, de modo a impedir a ocorrência da desidratação, ou ainda, que a reforma a vapor do etileno é muito mais rápida que sua formação principalmente quando o processo é realizado a altas temperaturas (GOULA *et al.*, 2004).

GALVITA *et al.* (2001) propuseram a utilização de um reator de leito fixo com duas camadas de catalisadores distintos. A alternativa proposta baseou-se na dificuldade de se encontrar um catalisador específico para a reação de reforma do etanol com vapor d'água. Segundo os autores, muitos estudos comprovam a dificuldade de se alcançar a reforma do etanol em uma única etapa. No reator de duas camadas de catalisador, o etanol é decomposto a metano, hidrogênio e óxidos de carbono na primeira camada de catalisador, e então, a mistura gasosa resultante é convertida a gás de síntese na segunda camada. Segundo os pesquisadores, a primeira camada deveria ser composta de um catalisador à base de Pd, que tem sido reportado por sua facilidade em decompor etanol, e a segunda camada deveria ser composta de um catalisador à base de Ni devido à sua alta atividade para reforma a vapor do metano. Desta forma, foi utilizado o catalisador de Pd (1% massa) na primeira camada, que foi preparado sobre Sibunit (um material carbonáceo especial) e um catalisador comercial contendo Ni (GIAP-16) na segunda camada. O catalisador GIAP-16 contém 24-26% NiO, 55-59% Al₂O₃ e 14-16% CaO. A reação de reforma a vapor do etanol foi realizada à pressão atmosférica em um reator de leito fixo de fluxo convencional e em outro reator contendo duas camadas de catalisador (distância de 100 mm entre os leitos) produzidos em quartzo com 8 mm de diâmetro interno sendo que, cada camada foi composta por 1 g de catalisador diluído em quartzo triturado (3 g). Após vaporização, a mistura reagente, com razão molar água/etanol de 8,1/1 ou de 1,04/1, foi alimentada ao reator com uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) entre 1600 e 2200 cm³/(h g_{cat.}).

Na presença do catalisador Pd/C, com ambas as composições de alimentação água/etanol, somente hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono foram produzidos no intervalo de temperaturas entre 210 e 330 °C. A conversão de etanol aumentou com o aumento da temperatura e atingiu 100% para a temperatura de 330 °C. Análises da dependência das concentrações de CO, CO₂, CH₄ e H₂ com as temperaturas confirmaram que o catalisador Pd/C é ativo e seletivo para a decomposição do etanol em metano, hidrogênio e óxidos de carbono. Ao contrário do Pd/C, o catalisador GIAP-16 produziu acetaldéido, metano, hidrogênio e óxidos de carbono com formação de quantidades substanciais de coque/C. Os autores observaram ainda que para temperaturas de reação entre 300 e 650 °C ocorreu um aumento considerável da queda de pressão no reator, devido à elevada formação de carbono, com depósito de coque na superfície do catalisador. Desta forma, devido à sua baixa resistência à formação de coque, o catalisador GIAP-16 não apresentou um bom desempenho na reação de reforma a vapor do etanol quando realizada em reator de fluxo convencional. Face a isto, tentou-se sua utilização na reforma a vapor da mistura gasosa CH₄, CO₂, CO e H₂ resultante da decomposição do etanol sobre o catalisador Pd/C. Os testes em reator de

leito fixo de duas camadas foram realizados de acordo com o seguinte procedimento: a primeira camada foi mantida à temperatura constante de 335 ± 5 °C e a segunda camada, responsável pela reforma do metano gerado na primeira, foi mantida a temperaturas entre 650 e 850 °C. Nestas condições, a conversão de etanol foi sempre igual a 100%, no entanto, a utilização de reator de leito de fixo de duas camadas aparentou ser pouco promissora para a reação de reforma a vapor do etanol a gás de síntese, uma vez que não se verificou o aumento da produção de H₂, CO e CO₂, nas condições estudadas (GALVITA *et al.*, 2001).

2.4.3.2 – Influência do Precursor Metálico

LLORCA *et al.* (2003) prepararam catalisadores de 10% Co/ZnO, pelo método da impregnação, utilizando Co(NO₃)₂ ou Co₂(CO)₈ como precursores metálicos com o objetivo de estudar o efeito do precursor na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica e em diferentes temperaturas de reação (300 a 500 °C) na presença de 100 mg de catalisador diluídos em SiC inativo (volume do leito catalítico de 0,6 cm³). A alimentação do reator foi realizada em corrente de Ar saturado com uma mistura água/etanol na razão molar 13/1. Os autores concluíram que o desempenho de catalisadores Co/ZnO na reforma a vapor do etanol depende do tipo de precursor usado na preparação do catalisador. O uso de Co₂(CO)₈ como precursor produziu um catalisador altamente estável e seletivo para a produção de H₂ livre de CO para temperaturas de reação iguais ou inferiores a 350 °C. Para uma extensa faixa de condições de reação, somente pequenas quantidades de metano foram produzidas como subproduto, e CO não foi detectado (limite de detecção de 20 ppm) na corrente efluente do reator, sugerindo que este catalisador apresenta potencial de uso em sistemas com células a combustível nas quais a presença de CO é altamente indesejável. Para verificar a desativação do catalisador em função do tempo de reação, um teste catalítico de longa duração foi realizado na temperatura de 350 °C. Nestas condições o catalisador manteve-se estável tanto em termos de atividade quanto de seletividade.

No estudo de KADDOURI e MAZZOCCHIA (2004), o uso de precursores orgânicos, como propionato de cobalto, para a preparação de catalisadores de Co suportados em sílica ou alumina, resultou em uma significativa diminuição na formação de CO e CO₂, quando comparados com o catalisador de referência preparado a partir de nitrato de cobalto. Nenhuma correlação entre a atividade e a dispersão de cobalto foi observada, sendo a conversão total de etanol obtida nas mesmas condições experimentais para todos os catalisadores. Portanto, a atividade dos catalisadores

mostrou-se independente do tipo de material precursor usado na obtenção dos mesmos, enquanto a seletividade mostrou-se intimamente relacionada à natureza das espécies de cobalto conduzindo a diferentes distribuições de produtos dependendo do método adotado na preparação do catalisador. Os diferentes precursores de Co parecem influenciar a interação da atividade de espécies de cobalto com o suporte, gerando espécies mais ou menos dispersas.

2.4.3.3 – Influência do Suporte

A partir de resultados sobre a influência da natureza metálica de catalisadores à base de metais nobres suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AUPRÊTRE *et al.* (2002) estudaram a influência do tipo de óxido utilizado como suporte de catalisadores à base de Rh e Ni quando aplicados na reação de reforma a vapor do etanol realizada na temperatura de 600 °C. Visando melhorar o desempenho de catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol utilizou-se, neste trabalho, suportes contendo CeO_2 , que têm como propriedade aumentar a mobilidade de grupos OH na superfície do catalisador. Assim, foram preparados catalisadores dos metais Rh e Ni, com cargas metálicas percentuais mássicas de 1 e 10% respectivamente, suportados em: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 12% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; CeO_2 ; $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ e ZrO_2 . Os catalisadores de Rh e Ni suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram os mais seletivos a CO_2 (88 e 100%, respectivamente), enquanto os catalisadores suportados em $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ conduziram a um maior rendimento em hidrogênio (5,1 e 4,4 g/(h g_{cat}), respectivamente).

A atividade dos catalisadores à base de Rh preparados nos diferentes suportes obedeceu a seguinte ordem: $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2 > 12\% \text{CeO}_2 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; e a seletividade a CO_2 obedeceu a ordem: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > 12\% \text{CeO}_2 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$. Contudo, a atividade do catalisador 1% Rh/ ZrO_2 não pôde ser avaliada apropriadamente devido à sua rápida desativação. Em função dos resultados obtidos com os catalisadores à base de Rh, os autores concluíram que:

- A atividade do catalisador na reação de reforma a vapor do etanol aumenta com o aumento da mobilidade dos grupos OH na superfície do catalisador;
- A seletividade do catalisador com relação à formação de CO_2 diminui com o aumento da eficiência do catalisador na reação de deslocamento gás d'água.

Para os catalisadores à base de Ni a atividade dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol obedeceu a seguinte ordem: $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2 > \text{CeO}_2 > 12\% \text{CeO}_2 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; e a seletividade a CO_2 obedeceu a ordem: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 >$

12% CeO₂ - γ-Al₂O₃ > CeO₂ > Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ (AUPRÊTRE *et al.*, 2002). Desta forma, os resultados obtidos com os catalisadores à base de níquel conduziram praticamente às mesmas conclusões obtidas para os catalisadores a base de ródio.

De fato, DIAGNE *et al.* (2002) obtiveram excelentes resultados (conversão total de etanol) ao estudarem o desempenho de catalisadores de Rh suportados em CeO₂, ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ (razão atômica Ce/Zr igual a 4, 2 e 1) com composição nominal de 2% em massa de Rh, na reação de reforma a vapor do etanol. Foram utilizadas temperaturas de reação entre 350 e 450 °C e excesso de H₂O na alimentação (razão molar H₂O/C₂H₅OH = 8/1). De acordo com os autores, a principal diferença apresentada entre os catalisadores durante os testes catalíticos foi a distribuição dos produtos CO e CO₂. A presença de ZrO₂ ou ZrO₂-CeO₂ reduz a formação de CO, diminuindo assim a quantidade de CO formada no efluente do reator, de modo que, a razão entre CO₂/CO é sensível não somente à temperatura da reação, mas também à quantidade relativa de ZrO₂ (ou CeO₂) presente nos catalisadores. Contudo, este efeito não é linear e aparentemente o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o que continha quantidades iguais de Ce e Zr. A reação de reforma a vapor do etanol na presença dos catalisadores Rh/CeO₂-ZrO₂ não se mostrou sensível à dispersão de Rh.

Rh/CeO₂ apresentou um bom desempenho na reação de deslocamento gás d'água, e a adição de ZrO₂ neste catalisador conduziu a um aumento de atividade para as reações de oxidação. Contudo, embora o catalisador contendo apenas ZrO₂ tenha sido mais eficiente na formação de CO₂ do que os catalisadores contendo apenas CeO₂, a razão pela qual os catalisadores suportados em óxidos mistos (CeO₂-ZrO₂) conduziram a uma maior razão CO₂/CO pode ser devido à alta atividade destes catalisadores para a reação de deslocamento gás d'água e não à oxidação direta de CO a CO₂ (DIAGNE *et al.*, 2002).

Segundo CRACIUN *et al.* (2002), CeO₂ tem sido extensivamente utilizado como um promotor textural e estrutural para catalisadores suportados à base de metais nobres. Seu efeito promotor foi atribuído à sua excelente resistência térmica e mecânica, propensão à não estequiometria e capacidade de armazenamento de oxigênio.

LLORCA *et al.* (2002) avaliaram catalisadores à base de cobalto, com carga metálica nominal de 1%, em massa, preparados pela impregnação de Co₂(CO)₈ em MgO, γ-Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂ e Sm₂O₃. A reação entre etanol e água foi estudada na faixa de temperatura entre 300 e 450 °C a pressão atmosférica. Os testes catalíticos foram realizados em micro-reator de quartzo em “U” (diâmetro interno de 5 mm) na presença de 100 mg de catalisador diluídos em SiC inativo para um volume do leito catalítico igual a 0,6 cm³. A razão molar H₂O/EtOH na alimentação foi ajustada em 13/1. A reação de reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores suportados em ZnO,

La_2O_3 , Sm_2O_3 e CeO_2 ocorreu com alto grau de conversão de etanol associado a altas seletividades a H_2 (>60%) e CO_2 (>20%) sem a formação de CO. As caracterizações dos catalisadores após os testes catalíticos permitiram verificar que dependendo do tipo de suporte diferentes fases de cobalto podem estar presentes na superfície do catalisador, como por exemplo, cobalto metálico, Co_2C , CoO , e La_2CoO_4 . A quantidade e a natureza do carbono depositado mostraram-se dependentes do tipo de catalisador e da temperatura da reação de modo que, quanto maior a temperatura maior a quantidade de carbono depositado. O catalisador de Co/ZnO foi o que apresentou o melhor desempenho na reação de reforma a vapor do etanol, com seletividade de 73,8% a H_2 e 24,2% a CO_2 para uma conversão de etanol de 10%, à temperatura de reação de 450 °C.

BATISTA *et al.* (2003) estudaram a atividade e estabilidade de catalisadores à base de cobalto (8,6% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 7,8% Co/SiO_2 e 18% Co/MgO), preparados pelo método da impregnação úmida de soluções aquosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na reação de reforma a vapor do etanol. A reação foi realizada em micro-reator de quartzo à temperatura de 400 °C e na presença de 13 mg de catalisador. A mistura reacional foi preparada, em proporção estequiométrica, na razão molar água/etanol de 3/1. Os autores verificaram em experimentos iniciais, que espécies de cobalto oxidado não foram ativas para a reforma a vapor do etanol. Contudo, após tratamento térmico de redução em corrente de H_2 a 650 °C por 2 h, os catalisadores reduzidos conduziram a uma conversão de etanol superior a 90%. Durante os testes foram encontrados traços (< 1%) de subprodutos como acetaldeído, éter dietílico, acetona e acetato de etila. Além de hidrogênio, os autores observaram a formação de CO, CO_2 e CH_4 em quantidades relativas, dependendo do tipo de catalisador. Na presença do catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, eteno também foi observado como produto da reação (10-18%), e este resultado foi atribuído à desidratação do etanol promovida pelos sítios ácidos da alumina.

Os catalisadores Co/SiO_2 e $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produziram quantidades de CO em torno de 3-8%, enquanto para o catalisador Co/MgO a quantidade produzida foi da ordem de 14%. Em geral, os catalisadores apresentaram uma razão $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ entre 30 e 50%, que foi maior para o catalisador Co/SiO_2 . Todavia, o catalisador Co/SiO_2 produziu uma maior quantidade de metano, comparado aos outros catalisadores. Embora, inicialmente, os pesquisadores tenham atribuído a formação de metano sobre Co/MgO e Co/SiO_2 à reação de metanação do CO (15), e sobre $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, via decomposição do etanol (10), comparando os resultados de testes com o catalisador Co/SiO_2 a 400 °C e a 550 °C, e sabendo que ΔG° da reação (15) é positivo para temperaturas acima de 530 °C, pode-se concluir que a metanação do CO não é um caminho importante na

formação de CH₄, indicando que a decomposição de etanol determina a formação de CH₄ em todos os sistemas testados.



Análises elementares de carbono foram realizadas nos catalisadores com o objetivo de avaliar a massa percentual de carbono com relação à massa total da amostra de catalisador após 9 h de teste reacional. O catalisador suportado em alumina apresentou a maior quantidade de carbono depositado (24,6%), o que levou os pesquisadores a proporem que os sítios ácidos da alumina podem promover a quebra das moléculas de etanol, por meio da reação de desidratação conduzindo à formação de eteno que sofre decomposição a C e H₂. O desempenho do catalisador na reforma a vapor do etanol foi afetado negativamente pela formação de coque para longos tempos de operação (BATISTA *et al.* 2003).

Por sua vez, FATSIKOSTAS *et al.* (2002) avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni suportado em La₂O₃, Al₂O₃, zeólita YSZ e MgO na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram conduzidos sob diferentes condições experimentais de temperatura, razão molar H₂O/C₂H₅OH e velocidade espacial em um micro-reator de quartzo contendo 100 mg de catalisador fresco. Em experimentos realizados na temperatura de reação de 750 °C, razão molar água/etanol de 3/1, conversão de etanol igual a 100% e mistura reacional diluída em He (C₂H₅OH = 15 cm³/min, H₂O = 45 cm³/min e He = 100 cm³/min), o catalisador Ni/La₂O₃, com carga metálica nominal de 17% em massa de Ni mostrou-se altamente seletivo a H₂ (>90%) e também muito estável por aproximadamente 100 h mantendo as seletividades a CO e a CO₂ constantes e em torno de 60 e 35%, respectivamente. Os resultados obtidos com o catalisador suportado em Al₂O₃ foram inicialmente comparáveis àqueles obtidos com o catalisador Ni/La₂O₃, contudo as seletividades aos produtos de interesse diminuíram com o tempo de reação devido provavelmente à formação e deposição de coque na superfície do catalisador. No caso do catalisador Ni/YSZ a seletividade a H₂ permaneceu constante em aproximadamente 92%, mas as seletividades a CO e CO₂ mudaram com o tempo e estabilizaram após 20 h de reação. O catalisador Ni/MgO mostrou-se estável nas condições experimentais estudadas, mas a seletividade a H₂ (em torno de 80%) foi inferior à observada para os outros catalisadores. Os resultados obtidos com os testes catalíticos em diferentes condições experimentais revelaram que todos os catalisadores apresentaram uma desativação mais pronunciada quando a reação foi realizada a baixa temperatura de reação e baixa razão molar água/etanol na alimentação do reator. A

grande estabilidade do catalisador Ni/La₂O₃ foi explicada levando em conta um modelo de mecanismo, que é esquematicamente reproduzido na Figura 2.4.

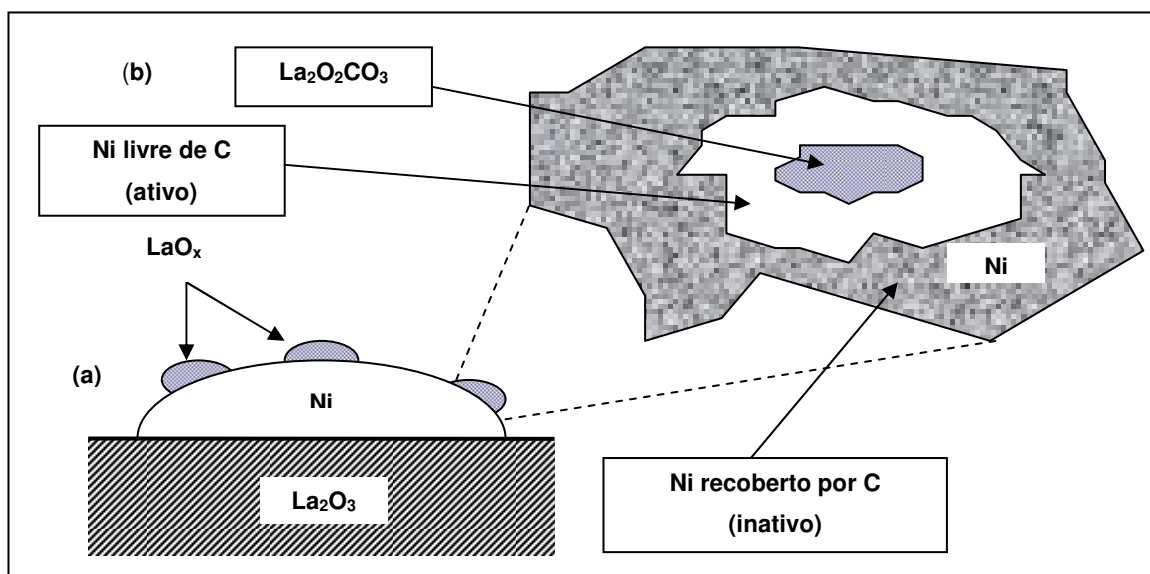


Figura 2.4 – Representação esquemática do modelo proposto que descreve a excepcional estabilidade do catalisador Ni/La₂O₃ sobre condições de reação de reforma: (a) partículas de Ni decoradas com espécies óxido de lantânio originadas a partir do suporte; (b) regeneração dos sítios ativos realizada na vizinhança das partículas de óxido de lantânio com formação do intermediário La₂O₂CO₃ (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).

De acordo com o modelo, uma fina camada de La₂O₃ é formada na superfície das partículas de níquel após o pré-tratamento a altas temperaturas do catalisador ou a exposição às condições de reação. Assim, espécies óxido de lantânio, presentes nas partículas de Ni reagem com CO₂ formando La₂O₂CO₃ (16) e estas, por sua vez, reagem com o C depositado em sua periferia removendo-o da superfície cataliticamente ativa (17) (FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).



Recentemente FATSIKOSTAS *et al.* (2004) avaliaram catalisadores de Ni, com carga metálica nominal de 20% em massa suportados em γ -Al₂O₃, 10% La₂O₃-Al₂O₃ e La₂O₃ na reforma a vapor do etanol, nos estados estacionário e transiente. Os experimentos, em ambos os estados, foram realizados em um reator tubular de quartzo na presença de 100 mg de catalisador alocados de modo a se obter um leito catalítico de aproximadamente 8-9 mm de comprimento. Foram também realizados estudos de

adsorção/dessorção a temperatura programada e de oxidação a temperatura programada com o objetivo de elucidar a influência do suporte na reação de reforma a vapor do etanol. Em função dos resultados obtidos os autores concluíram que:

- Nos catalisadores suportados, o Al_2O_3 e o La_2O_3 interagem fortemente com o etanol quando a reação é realizada a temperaturas relativamente baixas. A alumina promove as reações de desidratação e de craqueamento enquanto o La_2O_3 promove, principalmente, as reações de desidrogenação e de craqueamento;
- A presença de Ni, como fase ativa, modifica a atividade do catalisador para baixas temperaturas de reação. O níquel favorece a reforma do etanol e do acetaldeído, bem como as reações de deslocamento gás d'água e de metanação;
- O caminho da reação global de reforma a vapor do etanol é altamente complicado e elevadas temperaturas de reação favorecem a formação de H_2 , CO , CO_2 e traços de CH_4 . Nestas condições, o carbono também é depositado e acumulado na superfície do catalisador;
- Na presença de alumina, a deposição de carbono ocorre a taxas elevadas, resultado da polimerização do etileno. A impregnação de Al_2O_3 com La_2O_3 diminui significativamente a taxa de deposição de carbono;
- A deposição de carbono é favorecida a baixa temperatura de reação e altas razões molares etanol/água.

A influência da natureza do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , TiO_2) na reforma a vapor do etanol também foi avaliado por LIGURAS *et al.* (2003). Os autores prepararam catalisadores contendo 5%, em massa, de Ru e, os resultados mostraram a seguinte ordem de atividade: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$. O catalisador 5% Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ também exibiu alta seletividade para os produtos da reação de reforma com pequena formação de subprodutos. Estes resultados foram explicados em termos do número de átomos de Ru expostos, ou seja, da melhor dispersão do Ru sobre a alumina (21%) contra 7% e 5% para TiO_2 e MgO , respectivamente.

Segundo AUPRÉTRE *et al.* (2005), a reforma a vapor do etanol consiste de três principais reações que conduzem à formação de H_2 , CO_2 , CO e CH_4 : i) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$; ii) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$; e iii) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, de modo que monóxido de carbono é favorecido a altas temperaturas, e metano é termodinamicamente favorecido a baixas temperaturas. Comparada à reação de reforma a vapor, a desidrogenação e a desidratação do etanol são reações muito rápidas, e acetaldeído e etileno podem ser considerados importantes intermediários na formação de hidrogênio. Assim posto, o suporte tem um papel crucial na reação de reforma a vapor do

etanol:

- Ele pode favorecer a quebra da molécula de H₂O em grupos hidroxila (OH) e promover a migração destas espécies reativas para as partículas de metal, onde as etapas finais de formação de CO_x e hidrogênio ocorrem;
- Ele pode catalisar as reações: *i*) C₂H₅OH → CH₃CHO + H₂ (ΔH_{298 K} = +68 kJ/mol) e/ou; *ii*) C₂H₅OH → C₂H₄ + H₂O (ΔH_{25 °C} = +45 kJ/mol) e afetar a seletividade aos produtos finais;
- Finalmente, ele pode contribuir para a estabilização das partículas do metal sob vapor a altas temperaturas.

Suportes à base de alumina são sempre utilizados na reação de reforma a vapor do etanol porque eles permitem uma boa interação com outros diferentes tipos de suporte utilizáveis. Todavia, sob vapor a altas temperaturas, uma lenta migração de espécies iônicas de Rh pode ocorrer e conduzir a uma desativação irreversível. Isto é devido ao fato de que aluminas de transição apresentam uma estrutura espinélica aberta com um grande número de vacâncias que podem hospedar e estabilizar espécies iônicas dos metais. O catalisador é então, virtualmente irreduzível e perde sua atividade, especialmente em reações de reforma a vapor (AUPRÊTRE *et al.*, 2005).

2.4.3.4 – Influência de Aditivos

Os efeitos da adição de metais básicos como Li, Na e K no comportamento de catalisadores 21% Ni/MgO na reforma a vapor do etanol foram investigados por FRUSTERI *et al.* (2004b). Os catalisadores de Ni/MgO foram preparados por impregnação a úmido, secos a 80 °C por 12 h e calcinados a 400 °C por 24 h. No Ni/MgO calcinado adicionou-se também por impregnação úmida 1% Li; 1% Na; e 1% K, obtendo-se, assim, os catalisadores 1% Li-21% Ni/MgO, 1% Na-21% Ni/MgO e 1% K-21% Ni/MgO, respectivamente. Em seguida, os catalisadores foram novamente secos a 80 °C por 12 h e calcinados a 400 °C por 12 h. Os ensaios catalíticos foram realizados em micro-reator de quartzo, pressão atmosférica e na presença de 10 a 60 mg de catalisador diluídos em 150 a 300 mg de carbeto de silício (SiC), conforme o caso, previamente reduzidos “in situ” a 725 °C por 1 h em corrente de hidrogênio. Após sua redução, os catalisadores foram resfriados a 650 °C, temperatura dos testes catalíticos. Em função dos resultados obtidos com os ensaios catalíticos, os autores concluíram que todos os catalisadores apresentaram atividade inicial comparável, porém com diferentes padrões de desativação. Na presença do catalisador Ni/MgO, em particular, ocorreu uma queda na conversão de etanol de 82 para 55% nas cinco primeiras horas de reação

enquanto que para os catalisadores contendo K e Li a perda de atividade foi menos acentuada. Para o catalisador 1% Li-21% Ni/MgO foi observada uma lenta desativação durante as cinco primeiras horas de reação, fazendo com que a conversão de etanol fosse diminuída de 100 para 85%, porém, estabilizando nas horas seguintes em valores em torno de 83 a 85%. Além disso, a distribuição de produtos não apresentou mudanças significativas e a seletividade permaneceu constante nos níveis iniciais da reação sendo observada uma significativa diminuição da conversão de etanol. A seletividade a H₂ foi superior a 91% na presença de todos os catalisadores estudados, contudo diferenças na seletividade à formação de acetaldeído e metano foram observadas, o que indica um mecanismo complexo para a reação. A adição de Li, Na e K mostrou-se eficiente na diminuição da taxa de formação de coque, evidenciando que estes metais, como aditivos, inibem a ocorrência da reação de desidratação do etanol, que conduz à formação de etileno (um precursor do coque). De acordo com os autores, a presença destes metais pode induzir a um enriquecimento eletrônico da fase ativa que conduz a um decréscimo na atividade da reação de Boudouard e da reação de decomposição de hidrocarbonetos, consideradas a principal causa da formação de coque em reações de reforma (FRUSTERI *et al.*, 2004b).

FRUSTERI *et al.* (2004c) também avaliaram o efeito da carga metálica de potássio (1 e 3% em massa) em catalisadores 21% Ni/MgO. Todos os catalisadores apresentaram atividade inicial comparável, porém com diferentes perfis de desativação. Em particular, na presença do catalisador 21% Ni/MgO a conversão de etanol diminuiu de 82% para 55% nas cinco primeiras horas de reação, enquanto que na presença de ambos os catalisadores 1% K-21% Ni/MgO e 3% K- 21% Ni/MgO a perda de atividade foi menos evidente e a conversão de etanol diminuiu de 94% para 78%. A distribuição de produtos não foi influenciada pela presença de potássio, observando-se apenas uma pequena diferença na seletividade do metano, sendo maior para os catalisadores contendo K. Entre outros efeitos, a presença de K diminuiu a sinterização das partículas de Ni. Os pesquisadores observaram ainda a existência de uma diferença de atividade específica entre os catalisadores promovidos e não promovidos com K em testes realizados com elevada velocidade espacial (300000 h⁻¹). Em particular, foram encontrados maiores valores de frequência de turnover para os catalisadores contendo K, o que, segundo os autores, deve-se provavelmente a uma mudança nas propriedades eletrônicas dos catalisadores Ni/MgO promovidos com K, como uma consequência da transferência de elétrons do óxido alcalino para as partículas de Ni, que fortalece a ligação C-Ni e enfraquece a ligação C-O possibilitando então uma fácil dissociação do CO, na superfície do catalisador, antes que ocorra a dessorção (FRUSTERI *et al.*, 2004c).

MARIÑO *et al.* (2003) estudaram a interação dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} durante a etapa de impregnação do suporte $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Antes da impregnação com soluções contendo o cobre e o níquel, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi dopada com uma solução de KOH para obter 0,15% em massa de K sobre o suporte, e o material resultante foi seco à temperatura ambiente e calcinado a 550 °C por 2 h. Após, os catalisadores metálicos foram preparados por precipitação de soluções aquosas de nitrato de cobre e nitrato de níquel de modo a se obter um teor nominal de 6% em massa de Cu e 0,1 e 6% em massa de Ni. Neste sistema, o cobre metálico produz rapidamente a desidrogenação do etanol a acetaldeído, e o níquel favorece principalmente a quebra da ligação carbono-carbono do acetaldeído para produzir metano e monóxido de carbono. O potássio é adicionado para neutralizar os sítios ácidos do suporte, impedindo então, as reações de desidratação que conduzem a produtos como etileno ou éter dietílico. Resultados de difração de raios X (DRX) dos diferentes precursores indicaram que, após a etapa de impregnação, o cobre está presente em duas diferentes fases, uma na forma de nitrato de cobre básico e outra na forma CuAl e/ou um composto tipo hidrotalcita CuNiAl . Nos catalisadores contendo somente Ni, os resultados de DRX mostraram a presença de um composto NiAl tipo hidrotalcita. A teores constantes de Cu (6% em massa), a razão entre as fases de Cu depende do teor de Ni. A adição de Ni favorece a formação de compostos do tipo hidrotalcita. A calcinação dos precursores Cu-Ni no limite de 400-800 °C produziu uma fase segregada de CuO e/ou uma fase de cobre superficial espinélica e níquel foi sempre encontrado como aluminato de níquel após o tratamento de calcinação. O comportamento catalítico mostrou-se fortemente dependente das condições do tratamento térmico. Assim, o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 800 °C conduziu a uma forte interação entre o níquel e o alumínio, diminuindo a redutibilidade do níquel e a seletividade a compostos C_1 . Por outro lado, os catalisadores reduzidos em H_2 a 300 °C apresentaram o melhor desempenho catalítico dentre os catalisadores testados para a reação de reforma a vapor do etanol realizada na temperatura de 300 °C e pressão atmosférica.

Segundo MARIÑO *et al.* (2003), a interação metal-suporte assume um papel importante durante as etapas de impregnação e dos tratamentos térmicos, de modo que ambas podem definir as propriedades finais do catalisador como: redutibilidade, resistência à sinterização térmica dos sítios ativos, ou dispersão metálica. Além disso, todos os metais bivalentes (de Mg^{2+} a Mn^{2+}) são hábeis para formar compostos do tipo hidrotalcita. Estes compostos, também chamados hidróxidos de dupla camada são sólidos do tipo lamelares, com fórmula geral $\text{Me}_n^{2+}\text{Me}_m^{3+}(\text{OH})_{2(n+m)}\text{A}_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Estas camadas materiais consistem de brucita positivamente carregada ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) como lâminas nas quais ocorre uma substituição parcial $\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$, sendo que o excesso de

carga positiva é contrabalanceado por ânions que estão presentes na intercamada, como CO_3^- , NO_3^- , entre outros, em conjunto com moléculas de água. A inserção de íons de Cu nas lâminas de brucita é desfavorável devido à distorção da estrutura causada pelo elétron não pareado do íon Cu^{2+} (que é conhecido como efeito Jahn-Teller). Todavia a presença de outros cátions bivalentes como Co^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} favorece a formação de hidrotalcitas.

Em trabalhos anteriores, com catalisadores preparados do mesmo modo, mas com algumas variações de composição quanto ao teor de Cu e Ni, MARIÑO *et al.* (1998) e MARIÑO *et al.* (2001) verificaram que a adição de KOH não tem influência na estrutura dos catalisadores. Além disso, dados obtidos a partir da atividade e medidas de seletividade juntamente com resultados a respeito da estrutura do catalisador evidenciaram que o catalisador deve apresentar uma alta dispersão do agente ativo (Cu) para que se obtenha a máxima conversão de etanol por unidade de massa de Cu. A reação de reforma a vapor do etanol é uma reação sensível à estrutura nas condições experimentais utilizadas (300 °C e pressão atmosférica). Uma maior dispersão foi observada em catalisadores preparados com baixos teores de cobre e calcinados a baixas temperaturas (550 °C).

A adição de Ni nos catalisadores favoreceu a gaseificação do etanol conduzindo a um aumento no rendimento a produtos gasosos e um decréscimo na produção de acetaldeído e ácido acético. O rendimento a produtos gasosos foi maximizado na presença de catalisadores contendo grandes quantidades de Cu e Ni. A presença de Ni aumentou significativamente a produção de hidrogênio com um pequeno aumento na conversão de etanol, uma vez que o Ni favorece a segregação dos íons Cu^{2+} para a superfície catalítica. Além disso, o níquel favorece a decomposição de produtos condensáveis formados pelas reações (9), (12), (18) e (19), o que pode explicar porque a seletividade a hidrogênio é fortemente afetada pelo teor de Ni na superfície dos catalisadores.



O efeito da adição de sódio sobre o desempenho catalítico de catalisadores Co/ZnO na produção de hidrogênio a partir de etanol foi estudado por LLORCA *et al.* (2004). Catalisadores com diferentes teores de Na (até 1% em massa) foram preparados

pelo método da co-precipitação e avaliados na reforma a vapor do etanol para temperaturas de reação entre 250 e 450 °C, à pressão atmosférica em um reator de quartzo em forma de “U” com 5 mm de diâmetro interno. A reação foi realizada na presença de 100 mg de catalisador diluídos em SiC inativo, produzindo um volume de leito catalítico de 0,6 cm³. A mistura reacional água/etanol foi alimentada na razão molar de 13/1, na forma de vapor diluído com argônio a uma razão molar mistura/Ar igual a 1/5. A atividade inicial do catalisador para a reação de desidrogenação do etanol, realizada na temperatura de 250 °C, considerada pelos autores como o passo inicial da reação de reforma a vapor do etanol na presença destes sistemas catalíticos, diminuiu com o aumento do teor de sódio no catalisador, provavelmente devido ao fenômeno da segregação. A adição de sódio teve um efeito positivo sobre a reação de reforma a vapor do etanol, de modo que, para conversão total de etanol e em temperaturas na faixa de 350 a 450 °C, a produção de hidrogênio aumentou com o teor de sódio. A adição de sódio também resultou na estabilização do catalisador quanto à desativação, diminuindo particularmente a deposição de carbono sobre sua superfície, de modo que o efeito promotor do sódio foi atribuído a este fato.

2.4.3.5 – Influência do Método de Síntese

MAROCHIO (1999) avaliou a influência do método de preparação de catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ na geração da interação cobre-suporte, bem como na eficiência dessa interação na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram realizados utilizando 100 mg de catalisador diluído em 400 mg de sílica gel em um micro-reator de vidro em forma de “U”. A razão molar dos reagentes água/etanol foi variada em 1, 2 e 3 e a temperatura do reator foi mantida constante a 300 °C. Os catalisadores foram preparados por três métodos: impregnação úmida, troca iônica e precipitação. Para cada método foram utilizados os suportes Nb₂O₅, Nb₂O₅/Al₂O₃ e Al₂O₃. As amostras preparadas foram caracterizadas por análise elementar de absorção atômica, área superficial específica total (BET), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), redução a temperatura programada (RTP) e área metálica de cobre por decomposição de N₂O.

As análises de RTP indicaram a presença da interação em todos os catalisadores, com diferentes percentuais de redução e perfis, independente do método de preparação e do suporte utilizado. Por DRS, foi verificado que o método de preparação e a influência do suporte geram fases diferenciadas, bem como suas quantidades. Os máximos de absorção em torno de 360 nm nos catalisadores que contêm alumina evidenciaram a presença de grupos (Cu – O – Cu)_n. Para os catalisadores binários com Nb₂O₅ e

ternários, a banda máxima em torno de 444 nm, mostrou forte interação Cu-Nb e as bandas acima de 800 nm sugeriram a presença de espécies octaédricas altamente distorcidas NbO_6 com ligações Nb = O responsáveis pelos sítios ácidos de Lewis bem como NbO_7 e NbO_8 com ligações Nb – O levemente distorcidas responsáveis pelos sítios ácidos de Brønsted. As análises de área metálica evidenciaram o efeito de forte interação metal-suporte (SMSI) nos catalisadores Cu/ Nb_2O_5 independente do método de preparação. A importância da interação como responsável pela geração do sítio ativo foi comprovada pelos testes catalíticos de reforma a vapor do etanol, sendo verificado que, independente do método de preparação ou da presença de alumina, os catalisadores com menor teor de cobre foram mais ativos. Os catalisadores preparados pelo método de troca iônica foram os que mais converteram o etanol em relação aos diferentes suportes, principalmente aqueles que contêm Nb_2O_5 , mostrando a importância da interação cobre-nióbio na conversão, pois nesses catalisadores ocorreu a maior dispersão do cobre sobre a superfície do suporte, promovendo maior exposição dos sítios onde ocorre a interação e a conversão. Maior seletividade e rendimento foram encontrados nos catalisadores Cu/ Nb_2O_5 preparados por impregnação.

RIZZO (2002) estudou catalisadores Cu/ Nb_2O_5 com carga percentual mássica de 3, 5, 10 e 15% de Cu, preparados pelos métodos de precipitação da fase ativa no suporte, impregnação e mistura mecânica aplicados na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 300 °C em micro-reator de vidro em forma de “U” variando-se a razão molar de reagentes água/etanol e utilizando-se 100 e 200 mg de catalisador diluído em 400 mg de sílica gel. Os catalisadores foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, área superficial específica total (B.E.T.), determinação da acidez por decomposição de isopropanol, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia de reflectância difusa (DRS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A partir do emprego das técnicas de caracterização pôde-se verificar a influência do método de preparo dos catalisadores e do teor de cobre sobre suas propriedades texturais e estruturais. A determinação da acidez e o emprego dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol permitiram observar que catalisadores preparados por métodos diferentes geram sítios ativos diferentes, o que conseqüentemente modifica o desempenho catalítico frente à reação de reforma a vapor do etanol. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que a reação pode ser realizada em condições similares às utilizadas para a reforma a vapor do metanol. Os produtos gasosos encontrados foram CO_2 e H_2 , e no material condensado foi identificada a presença de éter etílico nos testes realizados com catalisadores preparados por mistura mecânica e nos catalisadores com teor de cobre de 3 e 5% preparados por precipitação da fase ativa no suporte (razão molar água/etanol

igual a 1/1 e 3/1). Também foi observado que para catalisadores impregnados o teor ótimo de cobre foi 5%, com alta atividade.

KADDOURI e MAZZOCCHIA (2004) prepararam catalisadores suportados em SiO_2 e Al_2O_3 com carga metálica nominal de 8%, em massa, de Co empregando as técnicas de impregnação úmida (IMP), sol-gel (SG) e a impregnação úmida ao suporte preparado pelo método sol-gel (ISG) com o objetivo de avaliar a influência das condições de síntese sobre as propriedades catalíticas na reação de reforma a vapor do etanol. Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo (60 cm X 1,5 cm d.i.) contendo 0,5 g de catalisador misturado a 8 g de carvão de silício (SiC) para um melhor controle da temperatura. O reator foi alimentado com uma mistura água/etanol com razão molar variável entre 4 a 10 e a temperatura do leito em cada teste foi ajustada entre 400 e 480 °C. Comparando-se o desempenho dos catalisadores preparados por impregnação em suportes comerciais, os autores observaram que a natureza do suporte afeta fortemente a distribuição dos produtos. O catalisador suportado em alumina apresentou uma distribuição contendo como subprodutos CO , CH_4 , C_2 , C_3 , CH_3CHO , H_2CO_2 , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ além de outros produtos oxigenados, enquanto o catalisador suportado em sílica apresentou somente CO e CH_4 . Os catalisadores à base de SiO_2 preparados pelos métodos SG e ISG apresentaram melhor desempenho em termos da produção de H_2 , no entanto, com baixa formação de CH_4 e grande formação de produtos oxigenados, principalmente acetaldeído, se comparado com o catalisador suportado (IMP) preparado pelo método da impregnação. A seletividade a hidrogênio e a distribuição de produtos mostrou-se dependente do método de preparação e da natureza do suporte utilizado. A máxima seletividade a hidrogênio em torno de 62 e 67% foi obtida com Co/SiO_2 (ISG) e $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ (IMP) respectivamente. Em catalisadores à base de sílica sol-gel, a formação de metano foi drasticamente diminuída enquanto a produção de acetaldeído foi aumentada (KADDOURI e MAZZOCCHIA, 2004).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Preparação dos Catalisadores

3.1.1 – Seleção dos Materiais

A difícil tarefa de desenvolver catalisadores para uma dada reação não se resume a uma simples combinação de elementos da tabela periódica. Por vezes, se faz necessário recorrer a processos estabelecidos ou em melhor estágio de desenvolvimento em busca de evidências que indiquem a possibilidade de sucesso de determinado material frente à reação ou processo recorrente.

Este trabalho, em sua essência, foi desenvolvido considerando a relevância dos resultados divulgados a respeito do estudo da reação de reforma a vapor do metanol e principalmente do etanol em periódicos especializados. A seleção dos materiais que compõem os catalisadores foi dividida em constituintes da fase ativa e do suporte em função de resultados e evidências acerca da importância de cada um relatada no Capítulo 2 deste trabalho.

Como componentes da fase ativa dos catalisadores foram selecionados os seguintes materiais:

- Cobre (Cu) – por tratar-se do constituinte característico para a reforma a vapor do metanol (PAPAVASILIOU *et al.*, 2005, PEPPLEY *et al.*, 1999, PEPPLEY *et al.*, 1999a, AGRELL *et al.*, 2002, LEE *et al.*, 2004, YONG-FENG *et al.*, 2004, OGUCHI *et al.*, 2005 e MASTALIR *et al.*, 2005) e pela experiência adquirida em pesquisas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá na utilização do catalisador Cu/Nb₂O₅ na reação de reforma a vapor do etanol (P. I. 0.205.922-3, MAROCHIO, 1999 e RIZZO, 2002);
- Rutênio (Ru) – por ser um metal pouco testado e por apresentar evidências de que pode ser um bom constituinte para a fase ativa no trabalho de LIGURAS *et al.* (2003);
- Paládio (Pd) – por sua atividade na decomposição do etanol (GOULA *et al.*, 2004 e GALVITA *et al.*, 2001) e por sua atividade na reforma a vapor do metanol (TAKEZAWA e IWASA, 1997 e CHIN *et al.*, 2002).

Para utilização como suporte foram selecionados os seguintes óxidos metálicos:

- Pentóxido de Níbio (Nb₂O₅) - pela sua utilização no catalisador Cu/Nb₂O₅ para a reação de reforma a vapor do etanol em pesquisas anteriores realizadas no

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (MAROCHIO, 1999 e RIZZO, 2002);

- Óxido de Lantânio (La_2O_3) – por seu efeito promotor, inibindo a deposição de carbono em catalisadores à base Ni conforme evidenciado por FATSIKOSTAS *et al.* (2002) e por sua alta atividade associado a Co conforme relatado por LLORCA *et al.* (2002);
- Óxido de Cério (CeO_2) – por ser considerado um bom promotor textural e estrutural para catalisadores à base de metais nobres e por sua influência no desempenho da reação de reforma a vapor do etanol com catalisadores à base de Ni e Rh (AUPRÊTRE *et al.*, 2002, DIAGNE *et al.*, 2002 e CRACIUN *et al.*, 2002);
- Dióxido de Titânio (TiO_2) – pelo número reduzido de trabalhos explorando sua utilização na reação de reforma a vapor do etanol (LLORCA *et al.*, 2002 e LIGURAS *et al.*, 2003).

3.1.2 – Reagentes

A preparação dos catalisadores exigiu a escolha de reagentes adequados, optando-se preferencialmente, por reagentes fornecidos por indústrias brasileiras. Informações relevantes a respeito dos reagentes utilizados para sintetizar os catalisadores são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes Utilizados nas Sínteses.

Reagente	Teor	Fórmula	Fabricante	Código
Ácido Nióbbico	79,2%	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	CBMM	HY-340
Dióxido de Titânio	98,5%	TiO_2	Synth	00B1016.16.AF
Óxido de Lantânio	99,99%	La_2O_3	Vetec	324
Óxido de Cério	99%	CeO_2	Vetec	1315
Cloreto de Cobre II	99%	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	348
Cloreto de Paládio II	60% de Pd	PdCl_2	Vetec	571
Cloreto de Rutênio III	99%	RuCl_3	Acros Organics	19721
Cloreto de Rutênio III	40,76% de Ru	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	206229
Etanol P. A.	99,5%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Nuclear	311620

A opção por sais cloretos como precursores de Cu, Pd e Ru foi feita pela possibilidade de síntese de catalisadores via método sol-gel que necessita de sais cloretos como precursores, uma alternativa considerada no início do trabalho.

3.1.3 – Catalisadores Preparados

O trabalho de desenvolvimento/escolha de catalisadores para produção de hidrogênio envolveu uma seqüência de síntese dos catalisadores e realização de testes catalíticos conforme fluxograma apresentado na Figura 3.1.

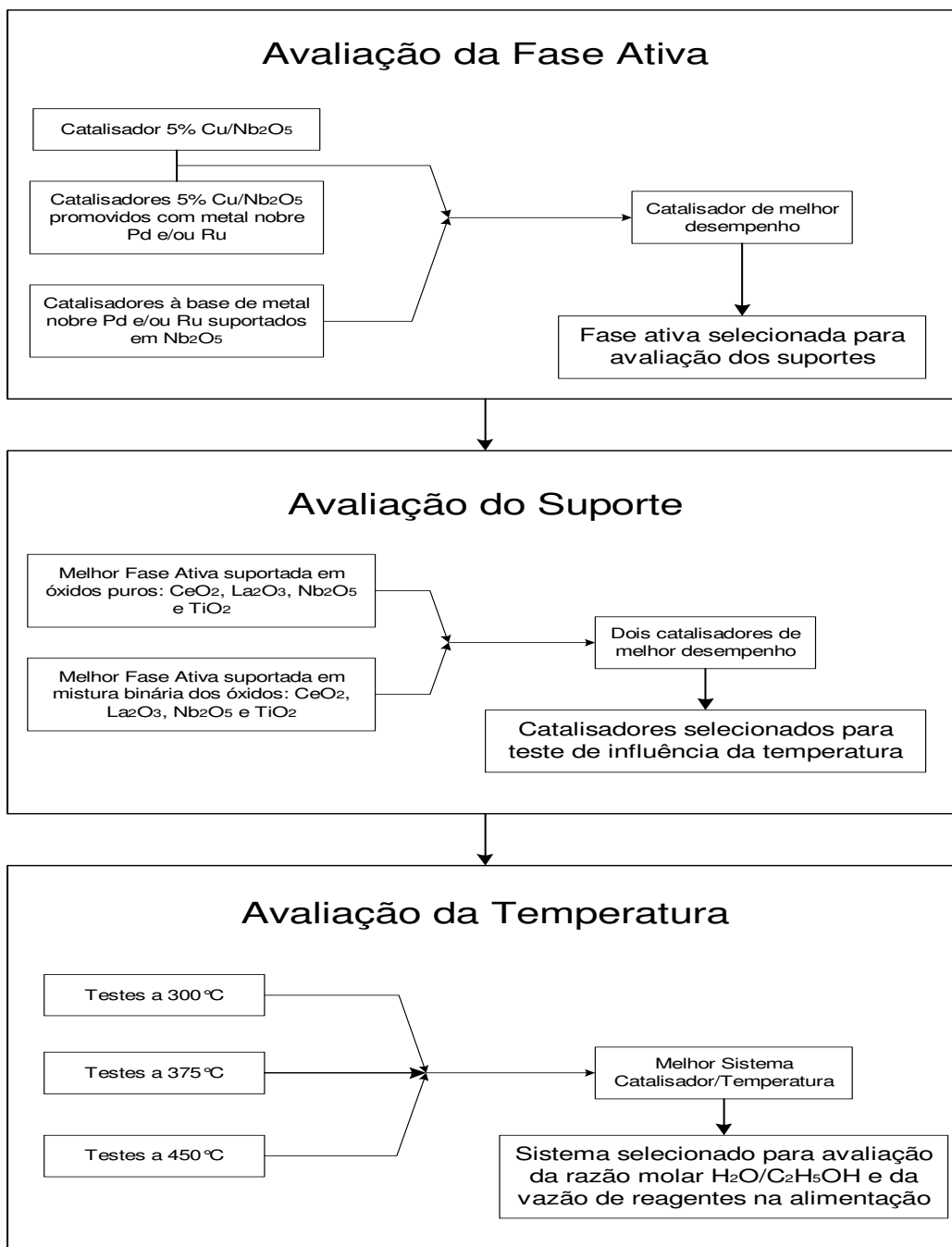


Figura 3.1 – Diagrama de fluxo do desenvolvimento do trabalho.

Assim, na Tabela 3.2 são apresentados os catalisadores sintetizados e os teores percentuais mássicos (% m/m) nominais dos componentes da fase ativa. Vale ressaltar

que estes catalisadores foram sintetizados via método da impregnação com excesso de solvente a partir dos reagentes apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.2 – Catalisadores Sintetizados.

Suporte	Componentes da Fase Ativa (% m/m)			Catalisador
	Cu	Pd	Ru	
Nb ₂ O ₅	5			CN
	5	1		PCN
	5		1	RCN
	5	0,5	0,5	PRCN
		1		PN
			1	RN
		0,5	0,5	PRN
CeO ₂		0,5	0,5	PRCe
La ₂ O ₃		0,5	0,5	PRL
TiO ₂		0,5	0,5	PRT
*CeO ₂ -Nb ₂ O ₅		0,5	0,5	PRCeN
*CeO ₂ -La ₂ O ₃		0,5	0,5	PRCeL
*CeO ₂ -TiO ₂		0,5	0,5	PRCeT
*La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅		0,5	0,5	PRLN
*La ₂ O ₃ -TiO ₂		0,5	0,5	PRLT
*Nb ₂ O ₅ -TiO ₂		0,5	0,5	PRNT

*Mistura de óxidos com razão atômica metal/metal igual a 1.

3.1.4 – Metodologia

3.1.4.1 – Preparação do Pentóxido de Níbio

O pentóxido de níbio (Nb₂O₅) utilizado na síntese dos catalisadores foi obtido a partir do ácido níbio (HY-340) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Para a obtenção do Nb₂O₅, o HY-340 foi submetido a um processo de lavagem a temperatura ambiente para remoção de impurezas visuais, pequenas partículas pretas que sobrenadam na presença de água deionizada em excesso (o dobro do volume do óxido), seguida por decantação e remoção da solução sobrenadante. Este processo foi repetido por três vezes previamente ao processo de secagem do material. A

secagem do HY-340 lavado foi realizada em estufa a 90 °C por um período de 72 h sendo na seqüência calcinado em mufla com programação de rampas e patamares de temperatura conforme representado na Figura 3.2.

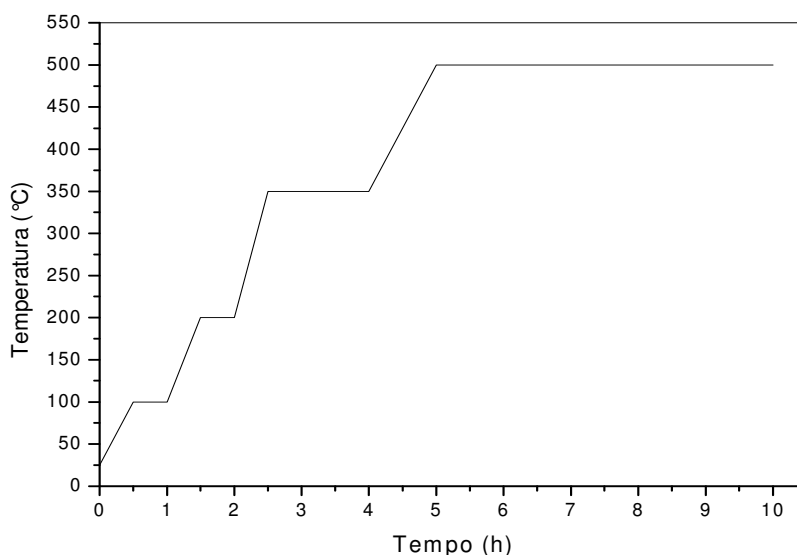


Figura 3.2 – Programação de rampas e patamares de temperatura.

3.1.4.2 – Preparação dos Suportes Mistos

A preparação dos catalisadores PRCeL, PRCeN, PRCeT, PRLN, PRLT e PRNT foi realizada após a preparação prévia dos respectivos suportes mistos à razão atômica metal/metal igual a 1. Para tanto, foram utilizados CeO_2 , La_2O_3 e TiO_2 exatamente como fornecidos pelos fabricantes e Nb_2O_5 obtido após tratamento do HY-340 conforme descrito na seção anterior.

A metodologia empregada consiste na pesagem de quantidades individuais dos óxidos, mistura e agitação em recipiente fechado para homogeneização. Em seguida, a mistura de óxidos foi dividida em pequenas porções que foram maceradas em graal de porcelana para na seqüência serem calcinadas conforme programação de rampas e patamares de temperatura representada na Figura 3.2.

3.1.4.3 – Preparação dos Catalisadores Monometálicos

Os catalisadores monometálicos (CN, RN e PN) foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente utilizando pentóxido de nióbio obtido conforme

descrito na seção 3.1.4.1. O procedimento utilizado consiste basicamente das seguintes etapas:

- 1) Pesar o óxido metálico (suporte) e transferir para um balão de fundo redondo;
- 2) Umedecer o óxido metálico com água deionizada na proporção 1,5 cm³/g;
- 3) Solubilizar quantidade do sal cloreto precursor correspondente ao teor percentual mássico nominal do metal (Cu, Pd ou Ru) em etanol P. A.;
- 4) Adicionar a solução etanólica do sal precursor ao balão;
- 5) Agitar a mistura resultante por um período de 18 h em sistema evaporador rotatório;
- 6) Realizar a remoção do excesso de solvente no sistema evaporador rotatório a 55 °C e pressão reduzida e em seguida transferir o balão contendo o precursor catalítico para uma estufa a 90 °C onde deve permanecer por um período de 24 h para a secagem propriamente dita;
- 7) Após a secagem, prensar o precursor catalítico utilizando molde e punção de aço inoxidável em prensa hidráulica a 147 kgf/cm²;
- 8) Em seguida, proceder à calcinação dos pellets em mufla segundo programação de rampas e patamares de temperatura representada na Figura 3.2.

3.1.4.4 – Preparação dos Catalisadores Bimetálicos

Nos catalisadores bimetálicos, a impregnação dos metais ocorreu de forma simultânea, no entanto, com pequenas diferenças para catalisadores contendo Cu em relação a catalisadores contendo apenas Pd e Ru. As diferenças entre a metodologia para catalisadores bi e monometálicos concentram-se nas etapas 3 e 4 (seção 3.1.4.3) sendo todas as etapas restantes idênticas. Assim, as etapas 3 e 4 para síntese de catalisadores bimetálicos contendo apenas Pd e Ru são as seguintes:

- 3) Solubilizar separadamente quantidades dos sais cloretos precursores correspondentes ao teor percentual mássico nominal dos metais em etanol P. A.;
- 4) Misturar as soluções dos sais precursores de Pd e Ru e adicionar imediatamente ao balão;

Por sua vez, para catalisadores contendo Cu as etapas 3 e 4 na metodologia de preparo são as seguintes:

- 3) Solubilizar separadamente quantidades dos sais cloretos precursores correspondentes ao teor percentual mássico nominal dos metais em etanol P. A.;
- 4) Adicionar a solução do sal precursor de Cu e em seguida adicionar a solução do sal precursor de Pd ou Ru ao balão;

3.1.4.5 – Preparação do Catalisador Trimetálico

A metodologia de preparo do catalisador PRCN difere daquela utilizada para os catalisadores monometálicos nas etapas 3 e 4 (seção 3.1.4.3). Neste caso, as etapas 3 e 4 foram realizadas como segue:

- 3) Solubilizar separadamente quantidades dos sais cloretos precursores correspondentes ao teor percentual mássico nominal de cada metal (Cu, Pd e Ru) em etanol P. A.;
- 4) Adicionar a solução do sal precursor de Cu ao suporte umedecido e em seguida misturar as soluções dos sais precursores de Pd e Ru e adicioná-los imediatamente ao balão;

As demais etapas foram realizadas exatamente conforme descrito na seção 3.1.4.3.

3.2 – Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

Embora a catálise heterogênea envolva basicamente fenômenos de superfície, o conhecimento da composição global de um catalisador é fundamental no trabalho de desenvolvimento de materiais mais ativos e seletivos. Diferenças no teor dos constituintes de um catalisador podem explicar diferenças de desempenho, influenciando variáveis como: atividade; conversão e seletividade.

A caracterização de materiais por FRX consiste basicamente na excitação de uma amostra provocada por irradiação com feixe de raios X de um tubo de raios X ou uma fonte radioativa. Sob estas circunstâncias, os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios X, permitindo a identificação e quantificação de elementos com número atômico maior que o oxigênio. Os instrumentos modernos de fluorescência de raios X são capazes de

fornecer análises quantitativas de materiais complexos com uma precisão igual ou maior que a obtida pelos métodos químicos clássicos de via úmida, ou outros métodos instrumentais. A fluorescência de raios X oferece um número expressivo de vantagens. Os espectros são relativamente simples, assim, a interferência entre as linhas espectrais é improvável. Geralmente, o método é não-destrutivo e pode ser usado sem danificar a amostra. Outras vantagens incluem a velocidade e a conveniência do procedimento que permite completar análises multielementares em alguns minutos (SKOOG *et al.*, 2002).

Neste trabalho, a composição química global dos catalisadores foi determinada por análises de fluorescência de raios X a partir de amostras calcinadas e granuladas. As análises foram realizadas no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ em equipamento modelo Rigaku RIX 3100, equipado com um tubo de raios X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW.

3.2.2 – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição química da superfície de um sólido difere, com frequência, significativamente daquela do interior ou volume total do sólido. A análise por EDX é considerada um importante método de determinação da composição elementar de superfícies. Nesta técnica, a emissão de raios X é estimulada por um feixe fino e focalizado de elétrons e a emissão de raios X resultante é detectada e analisada com um espectrômetro dispersivo de comprimento de onda ou de energia. Devido ao pequeno poder de penetração dos elétrons, esse método fornece informações sobre sólidos que está restrita apenas a uma camada superficial com poucas camadas atômicas de espessura (20 a 50 Å) (SKOOG *et al.*, 2002).

Visando conhecer a composição da superfície dos catalisadores, análises de EDX de amostras calcinadas e granuladas foram realizadas no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca Philips modelo XL30 equipado com espectrômetro EDAX. As medidas foram feitas com feixe de 20 keV, numa área de 2 x 2,5 mm e “background” corrigido manualmente.

3.2.3 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD)

Segundo ARAÚJO (2001), na análise via termogravimetria (TG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico da massa ou

da percentagem de massa como função da temperatura é chamada curva termogravimétrica.

No método termogravimétrico, são registradas curvas de perda de massa da amostra (m), em função da temperatura (T) ou tempo (t) de modo que $m=f(T$ ou t). Portanto, nas curvas de TG, os desníveis em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra.

Os equipamentos modernos para termogravimetria consistem de: uma balança analítica de alta sensibilidade, um forno, um sistema de purga de gás para manter uma atmosfera inerte (ou algumas vezes reativa), e um microcomputador/microprocessador para controle do equipamento, aquisição e exibição de dados (ARAÚJO, 2001).

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. As medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência T_r e a da amostra T_a , ou seja, ($\Delta T = T_r - T_a$), em função da temperatura ou do tempo, pois o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Constante$). Através de ATD, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, alterações da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fase, fusão, dessorção, desidratação, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ($\Delta H > 0$), enquanto que cristalizações, adsorção, oxidações, algumas reações de decomposição (degradação oxidativa, óxido-redução, estado sólido) produzem efeitos exotérmicos ($\Delta H < 0$).

Embora o mecanismo das reações que se processam em estado sólido seja muito complexo, sabe-se que estas reações ocorrem em etapas, através de uma série de reações intermediárias, que envolvem a formação e decomposição concomitante de várias fases sólidas, líquidas e gasosas. Estas transformações sólido-sólido podem ocorrer de 5 maneiras distintas, seja isolada, consecutiva ou simultaneamente, como segue:

- 1) Reações envolvendo uma decomposição: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$;
- 2) Reações entre duas fases sólidas: $A_{(s)} + B_{(s)} \rightarrow AB_{(s)} + C_{(g)}$;
- 3) Reações que ocorrem entre fases sólidas: $A_{(s)} + B_{(s)} \rightarrow C_{(s)} + D_{(s)}$;
- 4) Reações envolvendo a fase líquida: $A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(l)}$;
- 5) Reações envolvendo fases sólida e gasosa: $A_{(s)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(s)}$;

Em geral, a análise via TG é empregada para o estudo das reações dos tipos (1) e (5) onde se utiliza apenas um material sólido. As reações dos tipos (2), (3) e (4) são estudadas através de outras técnicas, principalmente a análise térmica diferencial (ATD) (ARAÚJO, 2001).

No desenvolvimento deste trabalho, as curvas de TG/ATD foram obtidas em equipamento de análise térmica simultânea marca NETZSCH, modelo STA 409C do LACTEC - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento em Curitiba-PR. Amostras dos materiais utilizados como suporte *“in natura”*, dos suportes mistos não calcinados e de catalisadores secos a 90 °C/24 h foram analisadas em cadinho de platina aberto, em forno com velocidade de aquecimento de 5 °C/min na faixa de temperatura entre 20 e 1000 °C sob atmosfera de gás O₂ e gás de arraste N₂ ambos à vazão de 100 cm³/min.

3.2.4 – Difração de Raios X (DRX)

Segundo SAAVEDRA (2001), da mesma maneira que um objeto pode ser observado ao espalhar a luz visível na direção do observador, pode-se obter informações das características de um cristal detectando a radiação X espalhada por esse cristal. A radiação X é eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 1 Å (10⁻⁸ cm). Este comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza que as dimensões das distâncias interatômicas, e assim o cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional. A análise da radiação difratada é uma das ferramentas mais potentes para se obter informações da estrutura cristalina. Por DRX a microestrutura é descrita em função de parâmetros próprios a esta técnica: arranjos cristalinos, tamanho da partícula ou do cristalito, microdeformação, distribuição das orientações cristalinas dos grãos, simetria cristalina, etc. O método de DRX está baseado no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno, determinou-se a relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda (λ), e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância (d) funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem (n) para os ângulos (θ) que satisfaçam a relação de Bragg (eq. 1):

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (\text{eq. 1})$$

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente, o tipo de átomo ou de molécula responsável pelo espalhamento do feixe (SAAVEDRA, 2001).

A análise de DRX é um método eficaz de determinação dos componentes de um sólido, desde que cristalino, onde se pode identificar as fases cristalinas presentes, determinar o diâmetro de partícula e da fase cristalina. O difratograma apresenta picos de difração em função do ângulo de incidência característico para cada composto.

As análises de DRX foram realizadas em amostras de catalisadores e dos materiais utilizados como suporte, incluindo suportes mistos, calcinados a 500 °C/5 h. Também foi analisado por DRX o HY-340 “*in natura*” e o HY-340 lavado e seco a 90 °C/72 h. Foi utilizado um equipamento X-Ray Diffractometer Shimadzu, modelo XRD 6000 do COMCAP/UEM com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando em 40 kV e corrente de 30 mA e uma velocidade de varredura igual a 2°/min no intervalo $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

3.2.5 – Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

Uma vez que em catálise heterogênea a maior parte dos fenômenos envolvidos no processo ocorre na superfície do catalisador, o conhecimento detalhado desta superfície possibilita uma melhor compreensão a respeito de seu desempenho.

Dentre diversas técnicas, a análise textural a partir de isotermas de adsorção/dessorção tem se revelado extremamente útil viabilizando medidas de propriedades importantes tais como a área superficial do catalisador e sua porosidade. Nesta análise, isotermas de adsorção física são medidas a temperatura próxima do ponto de condensação de um gás (por exemplo, nitrogênio a -196 °C) e a partir dessas isotermas a quantidade de gás necessário para formar uma mono-camada pode ser determinada. Se a área ocupada por cada molécula de gás adsorvida for conhecida, então a área superficial pode ser determinada para todos os sólidos finamente divididos, independente de sua composição química a partir do emprego de modelos que descrevem o processo de adsorção de superfícies (Langmuir, BET, etc.), podendo-se determinar propriedades como área superficial específica, volume de microporos, coeficientes de difusividade, etc.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, a análise textural dos materiais foi realizada a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C em equipamento Quantachrome Nova-1200. Previamente às medidas, amostras dos suportes não calcinados foram submetidas a pré-tratamento “*in situ*” sob fluxo de N_2 e aquecimento a 90 °C enquanto amostras dos catalisadores e dos suportes, ambos calcinados a 500 °C/5 h e granulados, foram pré-tratadas a 200 °C. O pré-tratamento foi realizado visando a limpeza ou remoção de impurezas da superfície dos materiais que possam interferir no processo de obtenção da isoterma de adsorção/dessorção.

3.2.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) tem sido amplamente empregada para a caracterização físico-química de sólidos, sendo que independe de qualquer outra propriedade específica do material analisado, além de sua redutibilidade. No estudo de catalisadores, a técnica permite avaliar os efeitos da preparação, do suporte e de promotores na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos, suportados ou mássicos. Segundo WANG *et al.* (2003) a técnica é especialmente apropriada para estudar sistemas altamente dispersos com baixo teor metálico.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a RTP pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo do mecanismo da redução propriamente dito, sendo esta última, uma etapa básica na geração, em muitos casos, do catalisador ativo a partir de seu precursor oxidado (CORDERO, 2001). A técnica de RTP é de fácil execução, consistindo de uma análise rápida e de baixo custo operacional. O método tem seu fundamento na medida do consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

Em seu modo mais convencional, a técnica utiliza uma mistura hidrogênio-gás inerte como agente redutor, que torna possível a medida do consumo de hidrogênio mediante a utilização de um detector de condutividade térmica. Uma vez estabelecido o fluxo de gás e o programa de temperatura, quando a temperatura alcançar o valor necessário para que comece a redução de alguma das espécies presentes na amostra, ocorrerá um consumo de H₂ que será medido pelo detector através de análise do gás efluente na forma de um sinal elétrico registrado em um computador conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtendo-se um registro de consumo de H₂ versus temperatura. Cada máximo obtido neste registro estará associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máxima velocidade de redução (T_m). A área abaixo do máximo será proporcional ao total de hidrogênio consumido na redução da espécie em questão e a aplicação quantitativa da técnica requer um detector calibrado (CORDERO, 2001).

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos de consumo de hidrogênio, dependendo do material analisado. Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição de cada pico reflete a natureza química e o ambiente do componente do catalisador, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no

catalisador. Assim, um deslocamento dos picos de redução na escala de temperaturas pode ser um indicativo de uma interação metal-metal ou formação de liga, no caso de catalisadores bimetálicos, por exemplo.

Segundo RIZZO (2002), para metais com mais de um número de oxidação possível pode haver estágios intermediários de redução, que normalmente são alterados pela interação metal-suporte. Além disso, a própria interação metal-suporte pode ser analisada por RTP, pois é comum ocorrer alterações no teor de redução e também possíveis reduções no suporte devido à interação.

Nos ensaios de RTP desenvolvidos neste trabalho, cerca de 0,2 g de catalisador e dos suportes calcinados a 500 °C por 5 h (precursor óxido), foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de “U” alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de H₂ e 98,25% de Ar a uma vazão de 30 cm³/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, através de medidas de condutividade térmica, e a temperatura. O aparato experimental para as análises foi construído no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

3.2.7 – Dessorção de NH₃ à Temperatura Programada (DTP-NH₃)

A técnica de dessorção de NH₃ à temperatura programada tem se revelado muito útil no estudo de superfícies de catalisadores sólidos permitindo relacionar o desempenho catalítico com a acidez. As principais características ácidas de um catalisador são: natureza, força e densidade dos sítios ácidos.

Em reações catalíticas ácido-base, são aplicados os conceitos de Brønsted e de Lewis, de modo que a amônia (NH₃) pode comportar-se como uma base de Brønsted ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) ou como uma base de Lewis ($\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{BNH}_3$). O emprego da amônia se justifica por suas características básicas ($\text{pK}_b = 4,7$), possibilidade de adsorção na forma NH₃ e NH₄⁺ permitindo a identificação dos sítios ácidos em sítios de Brønsted ou de Lewis, e por suas pequenas dimensões (2,6 Å) permitindo seu acesso a microporos.

Neste trabalho, amostras de aproximadamente 0,2 g dos catalisadores e dos suportes calcinados foram submetidas ao teste de DTP–NH₃ em equipamento da marca Quantachrome modelo Chembet-3000 equipado com detector de condutividade térmica obedecendo ao seguinte procedimento:

- 1) Tratamento da amostra realizado à temperatura de 150 °C sob fluxo de gás inerte (N₂) à vazão de 20 cm³/min por um período de 1 h para

- secagem, remoção e/ou limpeza de material adsorvido da atmosfera durante manipulação da amostra;
- 2) Ativação/redução da amostra sob fluxo de mistura redutora H_2/N_2 (5 %vol. H_2) e aumento gradativo da temperatura à taxa de 10 °C/min desde a ambiente até 500 °C. A mostra é mantida a esta temperatura por 30 min e em seguida o sistema é resfriado até a temperatura de 100 °C sob fluxo de N_2 (20 cm^3/min);
 - 3) Adsorção de NH_3 realizada a 100 °C sob fluxo da mistura NH_3/N_2 (5 %vol de NH_3) à vazão de 15 cm^3/min por um período de 30 min;
 - 4) Purga do excesso de adsorvato não quimissorvido ou fracamente adsorvido realizada a 100 °C por um período de aproximadamente 2 h sob fluxo de N_2 à vazão de 20 cm^3/min . O material que permanece na amostra após esta etapa está sujeito a uma força maior de adsorção e é dito adsorvido quimicamente ou quimissorvido;
 - 5) Termodesorção realizada sob fluxo de nitrogênio à vazão de 20 cm^3/min e aquecimento à taxa de 10 °C/min desde a temperatura de adsorção da amônia (100 °C) até 700 °C.

3.3 – Testes Catalíticos

As condições operacionais de realização dos testes catalíticos foram variadas de acordo com as etapas do diagrama de fluxo do desenvolvimento do trabalho previamente apresentadas na Figura 3.1.

Assim, os testes catalíticos de avaliação da fase ativa e avaliação do suporte foram realizados à temperatura de 300 °C e pressão atmosférica. Foram utilizados 7 g de catalisador, razão molar H_2O/C_2H_5OH na mistura reagente igual a 10/1 e velocidade espacial horária mássica (WHSV) dos reagentes na fase vapor igual a 30.000 ($cm^3/h g_{cat}$), resultando em uma razão entre massa de catalisador e vazão molar de etanol (W/F_{A0}) igual a 17,16 ($g_{cat} h/mol$).

A influência da temperatura foi verificada para os dois catalisadores de melhor desempenho quanto à atividade e à produção de H_2 e CO_2 sendo realizados testes para estes materiais às temperaturas de 375 °C e 450 °C mantendo-se constantes a massa de catalisador (7 g), razão molar H_2O/C_2H_5OH e a razão W/F_{A0} . O aumento da temperatura para 375 °C e 450 °C resultou em aumento dos valores de WHSV para aproximadamente 33.925 ($cm^3/h g_{cat}$) e 37.850 ($cm^3/h g_{cat}$), respectivamente.

Uma vez determinado o melhor catalisador e a temperatura de melhor desempenho, foram realizados dois testes adicionais para verificação da influência da razão molar H_2O/C_2H_5OH e da vazão de reagentes. A influência da razão molar H_2O/C_2H_5OH foi verificada em teste catalítico com 7 g de catalisador alterando-se a razão molar H_2O/C_2H_5OH de 10/1 para 3/1 e mantendo-se constante a WHSV, o que resulta em alterações da vazão de mistura reagente na fase líquida e conseqüentemente razão W/F_{A0} . O teste para observação da influência da vazão foi realizado nas melhores condições de temperatura e razão molar H_2O/C_2H_5OH para uma vazão mássica total de reagentes duas vezes maior, ou seja, para o dobro da WHSV.

Após determinação do melhor catalisador e das melhores condições de operação foi realizado um teste de longa duração para verificar a tendência à estabilidade do sistema. Em seguida, ao final do teste de longa duração, foi realizada uma tentativa de reativação do catalisador com vapor d'água à temperatura de reação e vazão de entrada na fase líquida de aproximadamente 1,53 g/min durante 8 h. O sistema reativado foi então submetido a novo teste sob mesmas condições do teste de longa duração por um período de 8 h.

Por fim, foi realizado um teste exploratório com catalisador monolítico automotivo (VW0405C) para motores a gasolina fornecido comercialmente pela Mastra Escapamentos e Catalisadores. Neste teste, foram utilizadas 7g de catalisador, razão molar da mistura H_2O/C_2H_5OH na alimentação igual a 10/1, vazão da mistura reagente igual a 1,53 g/min e temperatura de 450 °C.

3.3.1 – Descrição da Unidade Experimental

Conforme observado na literatura (Capítulo 2), é comum a avaliação de catalisadores para a reação de reforma a vapor do etanol ser realizada em sistemas microreatores de quartzo empregando um gás inerte para arraste da mistura reagente até o leito catalítico. A presença de inertes anula a influência da variação de densidade provocada pelo somatório diferente de zero para os coeficientes estequiométricos da reação principal ($\delta = 4$ na reação desejada). No entanto, o desempenho de um catalisador avaliado em micro-escala não se reproduz em escalas maiores devido a limitações de transferência de calor e massa dentre outras, que podem inclusive alterar sua seletividade. Além disso, sabe-se que os reatores de quartzo, embora inertes e com boa resistência térmica, não oferecem a resistência mecânica necessária para operar em escalas maiores, exigindo o emprego de ligas metálicas em sua construção.

Assim, visando obter resultados sob condições próximas às de um sistema em escala, foi desenvolvido um sistema integralmente constituído de aço inoxidável com

capacidade para permitir a realização de testes catalíticos empregando até 200 g de catalisador. Cabe salientar que houve uma grande preocupação em construir um sistema confiável, de fácil operacionalidade e com flexibilidade suficiente para permitir a realização de testes reacionais sob as mais variadas condições.

A montagem e o desenvolvimento do módulo experimental, embora não tenham sido objetivo deste trabalho, consumiram um tempo considerável, envolvendo o estabelecimento de limitações devido à complexidade do processo e às faixas de operação recomendadas para os equipamentos que o compõem e contribuíram enormemente para a compreensão das dificuldades envolvidas no processo de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água.

A Figura 3.3 representa esquematicamente a unidade experimental para realização dos testes catalíticos construída e alocada no Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM).

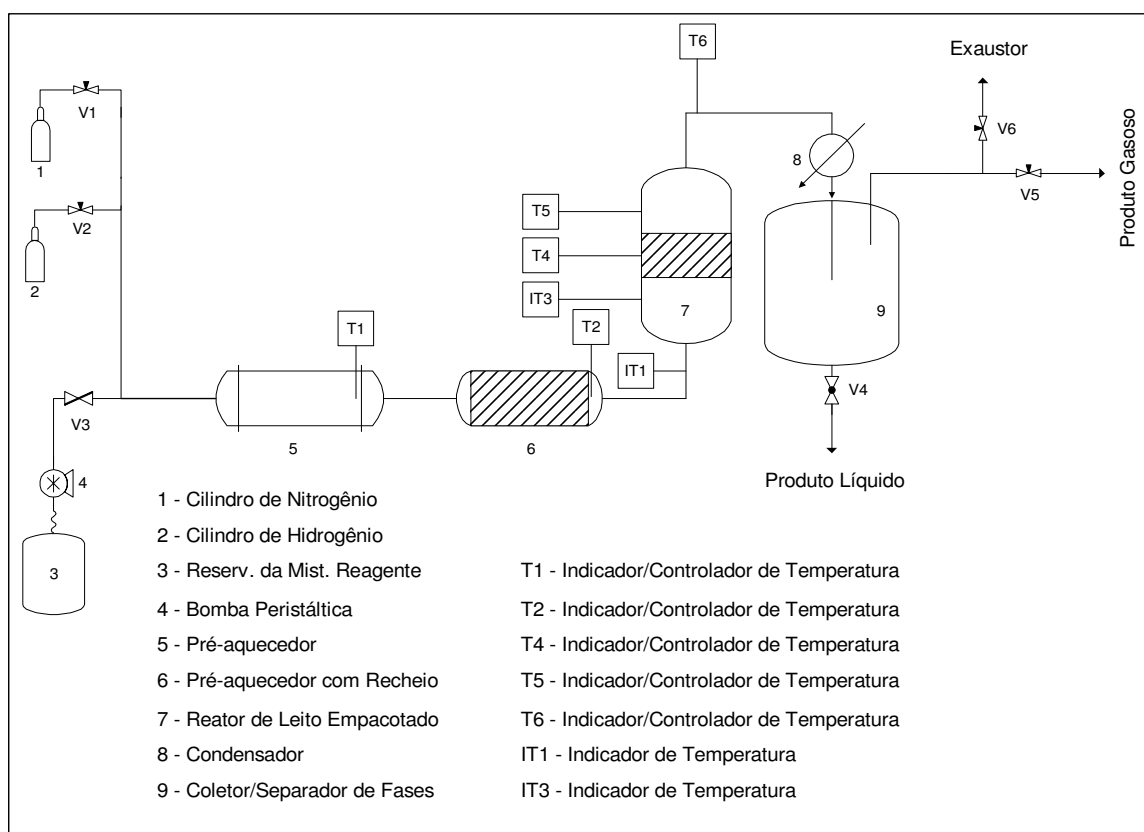


Figura 3.3 – Esquema da unidade de testes catalíticos.

Um reservatório de vidro (3) armazena a mistura reagente que é transportada até a entrada do sistema (válvula V3) utilizando-se uma bomba peristáltica Gilson de dez roletes equipada com controle digital de vazão. Em seguida, o reagente em fase líquida

percorre um trecho de tubulação de aço inoxidável 304 (6,35 mm d.e.) alcançando a entrada do sistema de vaporização/aquecimento.

A vaporização/aquecimento da mistura reagente é realizada em dois estágios visando assegurar o acesso da mistura reagente ao reator na fase vapor e à temperatura desejada. O primeiro estágio é realizado no pré-aquecedor (5), um tubo de aço inoxidável (30 cm X 2,54 cm d.i) envolto por fio de resistência Kanthal isolado eletricamente por miçangas de porcelana e termicamente do meio ambiente por lã de rocha e o segundo estágio ocorre no pré-aquecedor com recheio (6), um tubo de aço inoxidável (25 cm X 2,1 cm d.i) recheado com micro esferas de vidro com diâmetro de 3 mm e acondicionado em um forno equipado com duas resistências cerâmicas de radiação infravermelho da marca Corel com potência individual de 1000 W distribuída em uma superfície côncava de 25 cm de altura por 5 cm de largura. Ambos os tubos são flangeados e equipados com termopar tipo J posicionado internamente ao centro do tubo em sua extremidade de saída para indicação/controle da temperatura (T1 e T2), o qual é realizado por meio de controladores da marca Therma (Th 2031 P-202) instalados com relé do estado sólido. Devido a limitações de corrente, o controle da tensão de alimentação dos trechos onde são utilizados fios de resistência Kanthal é realizado utilizando-se variador de tensão Varivolt STP.

A mistura reagente vaporizada (5) e devidamente aquecida (6) percorre um pequeno trecho de tubulação com 6,35 mm de diâmetro e chega ao reator (7), um tubo (18 cm X 2,1 cm d. i.) com três poços de contato externo à parede para termopar (T3, T4 e T5) estrategicamente posicionados. O aquecimento do reator é realizado em um forno bipartido equipado com quatro resistências cerâmicas de radiação infravermelho da marca Corel com potência de 1000 W distribuída em uma superfície côncava de 25 cm de altura por 5 cm de largura. As resistências são posicionadas duas a duas longitudinalmente nas faces do forno e tem seu acionamento realizado por controladores da marca Therma (Th 2031 P-202) conectados aos termopares tipo J em contato com a parede do reator. A seção inferior do forno tem a temperatura indicada/controlada via termopar T4 posicionado no centro do reator enquanto o controle de temperatura da seção superior é realizado pela indicação de temperatura do termopar T5 posicionado 5 cm acima do termopar T4.

Após percorrer o reator, a mistura resultante segue por um tubo de 6,35 mm de diâmetro envolto por resistência Kanthal e com controle de temperatura sendo realizado no ponto T6. Quando chega ao condensador (8), uma serpentina de 6 m de comprimento construída com tubo de 6,35 mm de diâmetro, a mistura contendo produtos e reagentes não reagidos é resfriada por contato de parede com água refrigerada à temperatura de 7 °C em fluxo contra corrente.

No coletor/separador de fases (9) ocorre a separação entre as fases líquida, composta por água e etanol não reagido além de outros produtos condensáveis, e vapor, composta pelos produtos gasosos da reação (H_2 , CO , CO_2 , etc.) permitindo via operações de abertura/fechamento das válvulas V4, V5 e V6 a quantificação da vazão de cada fase bem como o encaminhamento dos produtos gasosos para análise cromatográfica em linha e a coleta do produto líquido para posterior análise cromatográfica.

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

3.3.2 – Procedimento Experimental

O procedimento envolvido na realização dos testes catalíticos pode ser subdividido nas seguintes etapas:

- 1) Granulação do catalisador e preenchimento do reator;
- 2) Ativação do catalisador e procedimento durante a reação;
- 3) Cálculo dos parâmetros de avaliação do catalisador.

3.3.2.1 – Granulação do catalisador e preenchimento do reator

Para o preenchimento do reator, os “pellets” dos catalisadores foram quebrados em graal de porcelana e classificados granulometricamente segundo regras estabelecidas por TRIMM (1980) para minimização dos efeitos difusionais de massa e calor em reatores de leito empacotado ($L/d_{part.} \geq 100$ e $D/d_{part.} \geq 30$), resultando em uma distribuição de partículas com tamanho médio de 0,6 mm.

O reator foi preenchido sistematicamente da mesma maneira, ou seja, 7 g de catalisador posicionados ao centro com as extremidades preenchidas por vidro (pyrex) moído de mesma granulometria do catalisador. A função do vidro nas extremidades do reator é atuar como suporte, promovendo uma melhor distribuição dos reagentes até o início do leito catalítico.

3.3.2.2 – Ativação do catalisador e procedimento durante a reação

Previamente aos testes catalíticos, os catalisadores foram ativados *in situ* sob fluxo de mistura redutora N_2-H_2 (40% vol. H_2) a uma vazão em torno de $85 \text{ cm}^3/\text{min}$

obedecendo a um programa de aquecimento gradativo com patamares de temperatura conforme representado na Figura 3.4.

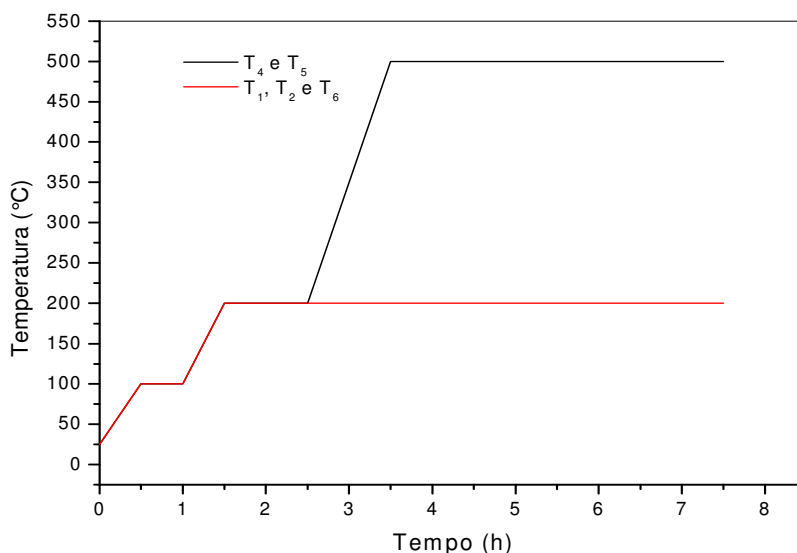


Figura 3.4 – Programa de ativação *in situ* dos catalisadores.

Após a etapa de ativação, o fluxo de hidrogênio é interrompido mantendo-se, no entanto, o fluxo de nitrogênio. As temperaturas do sistema de pré-aquecimento (T_1 e T_2) e da saída do reator (T_6) são aumentadas simultaneamente ao resfriamento do reator (T_4 e T_5) até a temperatura de reação. Embora leve apenas de 0,5 a 1 h para que pontualmente (T_1 , T_2 , T_4 , T_5 e T_6) o sistema assuma a temperatura desejada para realização do teste catalítico, o intervalo de tempo entre o término da ativação e início da reação propriamente dita foi sempre superior a 4 h, assegurando assim tempo suficiente para garantir a estabilidade da temperatura e a ausência de H_2 em todo o sistema. Durante o período de estabilização, é realizado o ajuste de vazão da mistura reagente de modo a assegurar a razão entre a massa de catalisador e a vazão molar de etanol (W/F_{A0}) desejada.

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

O produto gasoso foi analisado em linha num cromatógrafo a gás ThermoFinnigan modelo TRACE GC equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Porapak N em série com uma Peneira Molecular 13X. As análises foram realizadas em modo isotérmico com colunas à temperatura de 55 °C, detector a 130 °C e

injetor a 120 °C. Argônio foi utilizado como gás de arraste à vazão constante de 20 cm³/min. Um cromatograma típico da análise do produto gasoso, obtido a partir da mistura de calibração do cromatógrafo é apresentado na Figura 3.5, enquanto que na Tabela 3.3 são informados o tempo de retenção, a identificação e a concentração dos compostos na mistura.

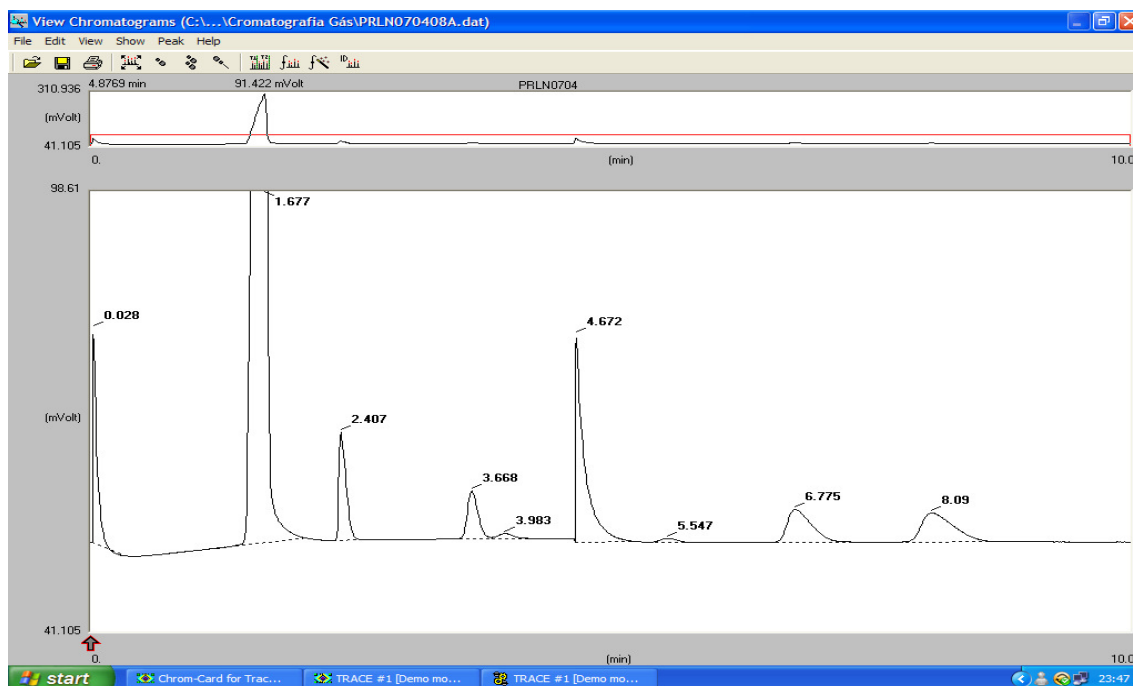


Figura 3.5 – Cromatograma típico da análise de produto gasoso.

Tabela 3.3 – Concentração e identificação dos picos do cromatograma da Figura 3.5.

Tempo de Retenção (min)	Identificação	Conc. Padrão (%vol.)
0,028	¹ Evento Externo	-
1,677	Hidrogênio	50,01
2,407	Nitrogênio	21,11
3,668	Metano	4,86
3,983	Monóxido de Carbono	2,01
4,672	¹ Evento Externo	-
5,547	Dióxido de Carbono	2,04
6,775	Eteno	9,95
8,090	Etano	10,02

¹Correspondem ao acionamento da válvula de 10 vias (injeção e reversão).

Amostras do produto líquido foram coletadas em “vials” e acondicionadas sob refrigeração, sendo analisadas ao fim de cada teste catalítico em cromatógrafo Varian modelo GC 3300 equipado com detector de condutividade térmica e coluna empacotada Carbowax operando isotermicamente a 100 °C com gás hélio como gás de arraste à vazão de 15 cm³/min, com injetor a 120 °C e detector a 130 °C.

Na Figura 3.6 é apresentado um cromatograma típico de uma amostra de produto líquido obtido no cromatógrafo VARIAN GC 3300.

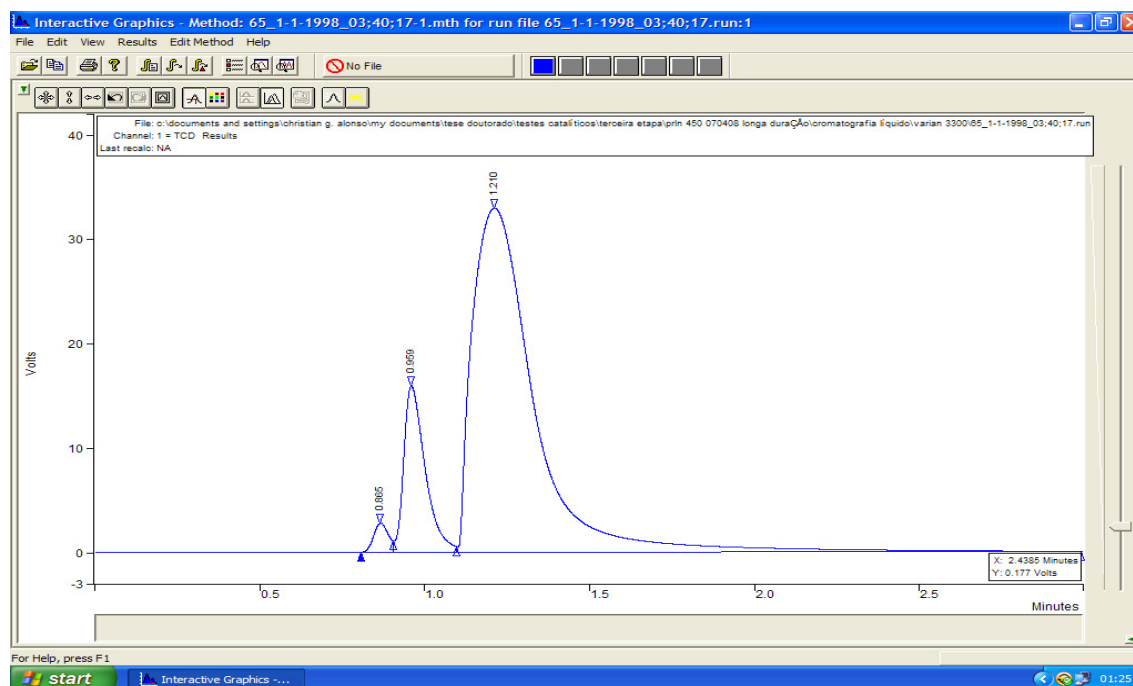


Figura 3.6 – Cromatograma típico da análise de produto líquido (VARIAN + Carbowax).

A partir de injeções de amostras dos componentes puros e da mistura de acetaldeído, éter etílico, acetona, etanol e água verificaram-se tempos de retenção muito próximos para acetaldeído e éter etílico, praticamente eluindo simultaneamente da coluna. Tentativas de otimização do método de análise foram realizadas, no entanto sem sucesso. Os picos com tempo de retenção igual a 0,865 min, 0,959 min e 1,211 min correspondem a éter etílico/acetaldeído, etanol e água, respectivamente.

Deste modo, devido à separação ineficiente de acetaldeído e éter etílico optou-se por também analisar o produto líquido no cromatógrafo ThermoFinnigan modelo TRACE GC utilizando uma coluna capilar PONA com 100 m de comprimento e detector de ionização de chama (FID) e utilizar os resultados desta análise para determinar a proporção de acetaldeído e éter etílico na mistura de produtos líquidos. Argônio foi utilizado como gás de arraste à pressão constante de 21,2 psi com coluna a 40 °C, injetor a 200 °C e detector a 250 °C. Um cromatograma típico da análise dos produtos líquidos

da reação obtido no cromatógrafo TRACE GC é apresentado na Figura 3.7. Os picos com tempo de retenção 6,732 min, 7,138 min e 7,632 min correspondem a acetaldeído, etanol e éter etílico respectivamente.

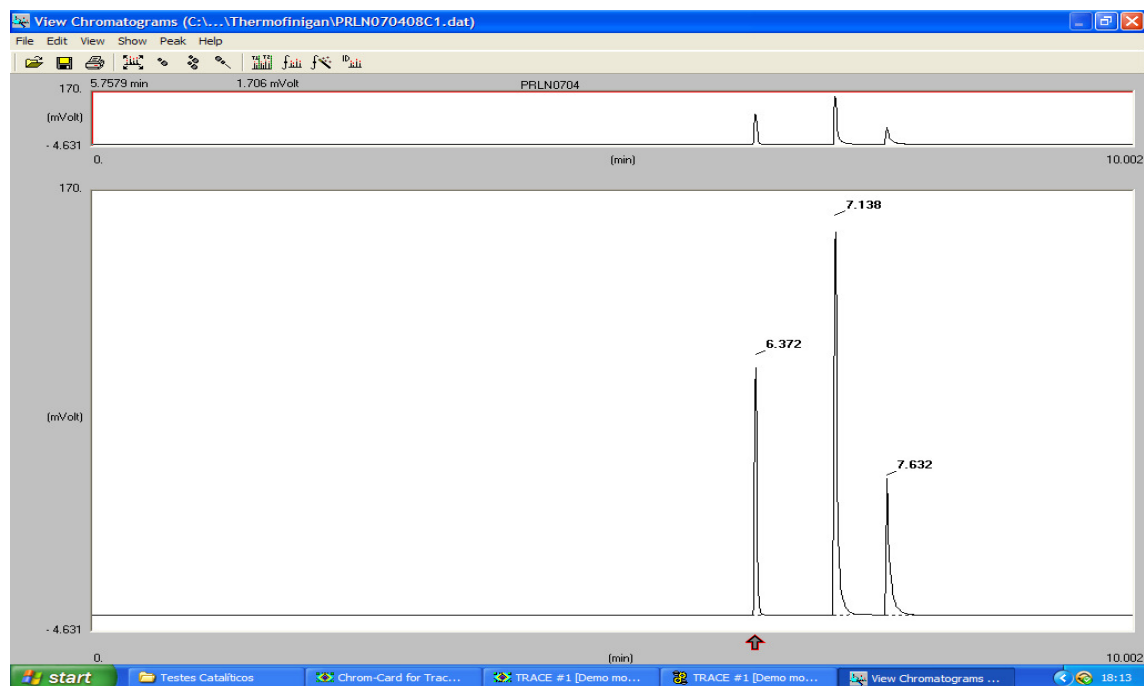


Figura 3.7 – Cromatograma típico da análise de produto líquido (TRACE GC + PONA).

Fatores percentuais obtidos a partir da normalização das áreas dos picos correspondentes a acetaldeído e éter etílico (TRACE GC) foram obtidos e aplicados sobre a área correspondente à soma dos dois produtos obtida na análise realizada no equipamento VARIAN GC 3300.

A quantificação dos produtos líquidos foi realizada a partir dos cromatogramas obtidos no cromatógrafo VARIAN GC 3300 utilizando-se fatores de correção para detectores de condutividade térmica (TCD) conforme relatado por DIETZ (1967). Os fatores de correção foram aplicados sobre as áreas respectivas a cada composto e em seguida foi realizada a normalização das áreas resultantes obtendo-se assim valores de composição mássica.

3.3.2.3 – Cálculo dos parâmetros de avaliação dos catalisadores

A avaliação dos catalisadores quanto a seu desempenho na produção de hidrogênio foi realizada considerando a conversão de etanol (eq. 2), a seletividade a produtos (eq. 3), a desativação do catalisador (eq. 4) e o rendimento em reforma (eq. 5). Nestas equações, **F** representa a vazão molar e **X** a conversão.

Nos cálculos de seletividade a produtos (S_p) não foram consideradas as vazões molares de etanol e água por serem considerados reagentes, muito embora, sejam comuns relatos na literatura (Capítulo 2) envolvendo a produção de água via reações de desidratação do etanol.

$$X_{e\text{tan ol}} = \frac{(F_{e\text{tan ol}}^{\text{entra}} - F_{e\text{tan ol}}^{\text{sai}})}{F_{e\text{tan ol}}^{\text{entra}}} \times 100\% \quad (\text{eq. 2})$$

$$S_p = \frac{F_p^{\text{sai}}}{\sum_{\substack{i \neq C_2H_5OH \\ i \neq H_2O}} F_i^{\text{sai}}} \times 100\% \quad (\text{eq. 3})$$

$$D_{\text{cat}} = \frac{X_{e\text{tan ol}}^{t=1h} - X_{e\text{tan ol}}^{t=8h}}{X_{e\text{tan ol}}^{t=1h}} \times 100\% \quad (\text{eq. 4})$$

$$R_r = \frac{F_{CO_2}^{\text{sai}}}{2 \times (F_{e\text{tan ol}}^{\text{entra}} - F_{e\text{tan ol}}^{\text{sai}})} \times 100\% \quad (\text{eq. 5})$$

A desativação do catalisador foi calculada levando-se em conta a conversão de etanol, reagente limitante do processo. Por sua vez, o cálculo do rendimento em reforma foi realizado com base na estequiometria da reação de reforma a vapor do etanol considerando que todo o dióxido de carbono (CO_2) gerado seja proveniente desta reação. Assim, a vazão molar de CO_2 pode ser utilizada para medir a eficiência do processo de produção de hidrogênio devido ao fato de a reação de reforma a vapor do etanol conduzir ao maior rendimento a hidrogênio dentre as reações consideradas na literatura (Capítulo 2).

4 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química global dos catalisadores em seu volume total foi determinada por FRX e está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química total dos catalisadores.

Catalisador	Teor Mássico por FRX (%)						
	Cu	Pd	Ru	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	TiO ₂
CN	5,39	-	-	-	-	92,49	-
PCN	5,58	1,05	-	-	-	91,81	-
RCN	5,56	-	1,09	-	-	90,76	-
PRCN	5,60	0,52	0,40	-	-	91,98	-
PN	-	1,03	-	-	-	98,82	-
RN	-	-	1,15	-	-	98,85	-
PRN	-	0,48	0,42	-	-	99,02	-
PRCe	-	0,44	0,40	99,10	-	-	-
PRL	-	0,51	0,44	-	98,97	-	-
PRT	-	0,55	0,44	-	-	-	98,93
PRCeN	-	0,45	0,42	56,25	-	42,81	-
PRCeL	-	0,47	0,46	49,74	49,26	-	-
PRCeT	-	0,46	0,39	65,27	-	-	33,82
PRLN	-	0,49	0,40	-	52,30	46,73	-
*PRLN2	-	0,46	0,56	-	56,99	41,92	-
PRLT	-	0,49	0,41	-	65,20	-	33,83
PRNT	-	0,47	0,39	-	-	59,15	39,92

*Catalisador preparado utilizando RuCl₃·xH₂O da Aldrich.

Os resultados de FRX demonstram que a impregnação dos metais da fase ativa aos suportes ocorreu de forma satisfatória, levando-se em conta a proximidade entre os valores nominal e real e o fato do processo de impregnação ter sido realizado em apenas uma etapa, sem a correção posterior dos teores. A uniformidade das diferenças entre o teor nominal e o teor real dos metais da fase ativa demonstra uma boa reprodutibilidade do processo de síntese dos catalisadores.

No caso dos catalisadores preparados sobre os suportes mistos, os resultados de FRX revelam que a razão molar metal/metal manteve-se sempre em torno de um, concordando com a razão desejada.

4.2 – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A análise dos catalisadores por espectrometria de energia dispersiva de raios X teve por objetivo a determinação do teor metálico superficial de Cu, Pd e Ru. Os resultados de EDX são apresentados na Tabela 4.2 permitindo uma reflexão sobre as diferenças entre estes resultados e os obtidos por FRX.

Tabela 4.2 – Composição química superficial dos catalisadores.

Catalisador	Teor Mássico por FRX (%)			Teor Mássico por EDX (%)		
	Cu	Pd	Ru	Cu	Pd	Ru
CN	5,39	-	-	3,22	-	-
PCN	5,58	1,05	-	3,15	1,53	-
RCN	5,56	-	1,09	3,93	-	0,00
PRCN	5,60	0,52	0,40	2,36	0,00	0,00
PN	-	1,03	-	-	0,36	-
RN	-	-	1,15	-	-	0,00
PRN	-	0,48	0,42	-	0,12	0,00
PRCe	-	0,44	0,40	-	0,78	0,81
PRL	-	0,51	0,44	-	0,75	0,47
PRT	-	0,55	0,44	-	0,64	0,43
PRCeN	-	0,45	0,42	-	0,06	0,00
PRCeL	-	0,47	0,46	-	0,79	0,83
PRCeT	-	0,46	0,39	-	0,68	0,50
PRLN	-	0,49	0,40	-	0,08	0,00
*PRLN2	-	0,46	0,56	-	0,23	0,00
PRLT	-	0,49	0,41	-	0,64	0,45
PRNT	-	0,47	0,39	-	0,31	0,00

*Catalisador preparado utilizando $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ da Aldrich.

Os resultados de EDX revelaram teores superficiais de Cu, Pd e Ru diferentes dos teores correspondentes ao volume total dos catalisadores. O teor superficial de Cu revelou-se sempre inferior ao teor global, o que pode ter sido provocado pela penetração

da solução precursora de Cu nos poros do suporte (Nb_2O_5) interiorizando parte do metal a camadas além do alcance estabelecido para a técnica de EDX, ou seja, mais distantes que 50 Å da superfície, ou pela formação de grandes partículas superficiais.

Em catalisadores contendo Ru e Nb não foi constatada a presença de Ru superficial, indicando que, ou o Ru penetra nos poros do pentóxido de nióbio a profundidades superiores a 50 Å ou ocorre o recobrimento deste metal por partículas de Nb_2O_5 impossibilitando a sua detecção por EDX. Pôde-se verificar ainda, que quando associado a CeO_2 , La_2O_3 e TiO_2 o teor superficial de Ru foi sempre superior ao teor correspondente ao volume total da amostra de modo que, pode-se concluir que nestas amostras, o Ru encontra-se concentrado na superfície do catalisador.

Os teores superficiais de Pd nos catalisadores contendo Nb apresentaram-se, à exceção do catalisador PCN, sempre inferiores aos teores totais, de modo que não se pode precisar se estes resultados são decorrentes da penetração e/ou recobrimento do Pd na superfície. Cabe ressaltar, no entanto, que a presença de Pd nos catalisadores à base de CeO_2 , La_2O_3 e TiO_2 foi sempre determinada em teores superficiais maiores que os totais, indicando que este metal concentra-se preferencialmente de modo disperso na superfície dos suportes.

4.3 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/ATD)

Amostras dos precursores catalíticos e dos suportes sem tratamentos foram analisadas por TG/ATD permitindo uma previsão do comportamento destes materiais quando submetidos a um aumento de temperatura em atmosfera oxidante. Considerando que os precursores catalíticos apresentaram comportamento muito semelhante ao verificado para os suportes, cabe apenas apresentar de forma destacada os resultados relativos às amostras de HY-340 *in natura*, HY-340 tratado (lavado com H_2O deionizada e seco a 90 °C/72 h), Nb_2O_5 e La_2O_3 enquanto todos os outros resultados são apresentados no **Apêndice A**.

Os perfis de TG/ATD do HY-340 *in natura*, do HY-340 tratado e do Nb_2O_5 são representados pelas Figuras 4.1 a 4.3, respectivamente. A partir da curva de TG do HY-340 *in natura* (Figura 4.1), foi verificada uma perda de massa em torno de 20% que tem início a 25 °C e se estende até por volta de 300 °C a qual pode ser atribuída à perda de H_2O presente na amostra. Este resultado confere com o resultado da análise química do material apresentada pelo fornecedor (CBMM) que estima o teor de hidratação em 20%. A curva de ATD apresenta dois picos, um exotérmico com máximo à temperatura de 97 °C atribuído à perda de massa verificada na curva de TG e outro endotérmico com máximo à temperatura de 556 °C correspondente a uma mudança estrutural de fase do

material, a qual se confirma pelas diferenças entre o perfil de DRX deste material e do Nb₂O₅ (HY-340 tratado e calcinado).

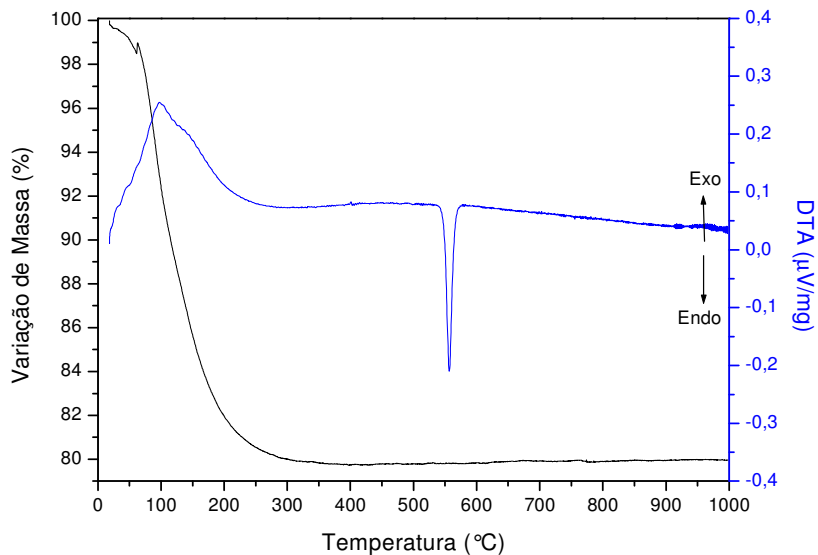


Figura 4.1 – Perfil de TG/ATD do HY-340 *in natura*.

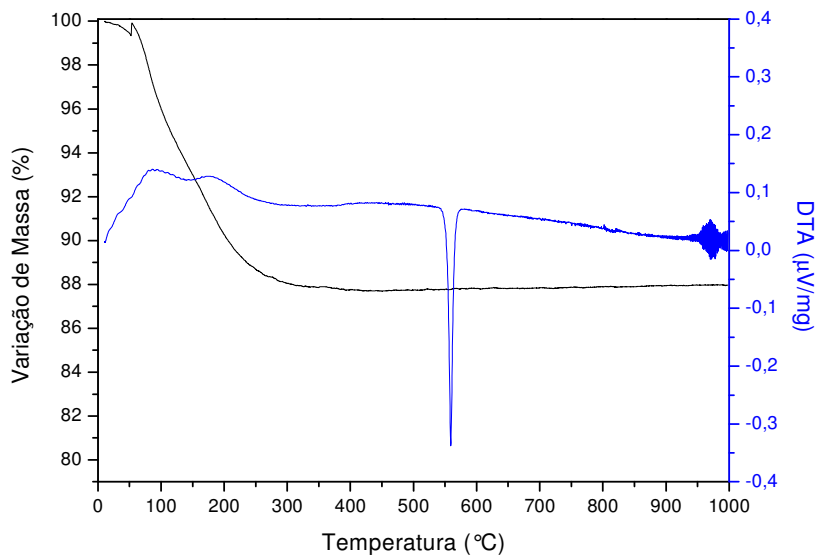


Figura 4.2 – Perfil de TG/ATD do HY-340 tratado.

A curva de TG do HY-340 tratado (Figura 4.2) apresenta perda de massa em torno de 12% na faixa de temperatura entre 25 e 300 °C correspondente à perda de água. Já a curva de ATD, apresenta um pico exotérmico com máximo em torno da temperatura de 87 °C atribuído à perda de massa verificada na curva de TG e outro endotérmico com máximo à temperatura de 559 °C correspondente a mudança estrutural de fase do material (amorfo → hexagonal) conforme análises de difração de raios X. A diferença apresentada entre as Figuras 4.1 e 4.2 mostra que o tratamento resulta em uma perda inicial de H₂O menor, com correspondente redução do pico exotérmico.

A curva de ATD do Nb₂O₅ (Figura 4.3) comprova a transformação completa do HY-340 no processo de calcinação a 500 °C/5 h. A ausência de picos correspondentes a transições de fase indica que não ocorre alteração de cristalinidade no material entre a temperatura ambiente e 1000 °C. A perda de massa da amostra foi inferior a 1% na faixa de temperatura entre 25 a 100 °C podendo ser atribuída à perda de água adsorvida da atmosfera durante sua manipulação.

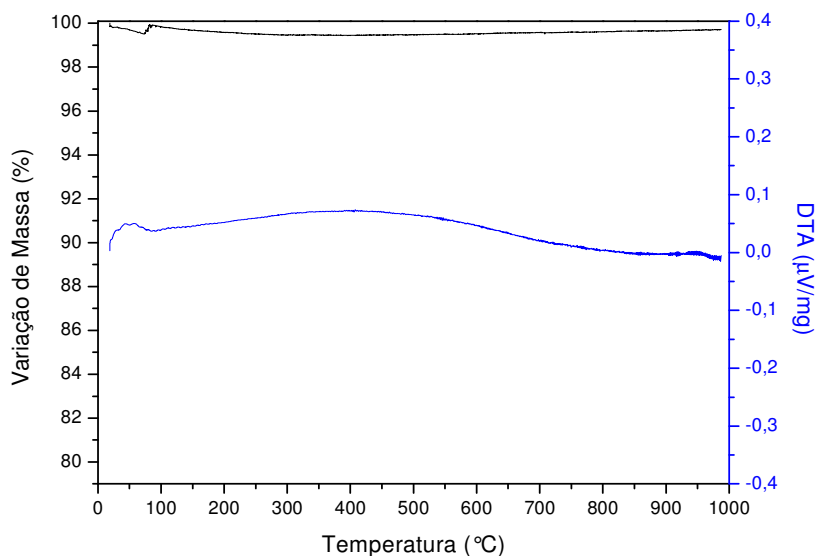


Figura 4.3 – Perfil de TG/ATD do Nb₂O₅.

A Figura 4.4 representa os perfis de TG/ATD do La₂O₃. Pode-se observar a partir da curva de TG uma perda de massa total em torno de 5,5% ocorrendo em três etapas bem definidas. A primeira, entre temperatura ambiente e 260 °C atribuída à perda de água fracamente adsorvida e representando aproximadamente 0,5% da massa da amostra, a segunda com perda de aproximadamente 3,2% na faixa de temperatura entre 260 e 360 °C e a terceira entre 400 e 525 °C com perda em torno de 1,8%. A curva de

ATD apresenta três picos exotérmicos correspondentes às três regiões de perda de massa da curva de TG com máximos a 51, 356 e 502 °C respectivamente. O pico a 51 °C corresponde à pequena perda de água fracamente adsorvida na superfície conforme observado na curva de TG. Os picos a 356 °C e 502 °C podem estar associados à perda de água hidroxílica. Este comportamento também foi observado para todos os precursores catalíticos contendo La_2O_3 puro ou misturado a outro óxido.

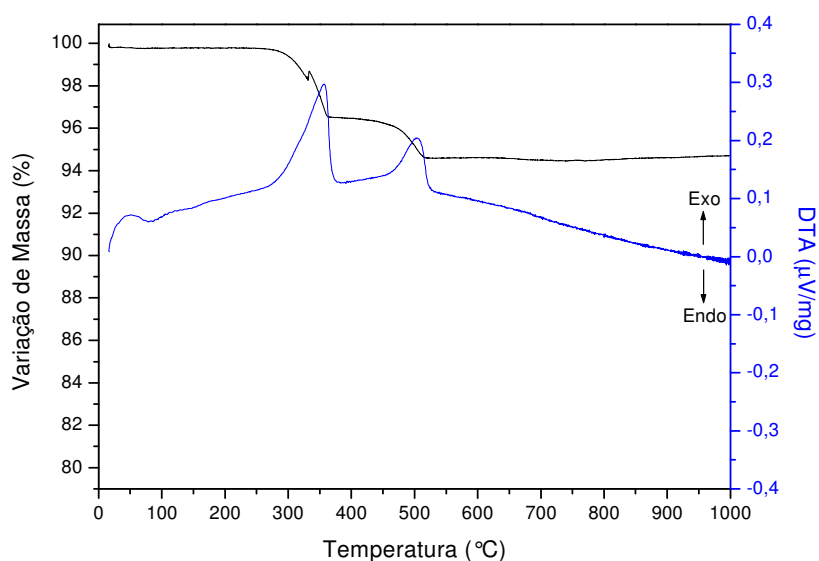


Figura 4.4 – Perfil de TG/ATD do La_2O_3 .

Os perfis de TG/ATD dos precursores catalíticos à base de Pd e Ru suportados em CeO_2 , Nb_2O_5 e TiO_2 apresentaram apenas picos correspondentes à perda de água adsorvida. Já os precursores à base de Cu suportados em Nb_2O_5 apresentaram duas regiões de perda de massa, sendo a região a baixa temperatura atribuída à perda de H_2O e traços do solvente (etanol) utilizados durante a síntese e fracamente adsorvidos, e a perda a temperatura mais alta, atribuída à perda de água hidroxílica, cloro e carbono residuais.

Embora não haja indícios claros de reações entre fases sólidas promovendo interações entre os óxidos metálicos, não se pode garantir a inexistência dessas interações, principalmente para os precursores contendo La_2O_3 em sua composição.

A partir dos perfis de TG/ATD pode-se constatar que o procedimento de calcinação dos precursores catalíticos adotado neste trabalho é suficiente para a remoção de umidade e resíduos provenientes do processo de síntese dos catalisadores. Deste modo, conclui-se que as análises serviram aos propósitos a que foram destinadas

no planejamento deste trabalho, permitindo a verificação de mudanças estruturais, reações entre fases sólidas e, principalmente, variações de massa em função da temperatura.

4.4 – Difração de Raios X (DRX)

A cristalinidade, bem como a formação de ligas metálicas decorrentes do processo de síntese dos suportes mistos e dos catalisadores foi verificada empregando-se a técnica de difração de raios X, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.5 a 4.15. Os valores de distância interplanar, de intensidade relativa e a identificação para os principais picos de difração são apresentados no **Apêndice B**.

Os perfis de DRX do HY-340, do Nb_2O_5 e dos catalisadores suportados em Nb_2O_5 são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6. A amostra de HY-340 não apresentou picos de difração, característica de materiais amorfos. Por sua vez, a amostra de Nb_2O_5 (HY-340, submetido a tratamentos) e amostras dos catalisadores apresentaram picos de difração característicos da fase cristalina hexagonal do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5 , JCPDS card # 28-0317).

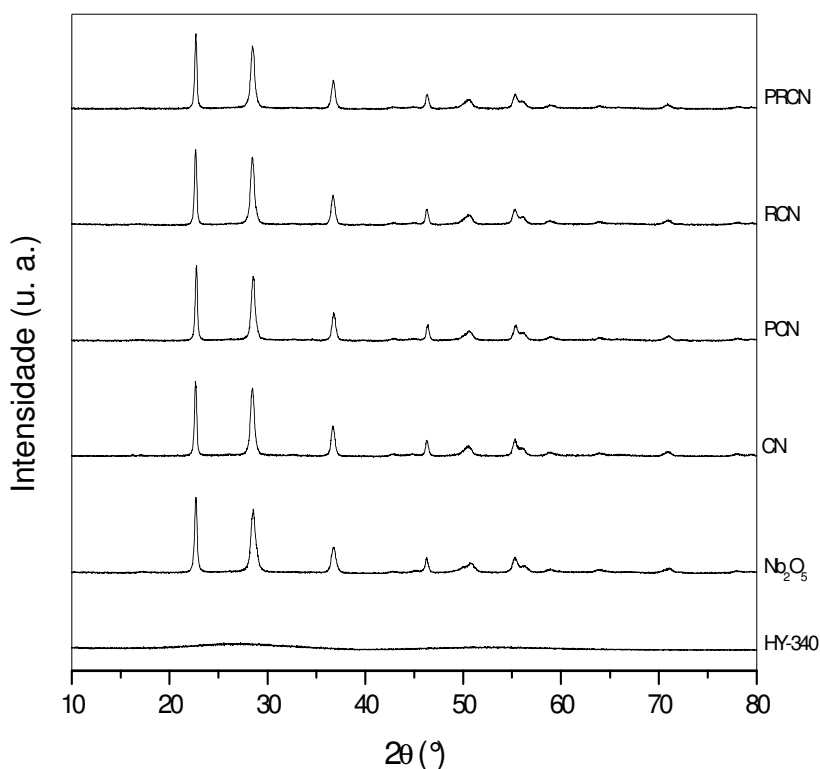


Figura 4.5 – Difratogramas dos catalisadores à base de Cu suportados em Nb_2O_5 .

As amostras dos catalisadores não apresentaram linhas de difração correspondentes aos óxidos impregnados, o que pode ter ocorrido devido ao pequeno tamanho das partículas ou à formação de óxidos amorfos, Figuras 4.5 e 4.6.

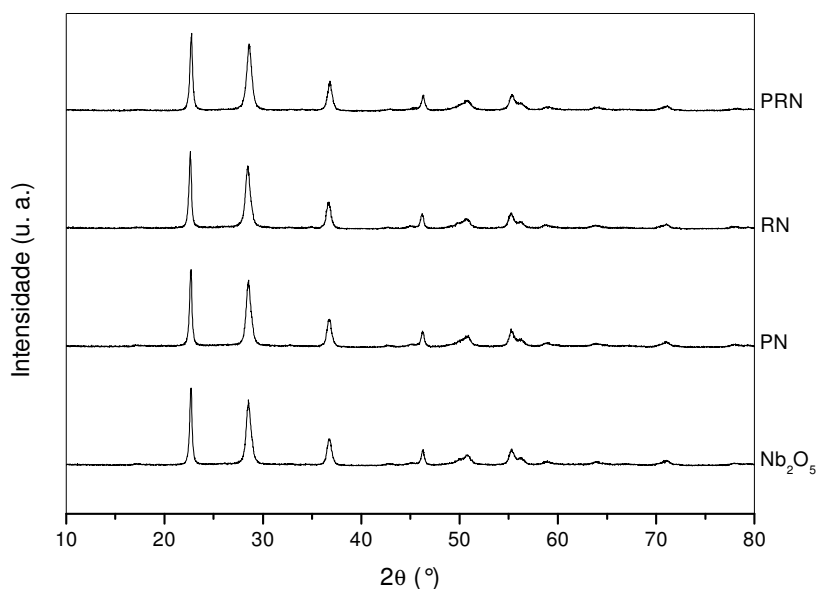


Figura 4.6 – Difratogramas dos catalisadores de Pd e/ou Ru suportados em Nb₂O₅.

Os perfis de DRX do suporte CeO₂ e do catalisador PRCe são representados pela Figura 4.7. Os picos de difração em ambos os difratogramas foram identificados como pertencentes a uma fase cristalina de estrutura cúbica, tipo fluorita, do óxido de cério (CeO₂, JCPDS card # 34-0394). No difratograma do catalisador PRCe não foram identificados picos referentes aos óxidos impregnados, indicando pequeno tamanho das partículas ou formação de óxidos amorfos.

A Figura 4.8 representa os perfis de DRX do La₂O₃ sem tratamentos e do catalisador PRL. O difratograma correspondente ao La₂O₃ indica uma mistura de óxido de lantânio (JCPDS card # 05-0602) com hidróxido de lantânio (La(OH)₃) (JCPDS card # 36-1481), ambos com estrutura cristalina hexagonal. A identificação do hidróxido de lantânio corrobora os resultados obtidos a partir das análises térmicas justificando a ocorrência dos picos exotérmicos a alta temperatura na curva de ATD correspondendo à liberação de água hidroxílica. No perfil do catalisador PRL, os principais picos foram identificados como pertencentes ao óxido de lantânio (JCPDS card # 05-0602) e ao hidróxido de lantânio (La(OH)₃) (JCPDS card # 36-1481), ambos com estrutura cristalina hexagonal. Pode-se verificar também o surgimento de picos de difração diferentes dos verificados para a amostra de La₂O₃, os quais, após consulta à base de dados, foram considerados

como pertencentes a estruturas não identificadas. Cabe ressaltar que diversas estruturas a partir da combinação entre os elementos lantânio, oxigênio, hidrogênio, paládio, rutênio, carbono e cloro foram verificadas no banco de dados disponível. Os padrões não identificados estão especificados no Apêndice B.

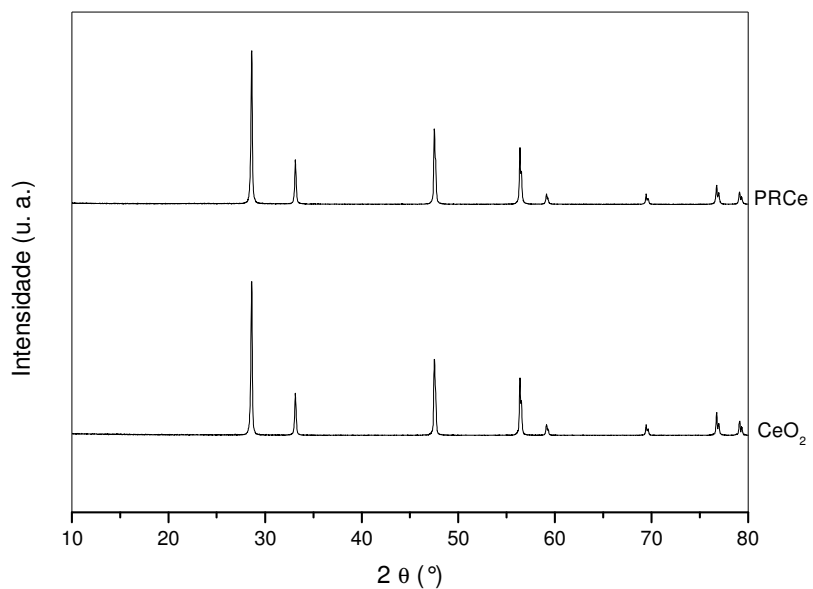


Figura 4.7 – Difratoograma do CeO_2 e do catalisador PRCe.

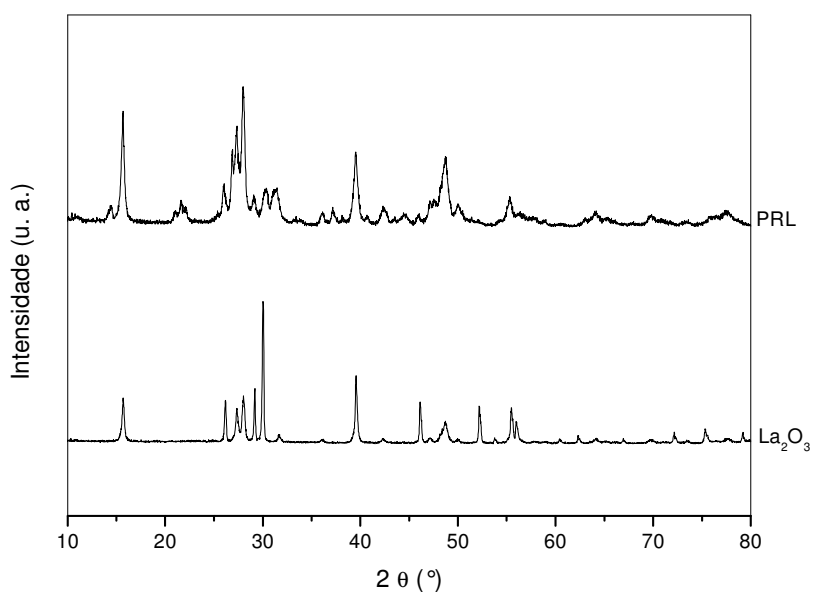


Figura 4.8 – Difratoogramas do La_2O_3 e do catalisador PRL.

Os difratogramas do suporte TiO_2 e do catalisador PRT são apresentados na Figura 4.9. Foram observadas linhas de difração correspondentes à fase cristalina rutila (tetragonal) do dióxido de titânio (TiO_2 , JCPDS card # 21-1276) em ambos os casos, não sendo detectada a presença de picos de difração correspondentes aos óxidos impregnados no catalisador, indicando amorficidade ou formação de partículas muito pequenas.

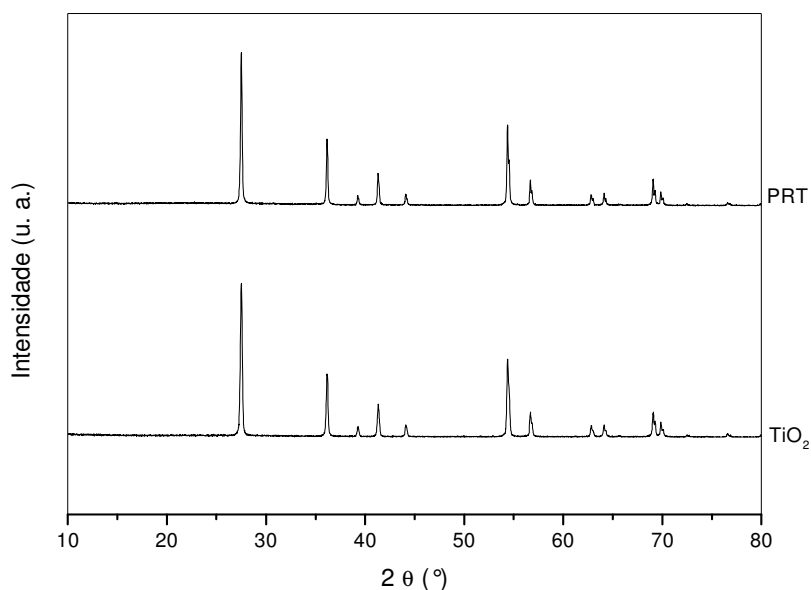


Figura 4.9 – Difratogramas do TiO_2 e do catalisador PRT.

Na Figura 4.10 são representados os difratogramas do suporte misto CeN e do catalisador PRCeN. Tanto o suporte misto quanto o catalisador consistem de uma simples mistura dos óxidos de partida (CeO_2 e Nb_2O_5) sem a ocorrência da formação de óxidos mistos, o que concorda com os resultados de TG/ATD. Neste caso, semelhante aos catalisadores preparados com suportes puros, não foram verificadas linhas de difração correspondentes aos óxidos impregnados. Pode-se observar ainda, que nos difratogramas envolvendo a mistura dos óxidos, as linhas de difração do óxido de cério prevalecem sobre as linhas do pentóxido de nióbio.

Os difratogramas do suporte misto CeL e do catalisador PRCeL são apresentados na Figura 4.11. No perfil do suporte misto CeL, os principais picos de difração foram identificados como CeO_2 , La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ correspondendo exatamente à mistura dos materiais de partida, com os picos mais intensos sendo atribuídos ao CeO_2 . No perfil do catalisador PRCeL, embora tenha se verificado uma diminuição da intensidade relativa

dos picos correspondentes a misturas de materiais à base de lantânio, os principais picos foram identificados como pertencentes a uma simples mistura dos materiais de partida.

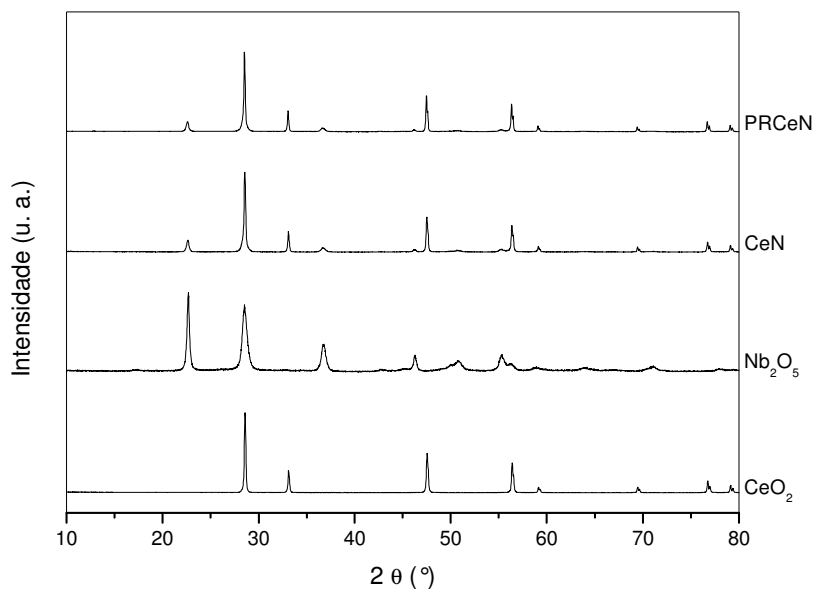


Figura 4.10 – Difratomogramas do suporte misto CeN e do catalisador PRCeN.

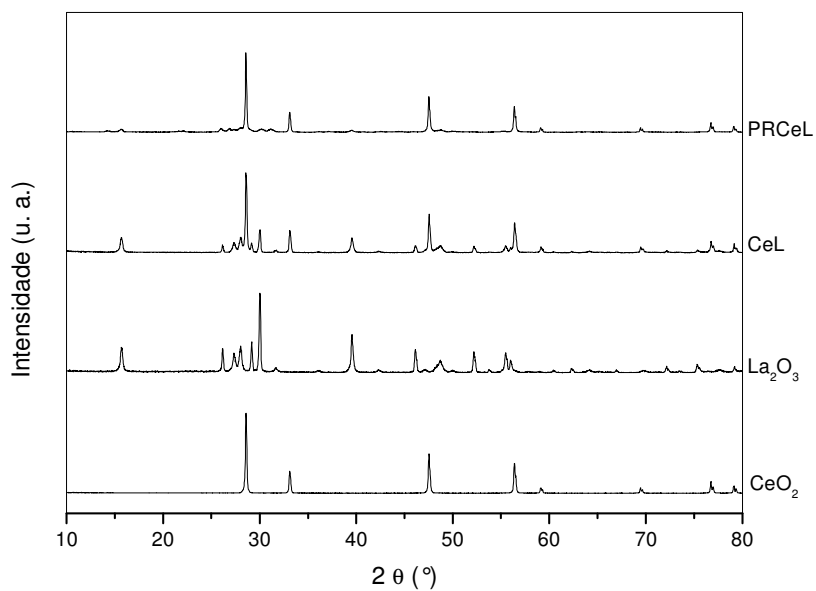


Figura 4.11 – Difratomogramas do suporte misto CeL e do catalisador PRCeL.

A Figura 4.12 representa os difratogramas do suporte misto CeT e do catalisador PRCeT. Conforme observado nos perfis de TG/ATD, a mistura do óxido de cério com o óxido de titânio não resultou na formação de uma liga metálica mesmo após tratamento térmico. Pode-se verificar a predominância das linhas de difração do CeO_2 no difratograma da mistura CeT. O difratograma do catalisador PRCeT não apresentou picos correspondentes aos óxidos impregnados ou à formação de ligas envolvendo Pd e Ru como observado para os catalisadores PRCe e PRT.

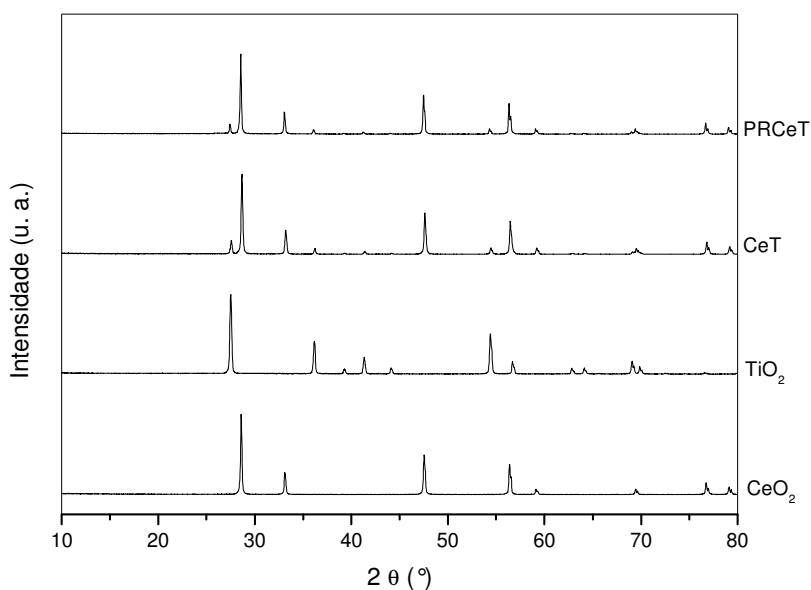


Figura 4.12 – Difratogramas do suporte misto CeT e do catalisador PRCeT.

Os difratogramas do suporte misto LN e dos catalisadores PRLN e PRLN2 são apresentados na Figura 4.13. O perfil de DRX do suporte misto LN apresentou linhas de difração correspondentes ao $\text{La}(\text{OH})_3$ e ao Nb_2O_5 , o que pode ter ocorrido devido à hidratação da fase óxido de lantânio durante manuseio e/ou acomodação da amostra. Já os catalisadores PRLN e PRLN2 tiveram os principais picos de difração identificados como pertencentes aos respectivos materiais de partida, La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$ e Nb_2O_5 . As principais diferenças observadas nos difratogramas dos catalisadores PRLN e PRLN2 podem ser decorrentes da diferença em sua composição conforme resultados de FRX apresentados na Tabela 4.1.

Representados pela Figura 4.14, os perfis de DRX do suporte misto LT sem tratamentos e do catalisador PRLT diferem significativamente. Enquanto no perfil do suporte misto observa-se tão somente a ocorrência de picos de difração que indicam a mistura dos materiais de partida sem a ocorrência de interações estruturais entre eles, no

perfil do catalisador observa-se a ocorrência de picos inexistentes ou muito pouco intensos no suporte. As principais linhas de difração foram identificadas como mistura dos materiais de partida, sem no entanto, serem identificados os novos picos.

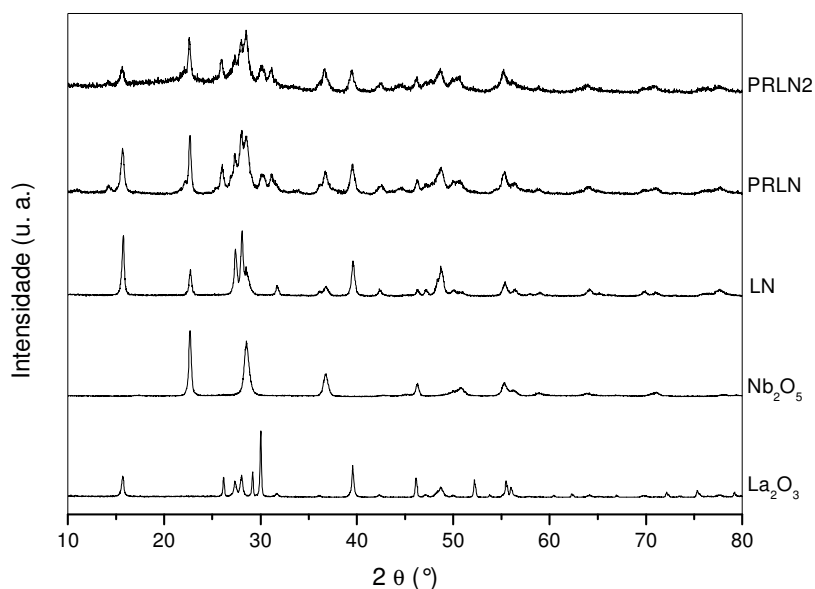


Figura 4.13 – Difratomogramas do suporte misto LN e dos catalisadores PRLN e PRLN2.

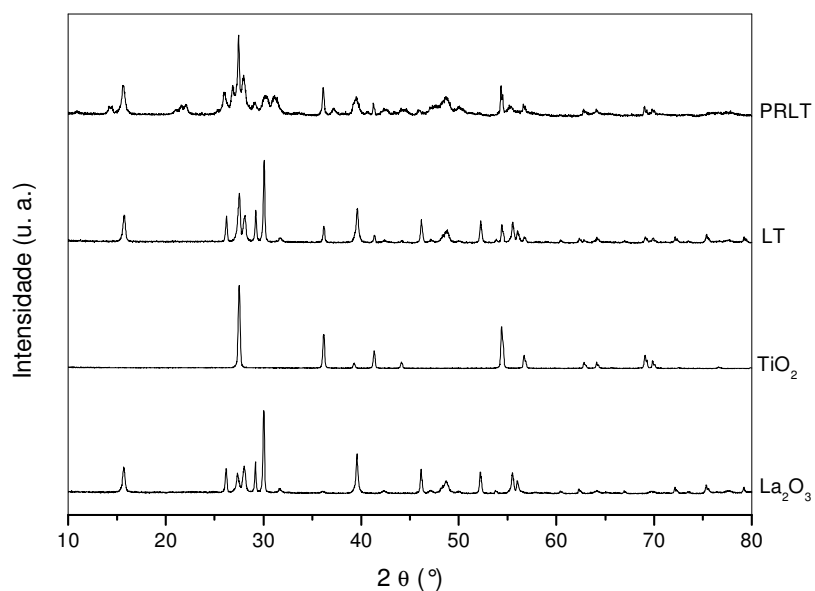


Figura 4.14 – Difratomogramas do suporte misto LT e do catalisador PRLT.

A Figura 4.15 representa os perfis de DRX do suporte misto NT e do catalisador PRNT. Ao contrário do observado para os materiais contendo CeO_2 , no suporte misto NT não foi observada a predominância das linhas de difração de um óxido em relação às do outro, de modo que neste caso, tem-se praticamente a soma dos picos de um óxido aos picos do outro, representando a sobreposição dos difratogramas dos óxidos puros. Para o catalisador PRNT não foram observadas linhas referentes aos óxidos impregnados de Pd e Ru podendo-se admitir a amorficidade dos óxidos e/ou o pequeno tamanho de suas partículas.

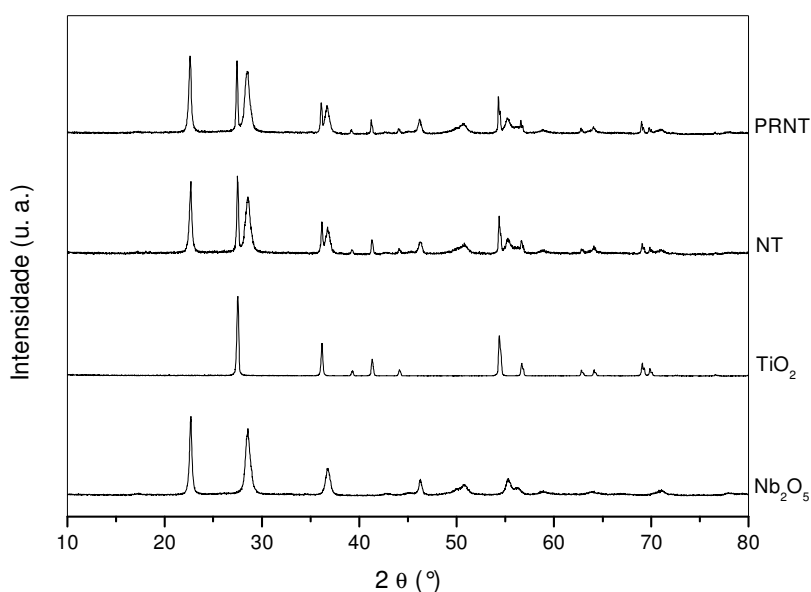


Figura 4.15 – Difratogramas do suporte misto NT e do catalisador PRNT.

4.5 – Análise Textural por Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

Os resultados da análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N_2 à temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados de forma concisa em tabelas que agrupam os materiais segundo o tratamento a que foram submetidos. As isotermas propriamente ditas são apresentadas na íntegra no Apêndice C, no entanto, sendo discutidas quanto à forma e característica ao longo desta seção.

A Tabela 4.3 sintetiza os resultados das propriedades texturais dos suportes sem tratamentos. O HY-340 apresentou isoterma tipo IV, característica de sólidos mesoporosos (20 a 500 Å) nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar com histerese H4 associada a poros estreitos no formato de fendas. Todos os outros materiais

sem tratamentos apresentaram isoterma tipo III, característica de sólidos não porosos ou macroporosos.

Dentre os resultados da Tabela 4.3 pode-se destacar a diminuição da ordem de quatro vezes na área superficial específica (A_T) do HY-340 após tratamento e calcinação (Nb_2O_5) e o aumento da ordem de duas vezes no diâmetro médio de poros (D_p), prováveis efeitos da mudança estrutural de fase predita nas análises de TG/ATD e confirmada pelas análises de DRX dos dois materiais. Além disso, verificou-se uma diminuição acentuada no volume de microporos.

Como não foi comprovada a formação de fase mista pelas análises de TG/ATD e DRX, os resultados obtidos para os suportes mistos CeL e LT sem tratamentos indicam que o processo de maceração dos óxidos durante o processo de mistura mecânica tenha gerado partículas de tamanhos menores resultando numa área superficial maior que a verificada para os óxidos puros em virtude de uma diminuição significativa do diâmetro dos poros. Todos os outros suportes mistos apresentaram valor de área superficial mais próximo ao valor do óxido de menor área envolvido na mistura.

Tabela 4.3 – Propriedades texturais dos suportes sem tratamentos.

Suporte	Área Sup. Específica (A_T) (m²/g)	Volume de Poros (V_p) (cm³/g)	Diâm. Médio de Poros (D_p) (Å)
HY-340	187,2	0,177	37,7
¹ Nb₂O₅	39,5	0,075	75,6
CeO₂	7,4	0,024	127,9
La₂O₃	10,8	0,021	77,5
TiO₂	16,7	0,035	83,3
CeN	17,9	0,049	110,6
CeL	11,0	0,016	58,2
CeT	9,1	0,022	97,2
LN	16,1	0,051	126,5
LT	20,1	0,031	61,9
NT	24,6	0,061	98,4

¹HY-340 tratado e calcinado a 500 °C/5 h.

Resultados para amostras dos suportes calcinados e granulados submetidas a análises texturais, apresentados na Tabela 4.4, permitem avaliar os efeitos destes tratamentos sobre as propriedades texturais dos suportes.

Assim como os materiais sem tratamentos, estes materiais apresentaram isoterma tipo III, característica de sólidos não porosos ou macroporosos. De modo geral, comparando-se os resultados dos suportes sem tratamentos com os dos suportes calcinados e granulados, observa-se uma pequena diminuição da área superficial específica provocada pela diminuição do volume de poros (V_p) e do diâmetro médio de poros. Estes resultados decorrem, dentre outros fatores, do processo de prensa e granulação que gerou partículas de maior tamanho causando a obstrução e a diminuição de poros do material, podendo-se dizer que os efeitos sobre a área não foram mais acentuados devido à diminuição simultânea do volume e do diâmetro médio de poros. Especificamente no caso do Nb_2O_5 , a diminuição da área superficial específica ocorreu devido ao aumento acentuado do diâmetro médio de poros indicando a formação de partículas com superfície menos rugosa.

Tabela 4.4 – Propriedades texturais dos suportes calcinados e granulados.

Suporte	Área Sup. Específica (A_T) (m^2/g)	Volume de Poros (V_p) (cm^3/g)	Diâm. Médio de Poros (D_p) (Å)
Nb_2O_5	30,8	0,088	113,6
CeO_2	7,3	0,010	56,8
La_2O_3	4,9	0,007	54,7
TiO_2	11,0	0,015	54,7
CeN	14,3	0,021	59,5
CeL	10,1	0,015	57,5
CeT	8,2	0,011	54,3
LN	17,1	0,025	58,0
LT	14,4	0,022	61,1
NT	24,4	0,036	59,8

Os resultados das propriedades texturais de amostras dos catalisadores granulados para uso nos testes reacionais são apresentados na Tabela 4.5.

Os catalisadores suportados em Nb_2O_5 apresentaram isotermas de adsorção/dessorção tipo III, enquanto todos os outros apresentaram isotermas tipo II, com ambos os tipos sendo característicos de sólidos não porosos ou macroporosos. Considerando os resultados do Nb_2O_5 calcinado e granulado, pode-se observar que a impregnação do cobre resulta em uma diminuição da ordem de três vezes a área superficial específica do Nb_2O_5 , possivelmente devido à acomodação do CuO em regiões internas aos poros causando seu bloqueio/entupimento, o que justifica a diminuição da

mesma ordem observada para o volume de poros. Este resultado está em concordância com os resultados de EDX e FRX, que indicam a penetração e concentração de parte do cobre em camadas mais internas à superfície do pentóxido de nióbio. Especificamente no caso do catalisador PRCN, além da diminuição do volume, também foi observada uma diminuição no diâmetro dos poros, possivelmente causada pela concentração de uma maior quantidade de Cu internamente à parede dos poros do suporte além de todo Pd e Ru, concordando com os resultados de EDX para estes metais no catalisador.

Tabela 4.5 – Propriedades texturais dos catalisadores granulados.

Catalisador	Área Sup. Específica (A_T) (m²/g)	Volume de Poros (V_p) (cm³/g)	Diâm. Médio de Poros (D_p) (Å)
CN	10,1	0,027	108,0
PCN	13,4	0,032	94,8
RCN	9,5	0,030	127,5
PRCN	11,9	0,016	53,4
PN	27,8	0,089	128,5
RN	28,1	0,085	121,1
PRN	34,6	0,050	58,2
PRCe	5,6	0,007	51,3
PRL	16,5	0,020	48,0
PRT	11,4	0,012	41,9
PRCeN	11,9	0,012	40,8
PRCeL	10,0	0,013	50,3
PRCeT	7,1	0,008	45,5
PRLN	18,9	0,022	45,7
PRLN2	17,1	0,017	40,3
PRLT	13,3	0,016	47,4
PRNT	22,8	0,025	43,8

Em relação ao suporte calcinado e granulado, a impregnação de Pd ou Ru no pentóxido de nióbio causa efeitos menos acentuados sobre as propriedades texturais. Foi observada uma pequena diminuição da área superficial específica e um aumento no diâmetro médio dos poros, praticamente sem efeito sobre o volume de poros (V_p) para os catalisadores PN e RN. Já para o catalisador PRN, foi verificada uma área superficial específica pouco maior que a área do suporte calcinado e granulado além da presença de microporos e uma acentuada diminuição do volume e do diâmetro médio de poros.

Os valores das propriedades texturais do catalisador PRCe foram inferiores aos valores do CeO₂ granulado. É provável que uma concentração preferencial de Pd e Ru na superfície do suporte tenha provocado o entupimento dos poros conduzindo às modificações observadas.

O catalisador PRL apresentou área superficial específica maior que a verificada para óxido de lantânio tratado. A impregnação dos metais e o processo de obtenção do catalisador geraram poros de diâmetro médio menor, porém, com volume de poros maior. As diferenças texturais entre os materiais podem ter resultado da adição de Pd e Ru, de modificações estruturais ocorridas na calcinação do precursor catalítico (TG/ATD e DRX) ou de ambos os processos.

Os materiais granulados contendo TiO₂ apresentaram diferenças pouco significativas entre suas áreas. A adição dos metais nobres (Pd e Ru) ao TiO₂ resultou na diminuição do volume e do diâmetro médio de poros. Comparando estes resultados com o resultado do suporte sem tratamentos conclui-se que a calcinação e a granulação foram determinantes à geração das diferenças.

Em geral, os catalisadores preparados em suportes mistos apresentaram valores de volume e diâmetro médio de poros inferiores aos observados para os suportes tratados ou não. A área superficial específica obtida nos catalisadores PRLN e PRLN2 foi maior que a do suporte misto LN tratado ou não, sendo a diferença entre os catalisadores resultado decorrente de sínteses diferentes. Os catalisadores PRCeN, PRCeL, PRCeT, PRLT e PRNT apresentaram valores de área menores que os dos respectivos suportes com ou sem tratamentos. A impregnação de Pd e Ru, a granulação e em se tratando de materiais envolvendo La₂O₃, as modificações estruturais são responsáveis pelas diferenças entre as propriedades texturais dos catalisadores e dos materiais de partida. Com algumas flutuações, os precursores apresentam características texturais semelhantes, o que favorece a avaliação catalítica.

4.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de RTP dos catalisadores suportados em Nb₂O₅ são apresentados na Figura 4.16. O suporte (Nb₂O₅) apresentou um pico de redução com máximo em torno de 917 °C, atribuído à redução do Nb₂O₅ (Nb⁺⁵ a Nb⁺⁴). O catalisador CN apresentou dois picos de redução, um com máximo a 304 °C atribuído à redução de Cu²⁺ a Cu⁰ acompanhado de um pequeno ombro com máximo a 421 °C correspondendo à redução de uma fase de cobre com maior interação com o suporte, e outro a 878 °C atribuído à redução do Nb₂O₅ (Nb⁺⁵ a Nb⁺⁴). O catalisador PN apresentou dois picos de redução, sendo o primeiro com máximo à temperatura de 36 °C e o segundo, com máximo à

temperatura de 912 °C, além de um pico negativo de consumo de hidrogênio com mínimo à temperatura de 46 °C. NORONHA *et al.* (1999) e YUE *et al.* (2005) observaram um pico de consumo de hidrogênio à temperatura ambiente seguido por um pico negativo com mínimo em torno de 64 °C e 90 °C, respectivamente, para catalisadores Pd/Al₂O₃. ALEGRE *et al.* (2006) também reportaram a ocorrência de um pico de consumo de hidrogênio à temperatura ambiente seguido por um pico negativo em torno de 67 °C para catalisadores à base de Pd suportados em Al₂O₃, Nb₂O₅ e Nb₂O₅-Al₂O₃. Em todos os trabalhos, o pico à temperatura ambiente foi atribuído à redução de espécies PdO enquanto o pico negativo foi atribuído à dessorção de H₂ fracamente adsorvido na superfície do Pd e à decomposição de hidreto de paládio formado à temperatura ambiente. Assim, por analogia, pode-se atribuir o pico com máximo a 36 °C do catalisador PN à redução de PdO (Pd²⁺ → Pd⁰), o pico negativo com mínimo a 48 °C à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido sobre a superfície do Pd e à decomposição de hidreto de paládio formado à temperatura ambiente, enquanto o pico a 912 °C pode ser atribuído à redução do pentóxido de nióbio.

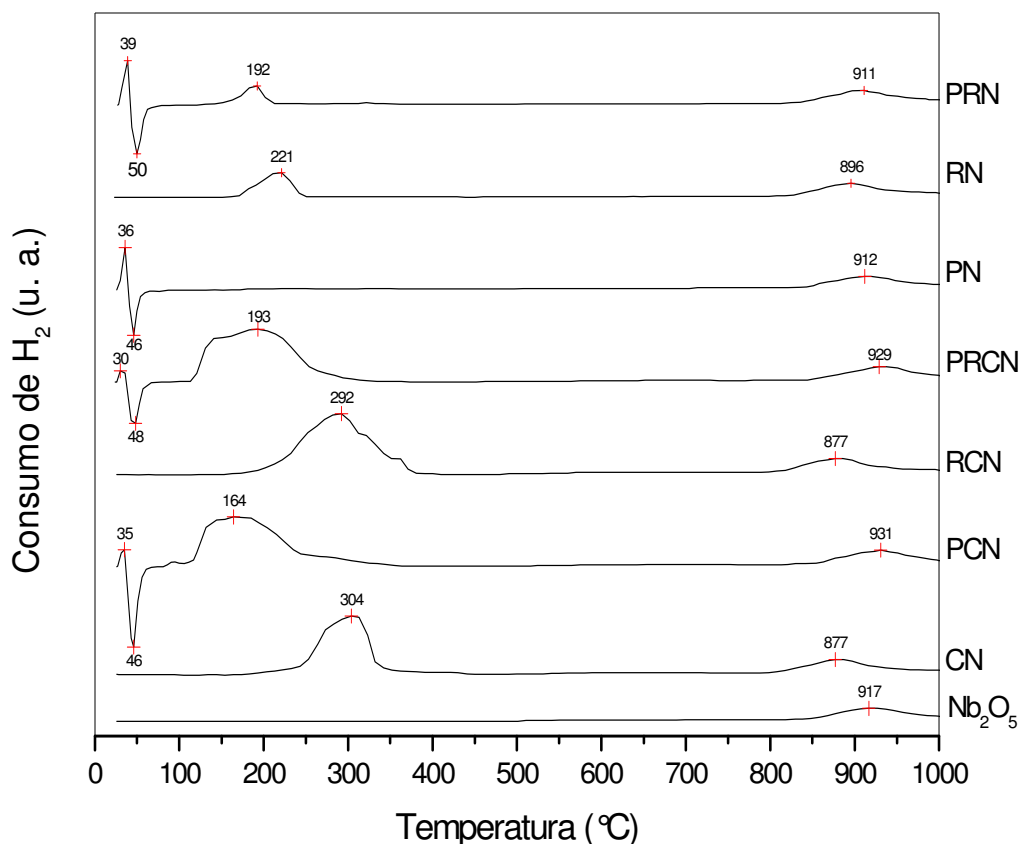


Figura 4.16 – Curvas de RTP dos catalisadores suportados em Nb₂O₅.

O perfil de RTP do catalisador PCN apresentou três picos de redução, sendo o primeiro correspondente à redução de PdO (Pd^{2+} a Pd^0) com máximo a 35 °C, o segundo com máximo a 164 °C atribuído à redução de CuO (Cu^{2+} a Cu^0) apresentando um pequeno ombro com máximo a cerca de 95 °C que pode indicar uma forte interação entre os metais com o Pd facilitando a redução de espécies do CuO. O último com máximo a 931 °C foi atribuído à redução do Nb. A adição de Pd, mesmo em pequena quantidade, provoca um deslocamento do pico de redução do Cu para temperaturas mais baixas e do Nb para temperaturas mais elevadas. A diminuição da temperatura de redução do Cu também foi verificada em trabalhos anteriores com catalisadores Pd-Cu suportados em Al_2O_3 (GAŠPAROVIČOVÁ *et al.*, 2007) e em mordenita (OLIVEIRA *et al.*, 2007), com Pd metálico promovendo a redução de espécies óxido de Cu.

Dois picos de redução, com máximos a 221 e 896 °C, respectivamente podem ser observados no perfil de RTP do catalisador RN. O pico a temperatura mais alta está associado à redução do pentóxido de nióbio e o pico a temperatura mais baixa, à redução de espécies óxido de rutênio. O perfil apresenta também, um pequeno ombro em torno de 200 °C, o qual pode ser atribuído à redução de uma fase Ru mais dispersa. De acordo com BETANCOURT *et al.* (1998), catalisadores de rutênio suportados em γ -alumina preparados por impregnação com RuCl_3 , secos ao ar a 120 °C e calcinados a 500 °C, apresentaram dois picos de redução para o rutênio a cerca de 190 °C e 223 °C, sendo que o pico a baixa temperatura foi associado a uma fase de rutênio bem dispersa, enquanto que o pico a alta temperatura foi associado à redução de uma espécie com as características de RuO_2 . MITSUI *et al.* (2008) trabalhando com catalisadores com teor mássico de 1% Ru suportados em ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atribuíram à redução de espécies óxido de rutênio, picos de consumo de H_2 a 195 °C e 230 °C respectivamente, devido ao fato de os suportes não serem redutíveis a estas temperaturas.

O perfil de RTP do catalisador RCN apresentou dois picos de redução, sendo o primeiro com máximo em torno de 292 °C e o segundo com máximo a 877 °C. Assim, comparando-se os perfis de redução dos catalisadores CN, RN e RCN pode-se concluir que ocorreu a redução simultânea do Cu e do Ru, indicando uma forte interação entre os metais e com o rutênio facilitando a redução do CuO. O segundo pico, com máximo a 877 °C é atribuído à redução do Nb_2O_5 . Dois pequenos ombros a 314 e 350 °C indicam a redução mais difícil de parte do CuO provavelmente com menor interação com Ru.

O catalisador PRCN apresentou três picos de redução, um bem definido e de pequena intensidade com máximo a 30 °C atribuído à redução do Pd, outro que se estende desde 100 °C até aproximadamente 350 °C com máximo a 193 °C correspondendo à redução simultânea do Ru e do Cu presentes no catalisador, e finalmente, um com máximo a 937 °C atribuído à redução do nióbio. Em todos os

catalisadores com presença de óxidos de rutênio e cobre nota-se uma sinergia entre ambos, pois a redução é sempre simultânea.

O deslocamento do pico de redução do CuO para temperaturas mais baixas nos catalisadores promovidos com Pd e/ou Ru pode ter resultado do fenômeno “spillover” do hidrogênio que ocorre sobre metais nobres facilitando a redução de espécies óxido de cobre vizinhas. PROFETI *et al.* (2008) creditaram ao fenômeno “spillover” de hidrogênio, mudanças significativas no perfil de redução do catalisador Co/Al₂O₃ após sua promoção com metais nobres como Pd e Ru dentre outros. Segundo os pesquisadores, sobre os catalisadores promovidos, hidrogênio é primeiramente dissociado sobre aglomerados do metal nobre reduzido e convertido a hidrogênio ativo, que pode migrar para a vizinhança reduzindo aglomerados de óxido de cobalto.

No perfil de RTP do catalisador PRN foram observados três picos de consumo de hidrogênio com máximos a 39, 192 e 911 °C, os quais podem ser atribuídos respectivamente, à redução do Pd, do Ru e do Nb. O pico negativo, com mínimo à temperatura de 50 °C, corresponde à dessorção de hidrogênio fracamente adsorvido sobre a superfície do paládio e/ou à decomposição de hidreto de paládio previamente formado a temperatura ambiente.

Na Figura 4.17 são apresentados os perfis de RTP do suporte CeO₂ e do catalisador PRCe.

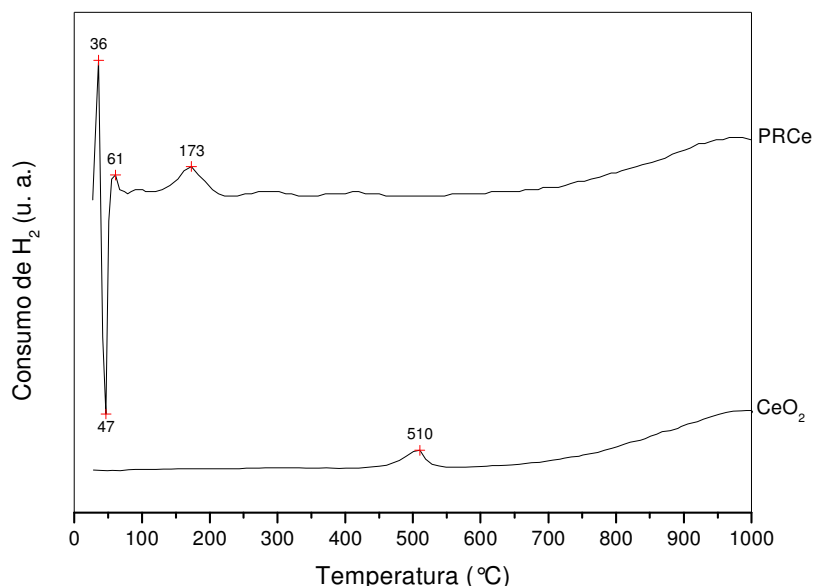


Figura 4.17 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO₂.

A curva de RTP do óxido cério apresenta dois picos de redução, um de pequena intensidade com máximo a 510 °C e outro mais intenso e largo que se inicia em torno de 580 °C e se estende além de 1000 °C. Estes picos podem ser atribuídos à redução do nível de oxigênio da superfície do CeO_2 (MITSUI *et al.*, 2008) e à formação de espécies óxido de cério não estequiométricas (Ce_2O_3) (NORONHA *et al.*, 2001 e FEIO *et al.*, 2007), respectivamente.

O catalisador PRCe (Figura 4.17) apresentou quatro picos de consumo de hidrogênio. O pico com máximo a 36 °C corresponde à redução do PdO seguida pelo pico negativo (47 °C) característico de materiais contendo Pd, conforme discutido anteriormente. Por sua vez, o pico a 61 °C corresponde à redução de PdO possivelmente interagindo mais fortemente com o suporte e com parte do Ru, enquanto o pico a 173 °C corresponde à redução de espécies óxido de rutênio. No perfil de RTP do catalisador PRCe pode-se observar pequenas oscilações de consumo de H_2 entre 220 e 500 °C, o que possivelmente corresponde ao deslocamento do pico a 510 °C no suporte puro para temperaturas menores. O catalisador PRCe também apresentou um pico de consumo de H_2 a alta temperatura atribuído à redução do óxido de cério.

As Figuras 4.18 e 4.19 correspondem aos perfis de RTP dos catalisadores suportados em La_2O_3 e TiO_2 , respectivamente.

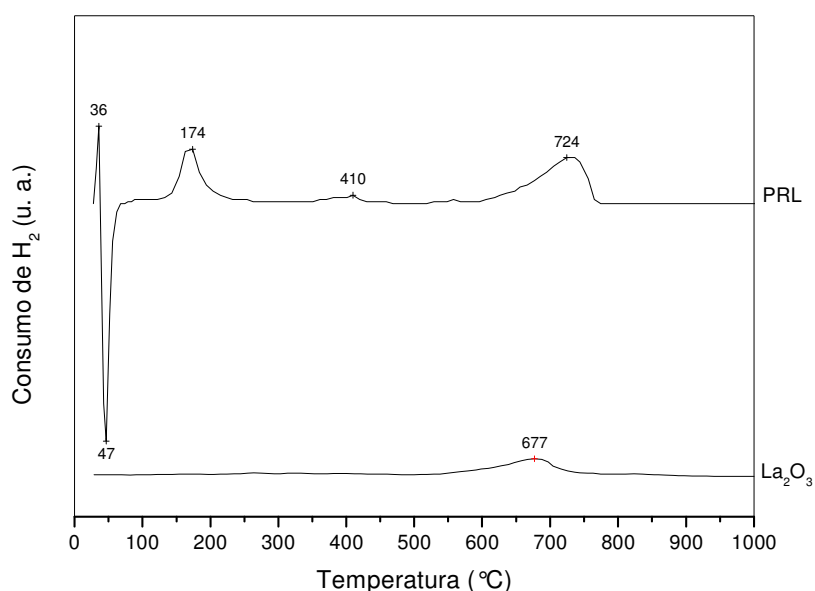


Figura 4.18 – Curva de RTP do catalisador suportado em La_2O_3 .

O perfil de RTP do suporte La_2O_3 (Figura 4.18) apresentou um único pico de consumo de H_2 , largo e de pouca intensidade com máximo a 677 °C que pode ter

resultado da redução de espécies de lantânio diferentes do La_2O_3 observadas a partir das análises de DRX.

Quatro picos de redução, atribuídos ao Pd (36 °C), ao Ru (174 °C) e ao La (410 e 724 °C) respectivamente, estão presentes na curva de RTP do catalisador PRL (Figura 4.18). Cabe ressaltar o aumento na intensidade do pico correspondente à redução de espécies de lantânio e o surgimento de um pequeno pico com máximo em torno de 410 °C, o que pode ser atribuído ao fenômeno “spillover” freqüentemente observado em catalisadores à base de metais de nobres. O deslocamento do máximo do pico de redução das espécies de La_2O_3 para temperatura mais alta no catalisador PRL pode ter resultado do aumento da intensidade do mesmo, uma vez que se apresenta na mesma faixa de temperatura que a verificada para o suporte puro.

O suporte TiO_2 não apresentou picos de consumo de hidrogênio na faixa entre temperatura ambiente e 1000 °C, conforme pode-se observar na Figura 4.19. O catalisador PRT apresentou picos de consumo de hidrogênio correspondentes à redução do Pd (39 e 63 °C) e do Ru (164 °C). Pode-se observar uma forte interação entre os metais impregnados denotada pelo deslocamento do pico do rutênio para temperatura mais baixa que a verificada nos catalisadores sobre Nb_2O_5 , CeO_2 e La_2O_3 .

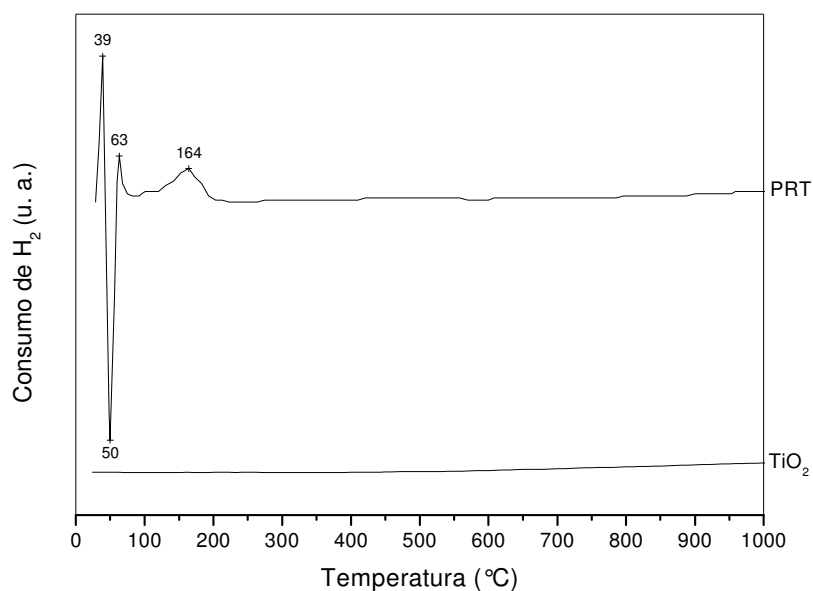


Figura 4.19 – Curva de RTP do catalisador suportado em TiO_2 .

As Figuras 4.20 a 4.25 representam as curvas de RTP dos catalisadores preparados sobre os suportes mistos. O perfil de RTP do catalisador PRCeN (Figura 4.20) praticamente equivale à sobreposição dos perfis dos catalisadores PRN e PRCe, no

entanto com um deslocamento dos picos referentes à redução do Pd para temperaturas mais baixas e do pico do Ru para temperatura intermediária à observada para os catalisadores preparados em óxidos puros.

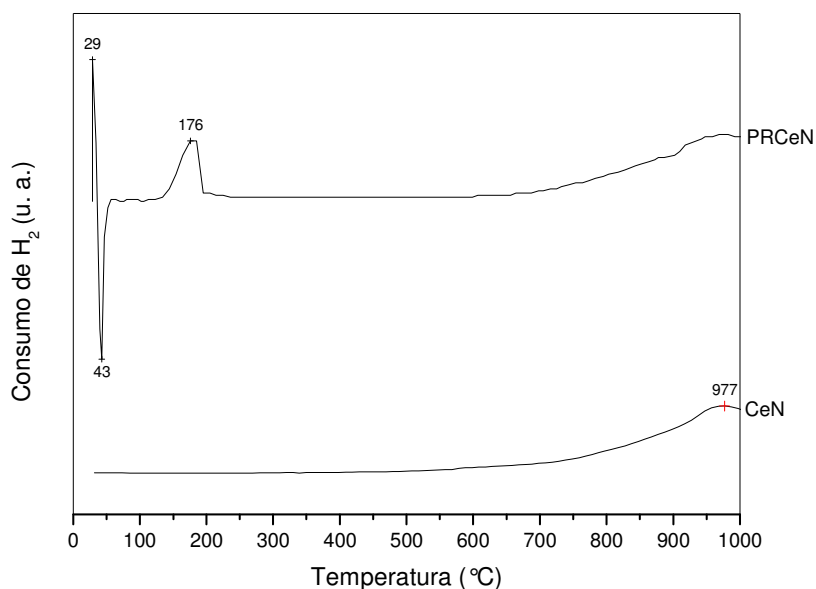


Figura 4.20 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO₂-Nb₂O₅.

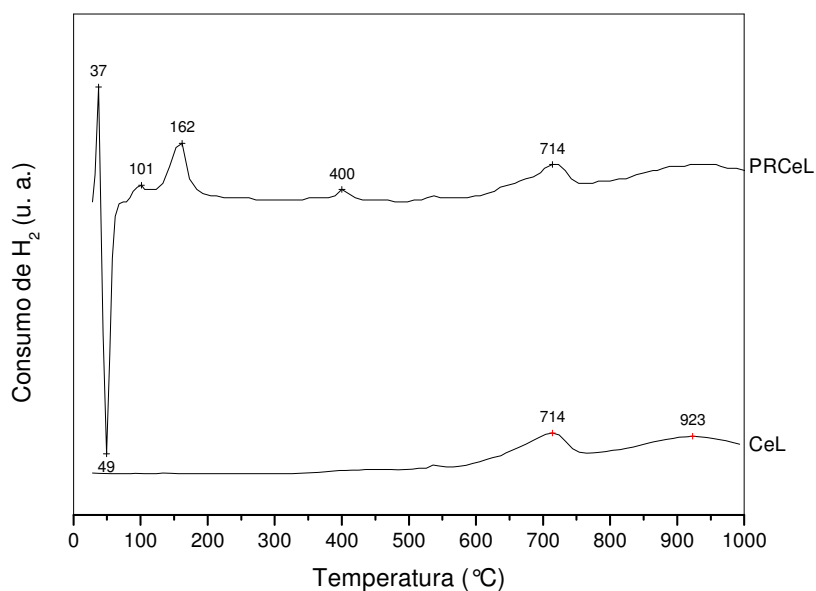


Figura 4.21 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO₂-La₂O₃.

No perfil de RTP do catalisador PRCeL (Figura 4.21) destaca-se o pico de consumo de H_2 com máximo a 101 °C, praticamente um ombro do pico de redução do Ru (162 °C) com a provável redução simultânea de uma fração de ambos os metais impregnados. Conforme observado anteriormente para o catalisador PRL, neste caso também verifica-se o surgimento de um pico de pequena intensidade a 400 °C indicando a promoção da redução de espécies de lantânio, provavelmente via fenômeno “spillover”.

O perfil de RTP do catalisador PRCeT (Figura 4.22) constitui-se basicamente da sobreposição dos perfis dos catalisadores PRCe e PRT. Os picos de consumo de H_2 observados correspondem basicamente à redução do Pd (41 e 57 °C), do Ru (170 °C) e do óxido de cério formando espécies não estequiométricas CeO_x ($T \geq 580$ °C).

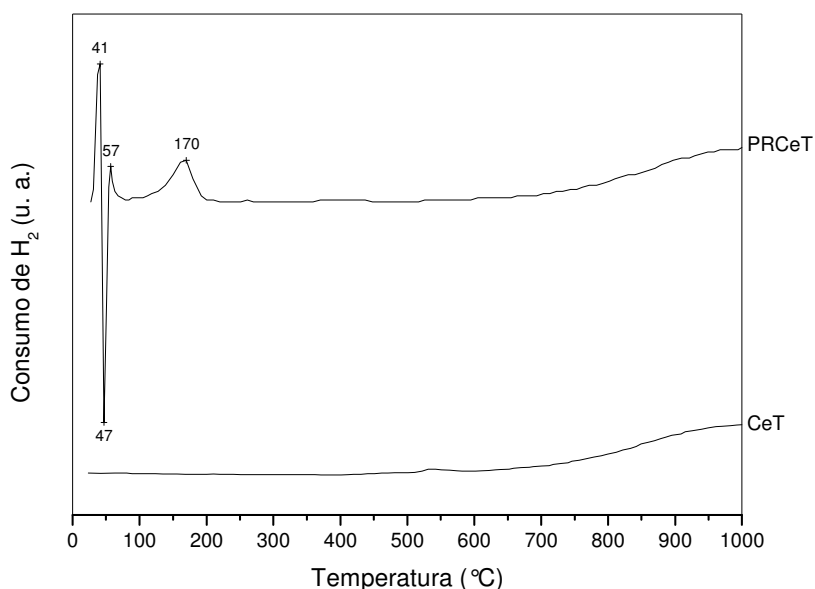


Figura 4.22 – Curva de RTP do catalisador suportado em CeO_2 - TiO_2 .

O perfil de redução do suporte misto La_2O_3 - Nb_2O_5 (Figura 4.23) apresentou dois picos de redução largos e a altas temperaturas. O primeiro a 720 °C atribuído à redução de espécies de lantânio e o segundo a 928 °C correspondente à redução do pentóxido de nióbio. Nos perfis dos catalisadores PRLN e PRLN2, diferentemente dos outros catalisadores à base de Pd e Ru, observa-se o alargamento e a diminuição da intensidade do pico de redução do Ru (máximo a 145 e 152 °C, respectivamente) indicando a presença de partículas mais dispersas e de diferentes tamanhos. O surgimento de um pico de pequena intensidade em torno de 400 °C característico dos catalisadores contendo lantânio também foi observado. O perfil de redução idêntico de ambos os catalisadores mostra a reprodutibilidade da metodologia de síntese.

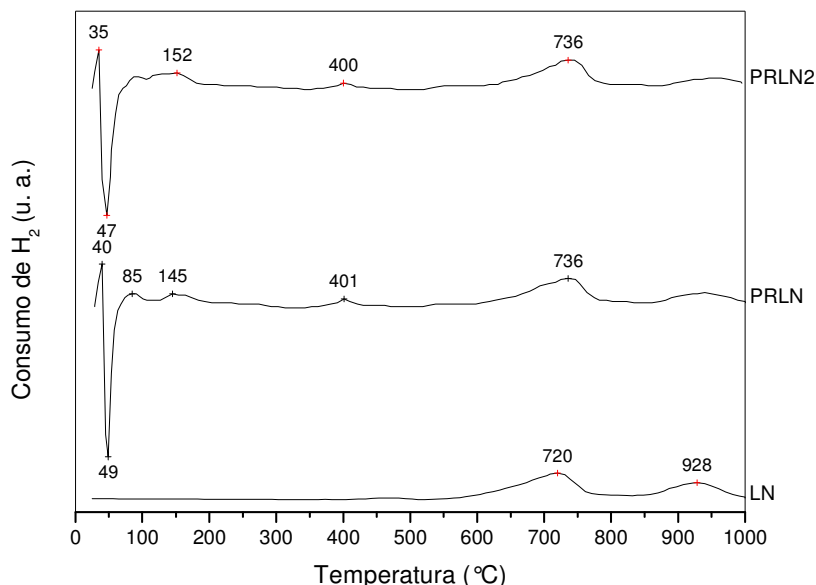


Figura 4.23 – Curva de RTP do catalisador suportado em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

A redução do suporte misto $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ acompanhada por RTP (Figura 4.24) fornece um pico largo com máximo a 775 °C que corresponde à redução de espécies de lantânio. A adição dos metais nobres ao suporte facilita a redução das espécies de lantânio conforme observado no catalisador PRL, embora neste caso o efeito seja menos pronunciado, com o pico de redução correspondente aparecendo a temperatura mais alta (421 °C), provavelmente devido à presença de TiO_2 . O pico de redução correspondente a espécies óxido de rutênio (163 °C) apresenta um pequeno ombro em temperatura mais baixa que pode estar associado à redução de uma fase mais dispersa de Ru e ou à redução simultânea do Pd com Ru representando indícios da interação entre os metais.

As curvas de RTP do suporte misto $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ e do catalisador PRNT são representadas pela Figura 4.25. A presença de TiO_2 dificulta a redução do pentóxido de nióbio deslocando o pico de consumo de H_2 para temperatura mais alta que a observada para o pentóxido de nióbio puro. O perfil de RTP do catalisador PRNT apresentou picos característicos da redução de Pd (39 °C) e do Ru (172 °C).

Cabe ressaltar que todos os catalisadores contendo Pd apresentaram o pico negativo de consumo de H_2 , de modo que se assumem as hipóteses discutidas para os catalisadores suportados em Nb_2O_5 para todos os casos.

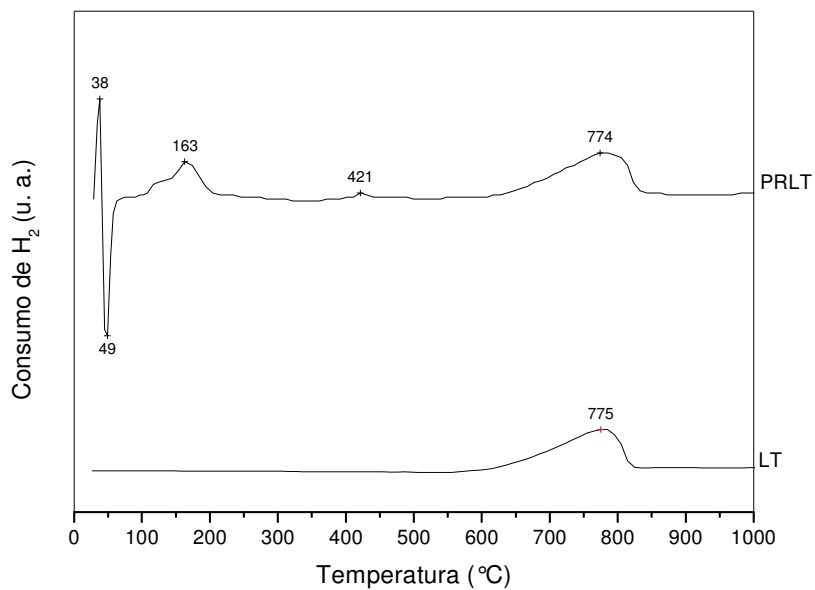


Figura 4.24 – Curva de RTP do catalisador suportado em La₂O₃-TiO₂.

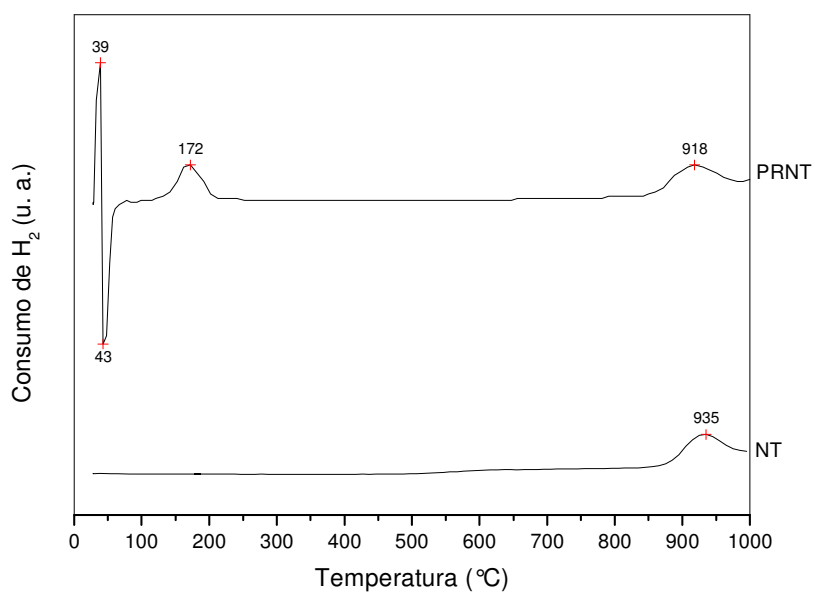


Figura 4.25 – Curva de RTP do catalisador suportado em Nb₂O₅-TiO₂.

Diferentemente dos catalisadores PRLN e PRLT, no catalisador PRNT não há evidências de interação entre Pd e Ru, pois suas reduções são distintas, bem separadas. Neste catalisador a interação relativa do suporte eliminou a interação dos metais.

Na Tabela 4.6 são apresentados resultados referentes ao percentual de redução da fase ativa dos catalisadores com base na relação entre o consumo de hidrogênio observado nas curvas de RTP e o consumo teórico estimado a partir dos teores dos metais determinados por FRX e considerando-se a estequiometria do sal metálico precursor. Assim, o consumo dito real foi determinado pela área abaixo da curva do perfil de RTP enquanto o cálculo do consumo teórico foi realizado a partir das reações de redução do cobre ($\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0$), do paládio ($\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}^0$) e do rutênio ($\text{Ru}^{3+} + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ru}^0$).

Tabela 4.6 – Percentual de Redução da Fase Ativa por RTP.

Catalisador	¹ Consumo Teórico de H ₂ (mmol/g _{cat})	² Consumo Real de H ₂ (mmol/g _{cat})	Percentual de Redução (%)
CN	0,848	0,688	81,1
PN	0,096	0,070	72,9
RN	0,171	0,179	104,7
PCN	0,976	0,912	93,4
RCN	1,035	0,949	91,7
PRCN	0,991	0,973	98,2
PRN	0,108	0,158	146,3
PRCe	0,100	0,159	159,0
PRL	0,113	0,139	123,0
PRT	0,116	0,156	134,5
PRCeN	0,104	0,171	164,4
PRCeL	0,112	0,175	156,3
PRCeT	0,101	0,166	164,4
PRLN	0,106	0,130	122,6
PRLN2	0,127	0,134	105,5
PRLT	0,107	0,151	141,1
PRNT	0,102	0,152	149,0

¹Estimado a partir dos resultados de FRX.

²Estimado a partir das curvas de RTP.

O percentual de redução para os catalisadores à base de Cu, sempre inferior a 100%, corroboram as hipóteses de entupimento dos poros do suporte e de oclusão de parte do metal impregnado impedindo sua completa redução. Quando Pd e/ou Ru são adicionados ao catalisador CN observa-se pelas curvas de RTP a promoção da redução

do cobre, o que se confirma pelo percentual de redução maior destes materiais em relação ao observado para o catalisador CN.

À exceção do catalisador PN, todos os outros materiais contendo apenas metais nobres (Pd e Ru) apresentaram percentual de redução maior que 100%, o que significa dizer que estes materiais consumiram mais hidrogênio que o previsto, provavelmente promovendo a redução de partículas do suporte vizinhas às partículas de Pd e Ru via fenômeno “spillover”. NERI *et al.* (2001), a partir da análise quantitativa dos picos de RTP de catalisadores à base de Pd suportados em carvão ativo, observaram um consumo de H₂ maior que o esperado com base no teor de Pd. Este resultado foi atribuído ao fenômeno “spillover” de hidrogênio a partir de partículas de Pd para o suporte carbono.

Imprecisões para mais ou para menos podem ter ocorrido devido à complexidade dos perfis de redução dos materiais envolvendo Pd. De modo geral, foi considerado que durante o pico negativo não tenha ocorrido o consumo de H₂, o que não pode ser comprovado. Além disso, a fase inicial de tomada de dados destes perfis mostrou-se sempre muito difícil devido à rapidez com que ocorre a formação do pico e ao fato de não contarmos com um sistema automatizado para tomada dos dados.

4.7 – Dessorção à Temperatura Programada (DTP – NH₃)

As curvas de DTP-NH₃ dos suportes puros e dos suportes mistos são apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados da quantificação da acidez relativa dos suportes e do HY-340.

Os tratamentos realizados sobre o ácido nióbio (HY-340) para obtenção do Nb₂O₅ levaram a uma diminuição da acidez, com o pentóxido de nióbio apresentando praticamente a metade da acidez verificada para o material de partida. Esta diminuição está relacionada principalmente com a perda inicial de H₂O estrutural, que conferia ao óxido características do ácido nióbio, mas em parte, pode estar relacionada à mudança estrutural de fase ocorrida durante a calcinação e provocando entre outros efeitos, a diminuição da área superficial específica.

Dentre os suportes puros propriamente ditos, a ordem decrescente de acidez determinada pela quantidade de amônia desorvida foi Nb₂O₅ > La₂O₃ > CeO₂ > TiO₂ enquanto a força ácida determinada pela temperatura do ponto de máxima desorção de NH₃ segue CeO₂ > La₂O₃ > TiO₂ > Nb₂O₅.

Os resultados de DTP-NH₃ dos suportes mistos revelam que o contato íntimo entre os diferentes materiais pode contribuir significativamente para a diminuição da acidez em catalisadores sólidos. Todos os suportes mistos apresentaram uma

quantidade de amônia quimissorvida inferior à do óxido puro de maior acidez. A ordem decrescente de acidez dos suportes mistos foi NT > CeL > LT > LN > CeN > CeT.

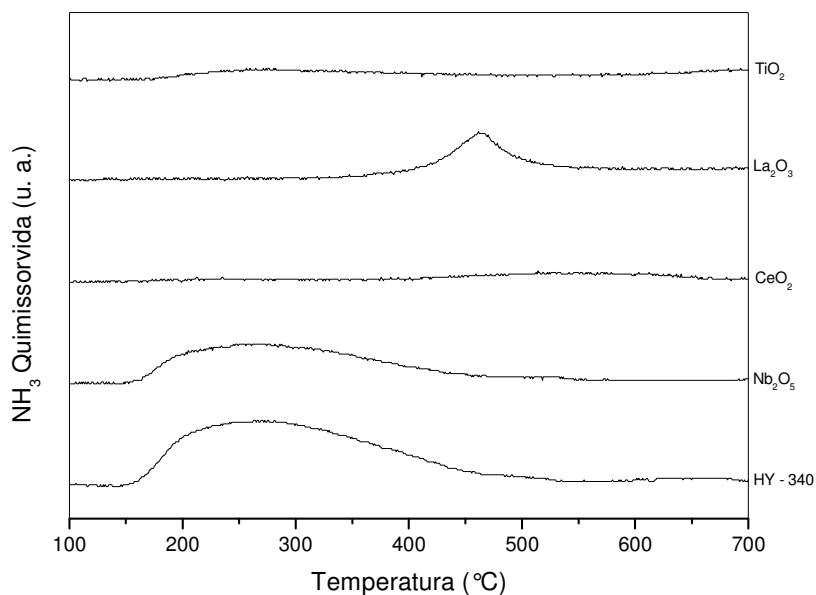


Figura 4.26 – Perfis de DTP-NH₃: suportes puros calcinados e granulados.

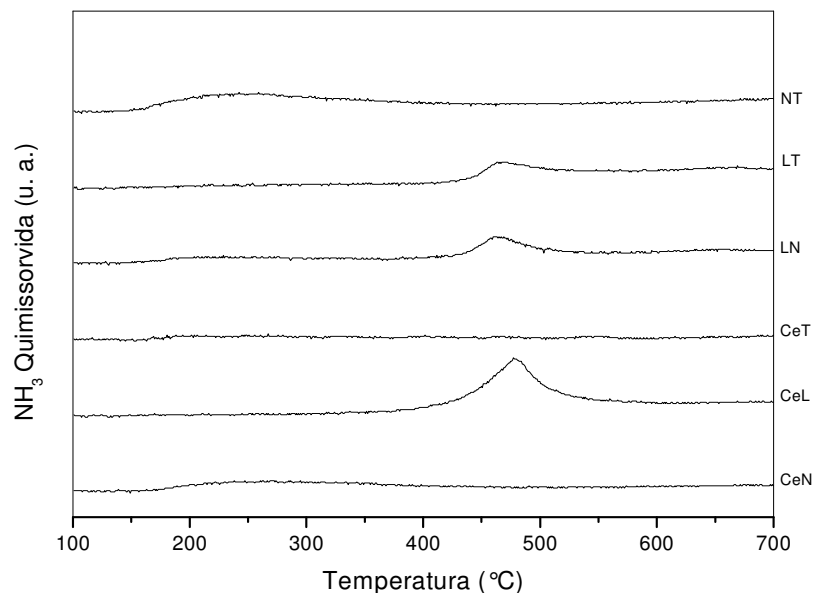


Figura 4.27 – Perfis de DTP-NH₃: suportes mistos calcinados e granulados.

Tabela 4.7 – Resultados de acidez por DTP – NH₃ dos suportes.

Suporte	NH ₃ Quimissorvida (mmol/g)			Temperatura (°C)	
	Total	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
HY – 340	0,307	-	-	264	-
Nb ₂ O ₅	0,177	-	-	253	-
CeO ₂	0,048	-	-	-	514
La ₂ O ₃	0,082	-	-	-	462
TiO ₂	0,042	-	-	282	-
CeN	0,043	-	-	268	-
CeL	0,075	-	-	-	477
CeT	0,040	-	-	267	-
LN	0,055	0,023	0,032	229	460
LT	0,072	0,015	0,057	254	464
NT	0,091	-	-	242	-

As curvas de DTP-NH₃ dos catalisadores suportados em Nb₂O₅ e a quantidade de amônia dessorvida para estes materiais são apresentadas na Figura 4.28 e na Tabela 4.8, respectivamente. A incorporação de Cu à nióbia (Nb₂O₅) promoveu uma diminuição de acidez em relação ao suporte puro, possivelmente pela ocupação e/ou recobrimento dos sítios ácidos do suporte e pela natureza básica do cobre. Os catalisadores PCN e RCN apresentaram leve aumento da acidez acompanhada de uma sensível diminuição da força ácida, verificada pelo deslocamento do pico de dessorção de NH₃ para temperaturas mais baixas. Os catalisadores CN, PCN e RCN têm diferentes quantidades de sítios ácidos, mas de comparável força ácida e com máximo na mesma faixa de temperatura.

O catalisador PRCN por sua vez, apresentou acidez comparável à do catalisador CN, no entanto foi verificado um aumento da força ácida do mesmo pelo surgimento de um segundo pico de dessorção de amônia a temperatura mais elevada (335 °C). Cabe ressaltar que a diminuição da acidez relativa dos catalisadores em relação ao suporte pode também, ser decorrente da diminuição do número de sítios ácidos expostos como conseqüência da diminuição da área superficial específica (BET) e não somente da ocupação destes sítios pelos metais que compõem a fase ativa.

A incorporação de Pd ao pentóxido de nióbio produziu um catalisador (PN) mais ácido que o suporte puro enquanto a incorporação do Ru gerou um catalisador (RN) menos ácido que o suporte puro, revelando o caráter ácido mais acentuado do Pd. No entanto, o efeito combinado de Pd e Ru gerou um catalisador (PRN) com praticamente o

dobro da acidez observada para o suporte. Em ambos os perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores PRN e PRCN, observa-se a ocorrência de um segundo pico de dessorção a temperaturas mais elevadas, sugerindo a criação de novos sítios ácidos a partir do emprego combinado de Pd e Ru. A ordem decrescente de acidez entre os catalisadores suportados em nióbia segue: PRN > PN > RN > PCN > PRCN > RCN > CN.

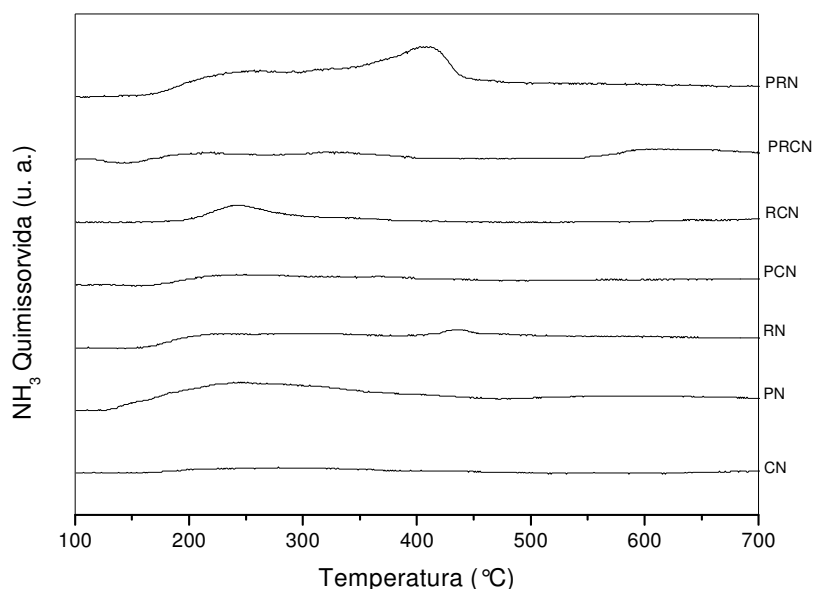


Figura 4.28 – Perfis de DTP-NH₃: catalisadores suportados em Nb₂O₅.

Tabela 4.8 – Acidez por DTP – NH₃ dos catalisadores suportados em Nb₂O₅.

Catalisador	NH ₃ Quimissorvida (mmol/g)			Temperatura (°C)	
	Total	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
CN	0,051	-	-	255	-
PN	0,214	-	-	248	-
RN	0,128	-	-	293	-
PCN	0,088	-	-	250	-
RCN	0,072	-	-	232	-
PRCN	0,076	0,049	0,027	221	335
PRN	0,320	0,183	0,137	248	409

A Tabela 4.9 e as Figuras 4.29 e 4.30 sintetizam os resultados de DTP-NH₃ dos catalisadores bimetálicos à base de Pd e Ru.

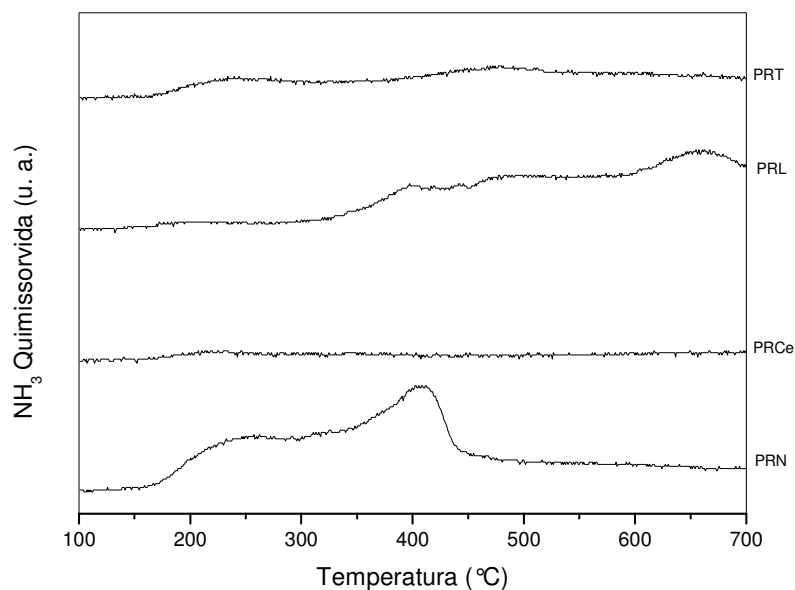


Figura 4.29 – Perfis de DTP-NH₃: Pd-Ru/M_xO_y (M = Nb, Ce, La, Ti).

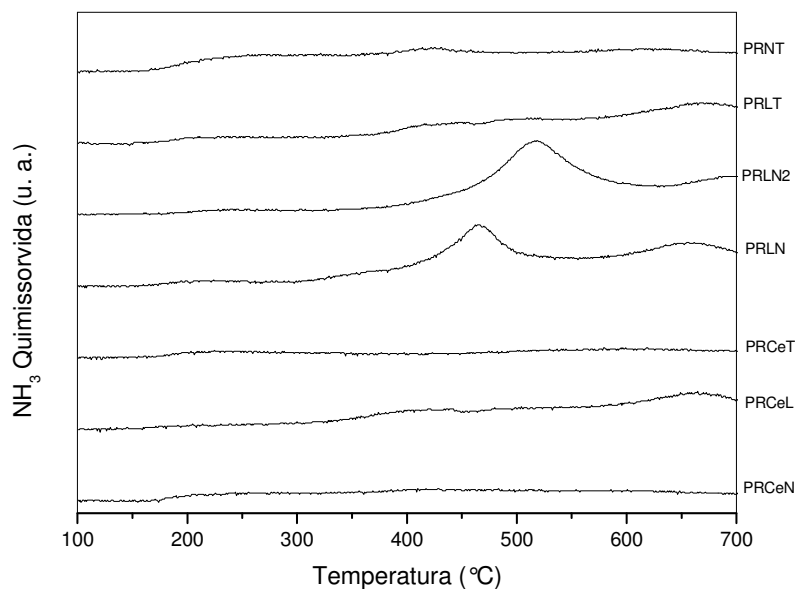


Figura 4.30 – Perfis de DTP-NH₃: Pd-Ru/M_xO_y-N_wO_z (M≠N=Ce, La, Nb, Ti).

A ordem decrescente de acidez dos catalisadores Pd-Ru segue a PRN > PRLN > PRLN2 > PRL > PRCeN > PRNT > PRLT > PRCeT > PRT > PRCeL > PRCe, diferindo da ordem estabelecida para os suportes que segue Nb₂O₅ > NT > La₂O₃ > CeL > LT > LN >

$CeO_2 > CeN > TiO_2 > CeT$. Este resultado permite concluir que os metais impregnados interagem de forma diferente com cada suporte produzindo alterações na acidez e força ácida da superfície. De modo geral, fica claro a partir dos perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores que a adição de Pd e Ru provocou o surgimento de novos sítios ácidos caracterizados pelo aumento da força ácida e representados pelo pico de desorção a alta temperatura.

Tabela 4.9 – Acidez por DTP – NH₃ dos catalisadores Pd-Ru.

Suporte	NH ₃ Quimissorvida (mmol/g)			Temperatura (°C)	
	Total	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2
PRN	0,320	0,183	0,137	248	409
PRCe	0,034	-	-	207	-
PRL	0,098	0,012	0,086	242	477
PRT	0,042	0,022	0,020	234	468
PRCeN	0,093	-	-	-	410
PRCeL	0,040	0,016	0,024	398	660
PRCeT	0,049	0,029	0,020	225	579
PRLN	0,142	0,009	0,133	224	464
PRLN2	0,128	0,008	0,120	228	516
PRLT	0,054	0,017	0,037	228	414
PRNT	0,059	0,030	0,029	244	414

5 – RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

5.1 – Primeira Etapa: Avaliação da Fase Ativa

5.1.1 – Suporte Nb_2O_5

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são apresentados os resultados do teste catalítico realizado com o Nb_2O_5 puro. O material apresentou baixa atividade à conversão de etanol sob as condições analisadas podendo-se observar uma rápida desativação do catalisador ao longo das duas primeiras horas de teste catalítico.

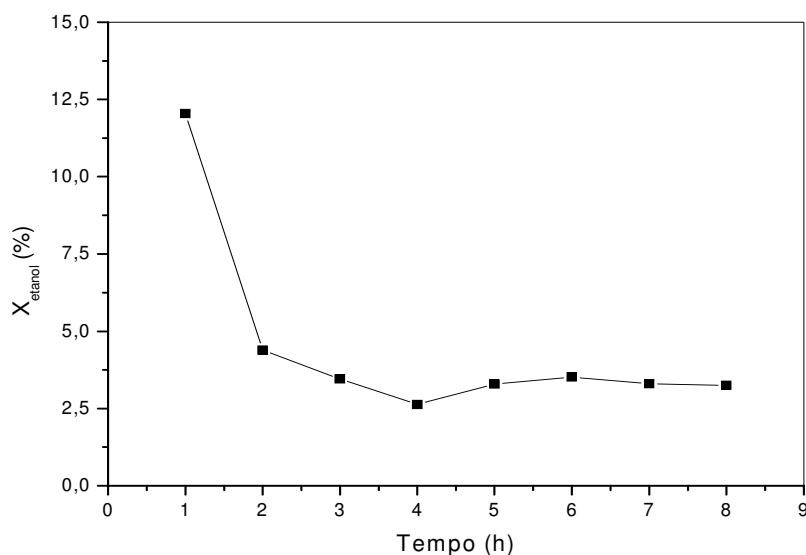


Figura 5.1 – Conversão de etanol sobre o suporte Nb_2O_5 .

Os resultados de seletividade a produtos indicam uma forte tendência do suporte à produção de eteno e éter etílico, produtos de reações de desidratação do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ e $2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$) destacando-se o aumento da seletividade a eteno, com a desativação do catalisador. Adicionalmente, observa-se um aumento da seletividade a etano, provavelmente via hidrogenação de parte do eteno formado ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$).

A produção de hidrogênio ocorre principalmente via reações de desidrogenação do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$). De menor importância podemos citar a reforma a

vapor ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$) e a decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$) devido ao baixo teor de CO_2 , CH_4 e CO presente. Possivelmente H_2 é produzido em maior quantidade via formação de coque a partir da decomposição do eteno ($C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$), o que justifica a rápida desativação do material.

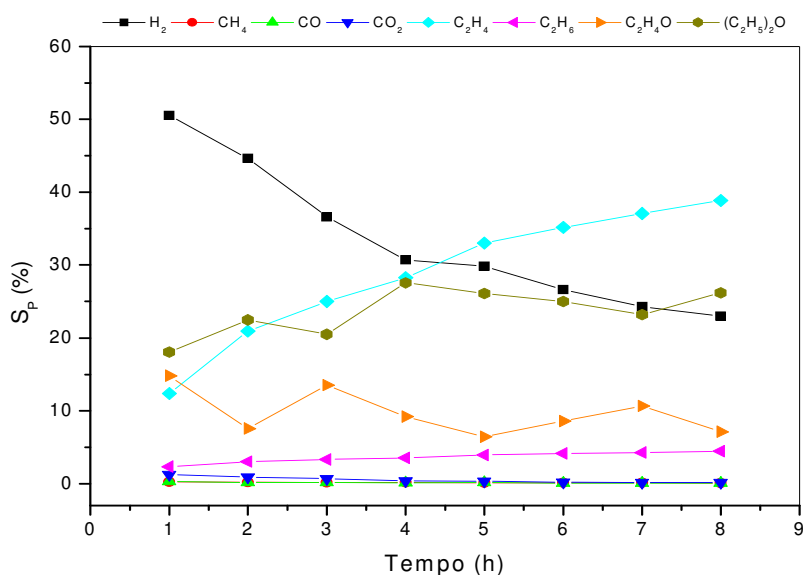


Figura 5.2 – Seletividade a produtos sobre o suporte Nb₂O₅.

5.1.2 – Catalisador CN

Os resultados do teste catalítico envolvendo o catalisador CN são apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4. O catalisador apresentou baixa atividade à conversão de etanol sob as condições de realização dos testes, com perda de atividade durante as duas primeiras horas de teste.

As curvas de seletividade a produtos indicam que a produção de hidrogênio ocorre principalmente via reação de desidrogenação do etanol com participação da reação de formação de coque a partir da decomposição do eteno. Durante o teste observa-se o aumento gradativo da seletividade a eteno associado à diminuição da seletividade a acetaldéido. A superfície cataliticamente ativa, possivelmente, passa por mudanças denotadas pelo aumento da seletividade para produtos característicos de reações de desidratação do etanol (eteno e éter etílico).

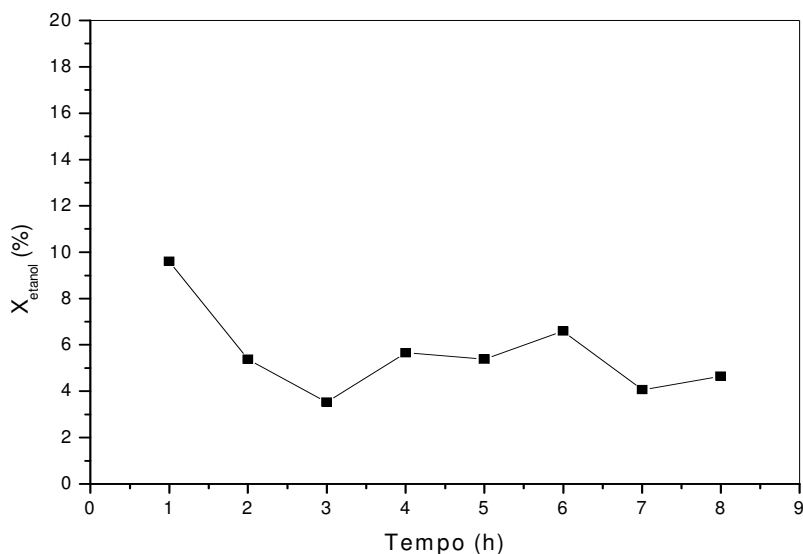


Figura 5.3 – Conversão de etanol sobre o catalisador CN.

A incorporação de cobre ao pentóxido de nióbio modificou o comportamento catalítico do suporte gerando um catalisador de menor atividade inicial, porém menos seletivo a produtos de desidratação (eteno e éter etílico) favorecendo a ocorrência da reação de desidrogenação do etanol. Este comportamento pode ser explicado pela menor acidez do catalisador CN em relação ao suporte puro conforme evidenciado nos testes de DTP-NH₃ e por sua menor área superficial.

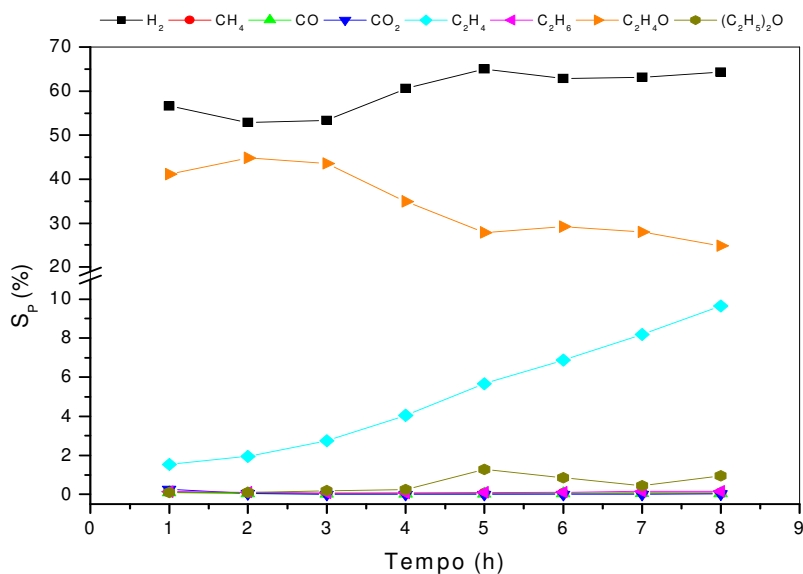


Figura 5.4 – Seletividade a produtos sobre o catalisador CN.

5.1.3 – Catalisador PCN

A conversão de etanol e a seletividade a produtos correspondentes ao teste catalítico com o catalisador PCN são representadas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

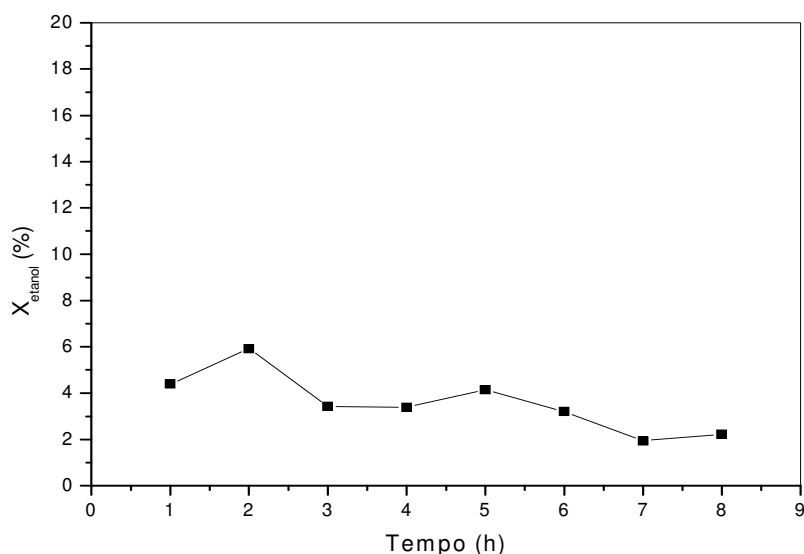


Figura 5.5 – Conversão de etanol sobre o catalisador PCN.

O catalisador bimetálico PCN apresentou baixa atividade à conversão de etanol em relação àquela observada para o catalisador CN e para o suporte puro.

A produção de hidrogênio ocorre preferencialmente via reação de desidrogenação do etanol com leve contribuição da reação de reforma a vapor do etanol e da reação de decomposição do etanol, o que é evidenciado pela alta seletividade a acetaldeído e pela sensível melhora na seletividade inicial de produtos C₁ (CH₄, CO e CO₂).

Um aumento gradativo da seletividade a eteno é observado deste o início do teste, porém menos acentuado que o verificado para o catalisador CN, e neste caso com menor incidência de éter etílico, indicando que a presença de Pd possa ter gerado sítios ainda mais seletivos a reações de produção de hidrogênio.

Associado ao aumento na seletividade a eteno observa-se a diminuição da seletividade a acetaldeído, no entanto sem que ocorra o mesmo efeito sobre a seletividade a hidrogênio, o que indica um aumento da produção deste último via reações de produção de coque na superfície catalítica.

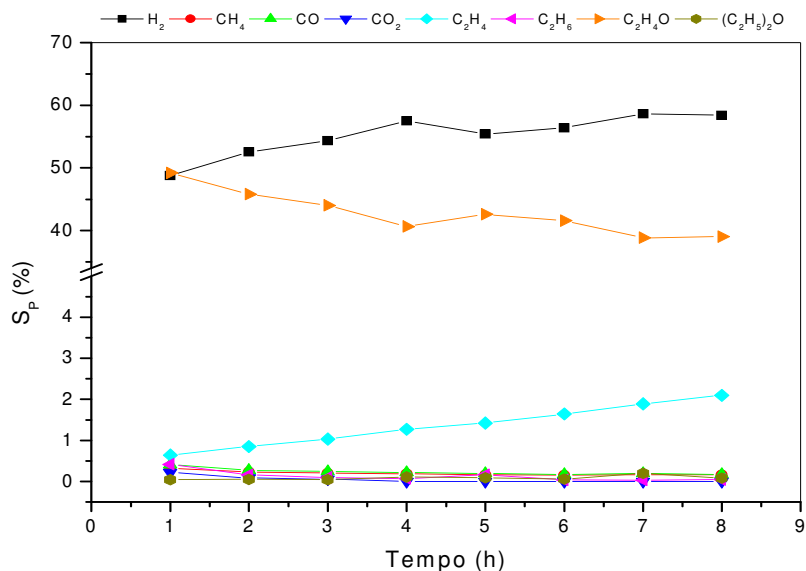


Figura 5.6 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PCN.

5.1.4 – Catalisador RCN

As Figuras 5.7 e 5.8 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos sobre o catalisador RCN.

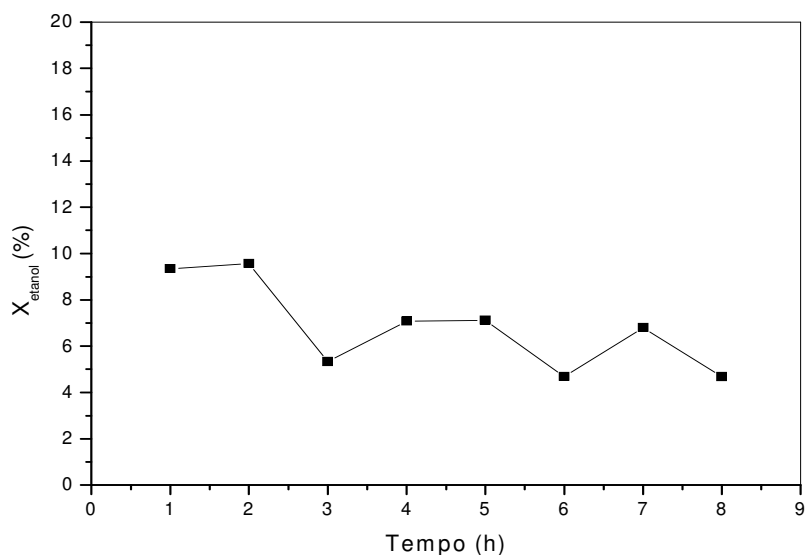


Figura 5.7 – Conversão de etanol sobre o catalisador RCN.

O catalisador apresentou baixa atividade à conversão de etanol associado a altas seletividades a hidrogênio e acetaldeído, indicando a ocorrência preferencial da reação de desidrogenação do etanol.

Ao longo do teste observa-se o aumento gradativo da seletividade a eteno indicando um aumento da participação da reação de desidratação seguida pela reação de formação de coque na produção de hidrogênio. Inicialmente, a seletividade a etano foi praticamente a metade da seletividade a eteno, indicando atividade do catalisador à reação de hidrogenação do eteno.

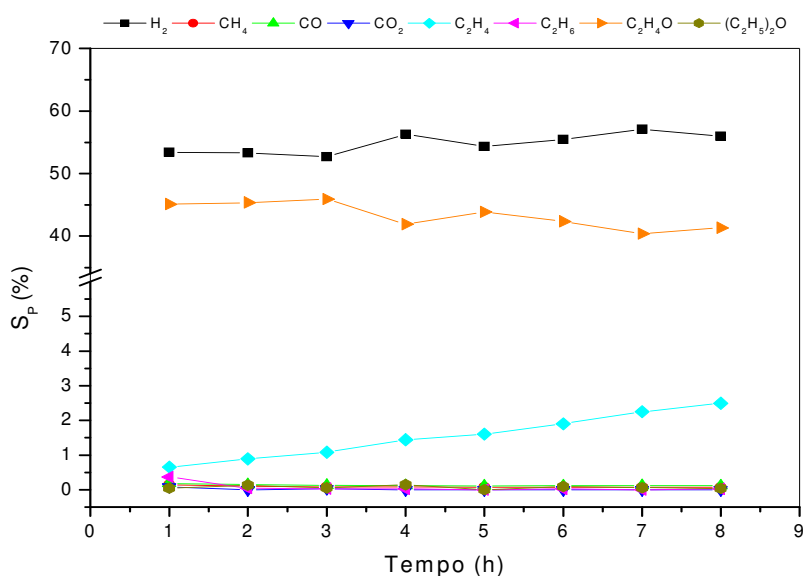


Figura 5.8 – Seletividade a produtos sobre o catalisador RCN.

5.1.5 – Catalisador PRCN

Os resultados de conversão do etanol e seletividade a produtos para o catalisador PRCN são apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

A partir da Figura 5.9 pode-se observar que o catalisador apresenta uma atividade inicial à conversão de etanol praticamente duas vezes maior que a verificada para os catalisadores apresentados até o momento. O catalisador apresentou perda de praticamente a metade de sua atividade inicial ao longo das oito horas de teste catalítico. Particularmente neste caso, merece destaque a baixa seletividade a eteno observada ao longo do teste além de seu lento aumento em relação ao observado para os outros catalisadores.

A produção de hidrogênio ocorre principalmente via desidrogenação do etanol com pequena participação das reações de decomposição, de reforma a vapor completa e incompleta do etanol ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$). A desativação do catalisador ocorre possivelmente pela deposição de coque em sua superfície.

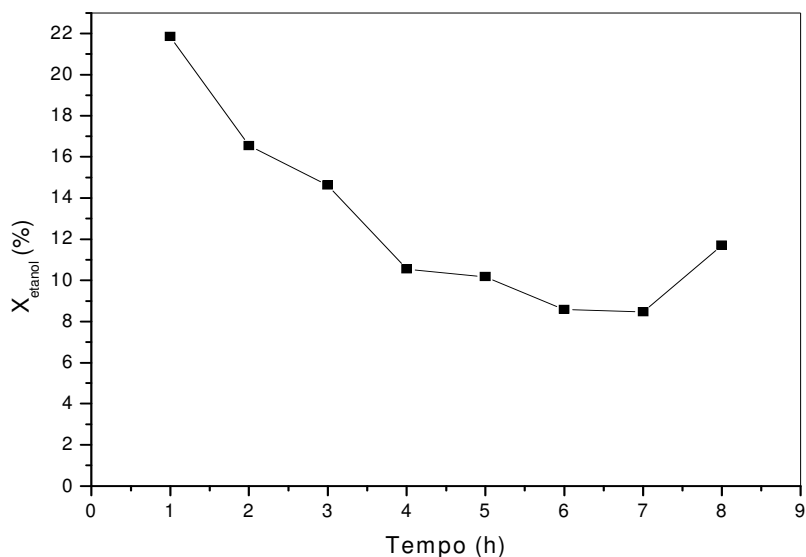


Figura 5.9 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCN.

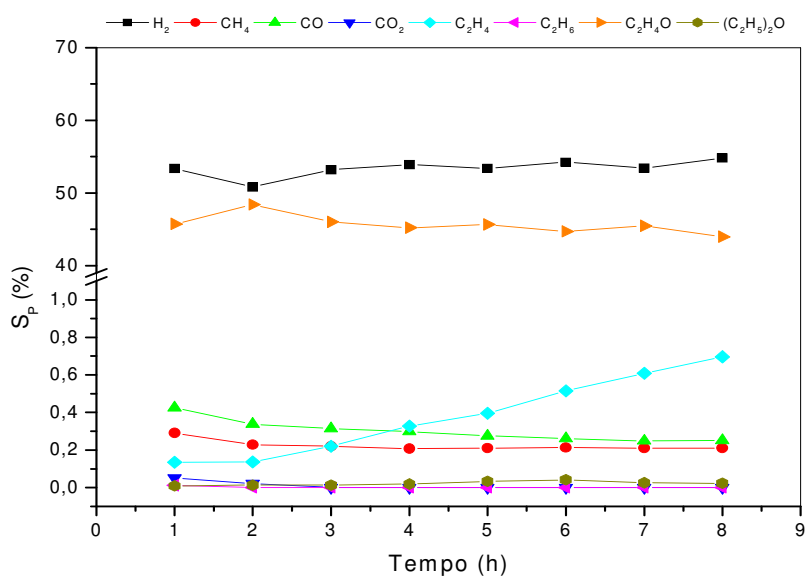


Figura 5.10 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCN.

5.1.6 – Catalisador PN

A conversão de etanol e a seletividade a produtos sobre o catalisador PN são representadas pelas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

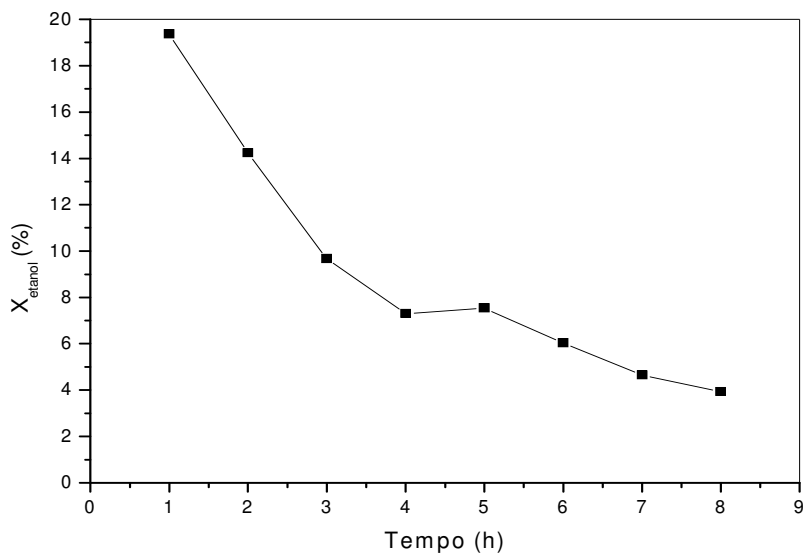


Figura 5.11 – Conversão de etanol sobre o catalisador PN.

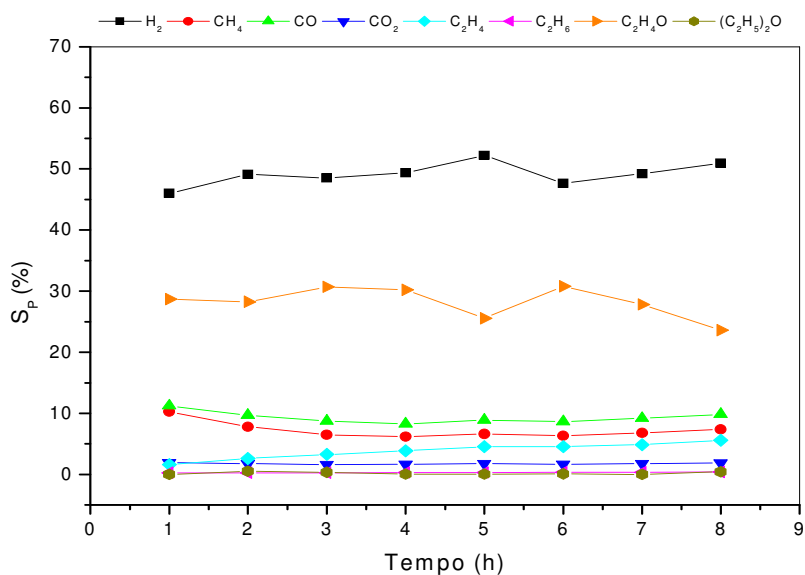


Figura 5.12 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PN.

O catalisador apresentou praticamente o dobro da atividade inicial observada para o pentóxido de nióbio puro, com uma diminuição gradativa ao longo do teste até cerca de 20% do valor inicial.

Como nos casos anteriores, a produção de hidrogênio ocorre sob forte influência da reação de desidrogenação do etanol, observando-se, porém, uma grande participação da reação de decomposição de etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$) além de um sensível aumento da participação da reação de reforma a vapor do etanol ou da reação de deslocamento gás d'água ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$).

A maior seletividade a CO em relação à CH_4 pode ser explicada pela reação entre vapor d'água e carbono na superfície do catalisador ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) ou pela reação reversa de deslocamento gás d'água ($CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$).

5.1.7 – Catalisador RN

A conversão de etanol sobre o catalisador RN é representada na Figura 5.13. A incorporação de Ru à superfície do pentóxido de nióbio conduziu a uma redução da atividade inicial. No entanto, produziu um material estável e menos suscetível à desativação.

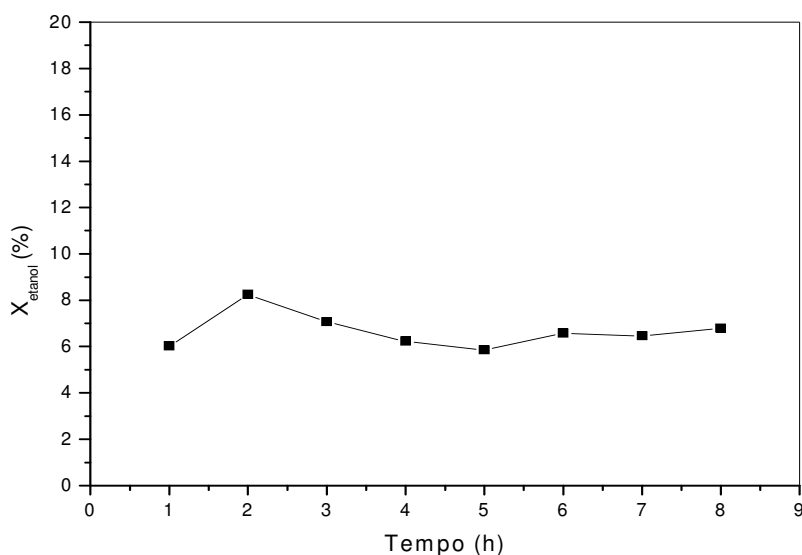


Figura 5.13 – Conversão de etanol sobre o catalisador RN.

A seletividade a produtos sobre o catalisador RN é apresentada na Figura 5.14. Considerando que o principal responsável pela desativação catalítica seja a deposição de

coque na superfície do catalisador, a estabilidade do catalisador RN pode ser resultado da promoção da reação de gaseificação de carbono ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$).

A produção de hidrogênio ocorre preferencialmente via reação de desidrogenação do etanol com participação das reações de decomposição do eteno e de gaseificação de carbono e/ou reforma incompleta do etanol.

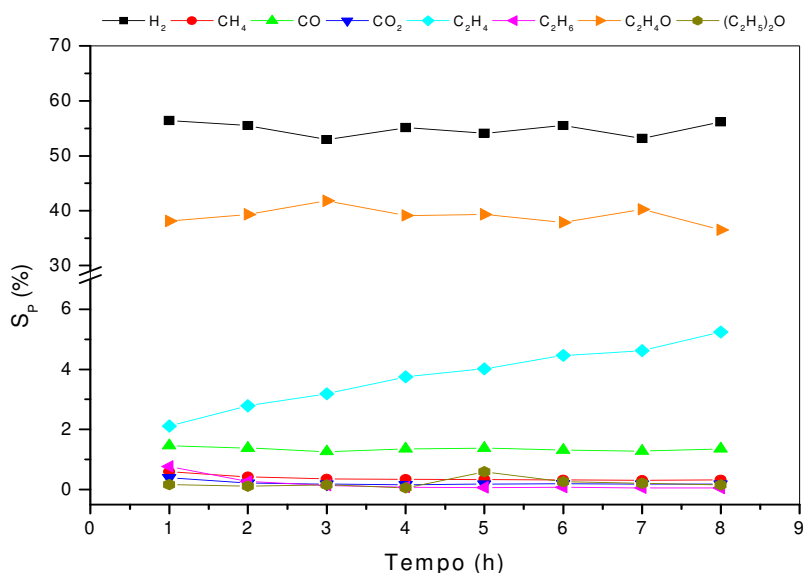


Figura 5.14 – Seletividade a produtos sobre o catalisador RN.

5.1.8 – Catalisador PRN

Os resultados do teste catalítico envolvendo o catalisador PRN são apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16.

O catalisador apresentou boa atividade catalítica em relação ao suporte puro, com pequena desativação inicial e tendência à estabilidade indicando que a combinação de Pd e Ru favorece o processo.

As seletividades a CH₄, CO, CO₂ e C₂H₄O permaneceram praticamente constantes ao longo do teste observando-se um leve aumento das seletividades a eteno e éter etílico, produtos de reações de desidratação.

Os resultados da Figura 5.16 indicam que hidrogênio é produzido preferencialmente via desidrogenação do etanol, com razoável participação da reação de decomposição do etanol além das reações de reforma a vapor e de gaseificação de coque gerado a partir da decomposição de eteno.

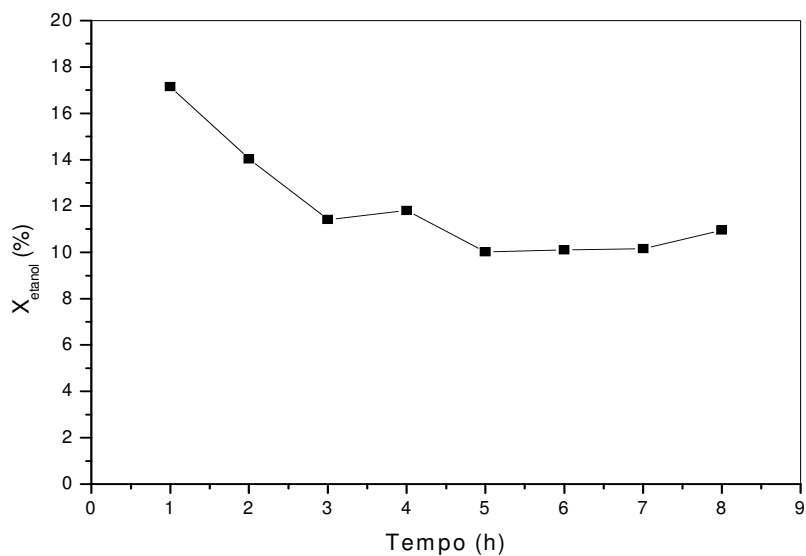


Figura 5.15 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRN.

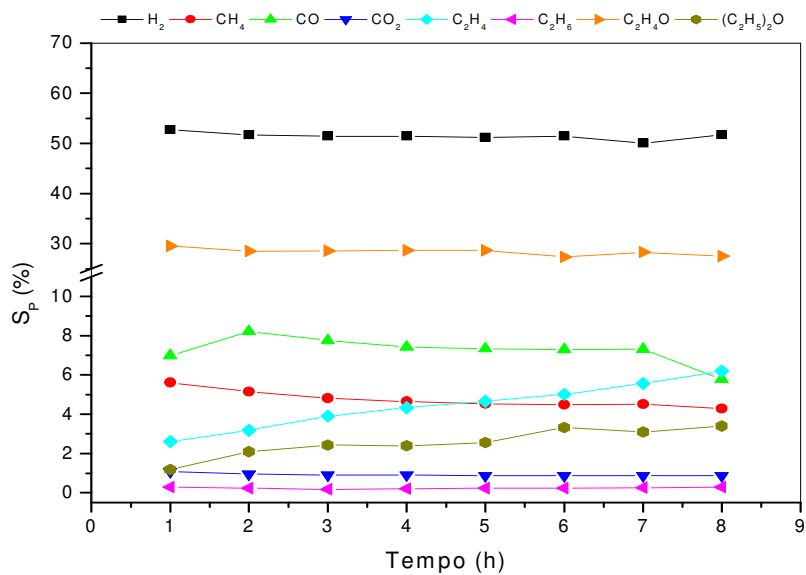


Figura 5.16 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRN.

5.1.9 – Discussão Comparativa dos Resultados

5.1.9.1 – Catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅

Os resultados dos testes catalíticos do suporte (Nb₂O₅) e dos catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅ correspondentes ao comportamento médio dos materiais durante o período de realização dos testes catalíticos são apresentados nas Figuras 5.17 a 5.20.

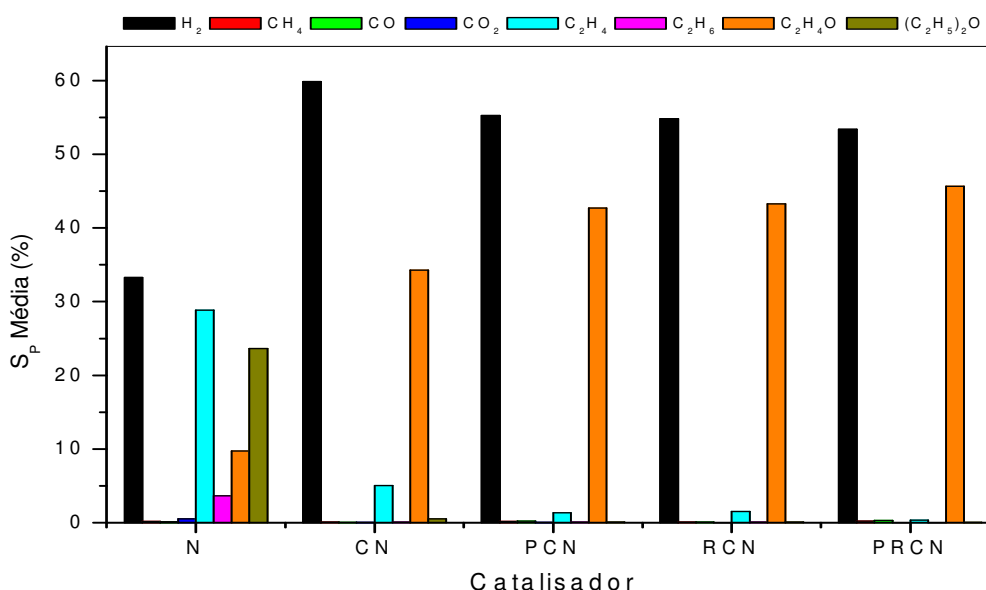


Figura 5.17 – Seletividade média a produto sobre catalisadores a base de Cu/Nb₂O₅.

O maior rendimento em reforma foi obtido com o emprego do suporte puro (Nb₂O₅), porém, os resultados evidenciam uma grande desativação do material para esta reação, verificada pela significativa diminuição da seletividade a H₂ e aos produtos C₁, acompanhada do aumento gradativo da seletividade a produtos de reações de desidratação do etanol conforme observado nas curvas representativas das seletividades a eteno e a éter etílico na Figura 5.2. Este comportamento pode estar associado à acidez relativa do Nb₂O₅ verificada nos testes de TPD-NH₃, uma vez que BREEN *et al.* (2002) atribuíram a formação de eteno via reação de desidratação do etanol, a baixa temperatura, ao caráter ácido da alumina utilizada como suporte dos catalisadores.

A incorporação de Cu modificou drasticamente o desempenho do suporte no teste catalítico, melhorando sua atividade inicial para a reação de desidrogenação do etanol em detrimento das reações de desidratação. No entanto, durante o teste, foi observado

um aumento gradativo da atividade catalítica às reações de desidratação, verificado principalmente pela variação da seletividade a eteno (Figura 5.4). Segundo FRUSTERI *et al.* (2004a) um provável aumento da acidez relativa da superfície catalítica, provocado dentre outros fatores, pelo recobrimento de sítios básicos por coque, pode justificar o aumento da atividade para as reações de desidratação.

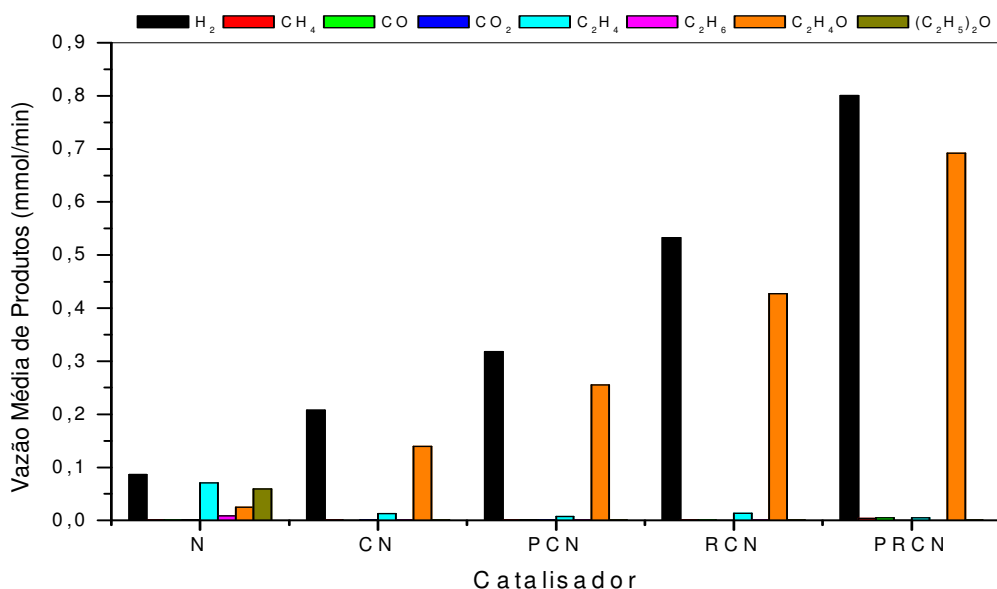


Figura 5.18 – Vazão média de produtos sobre catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅.

Os catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅ contendo Pd e/ou Ru apresentaram desempenhos semelhantes com altas seletividades a H₂ e C₂H₄O gerados pela reação de desidrogenação do etanol, conforme se pode observar na Figura 5.18. A formação de CH₄ e CO sobre estes catalisadores, apesar de baixa, pode ter ocorrido via reações de decomposição do etanol e/ou de parte do acetaldeído (C₂H₄O → CH₄ + CO), com participação destacada da reação de decomposição formando coque e monóxido de carbono, o que justifica além da perda de atividade, a maior seletividade a CO nestes testes. Dióxido de carbono pode ter se formado via reação de reforma a vapor do etanol e/ou como consequência das reações de deslocamento gás d'água (CO + H₂O → H₂ + CO₂) e de Boudouard (2CO → CO₂ + C). A adição de Pd ao catalisador CN conduziu a um aumento de produtos C₁ (CH₄, CO e CO₂), de 2 e 4 vezes maior que o verificado para os catalisadores RCN e CN, respectivamente, além de ter provocado a diminuição da atividade para a reação de desidratação do etanol. Por sua vez, a adição de Ru, embora tenha provocado um efeito mais moderado sobre a reação de desidratação, conferiu ao catalisador CN maior atividade à conversão de etanol via reação de desidrogenação.

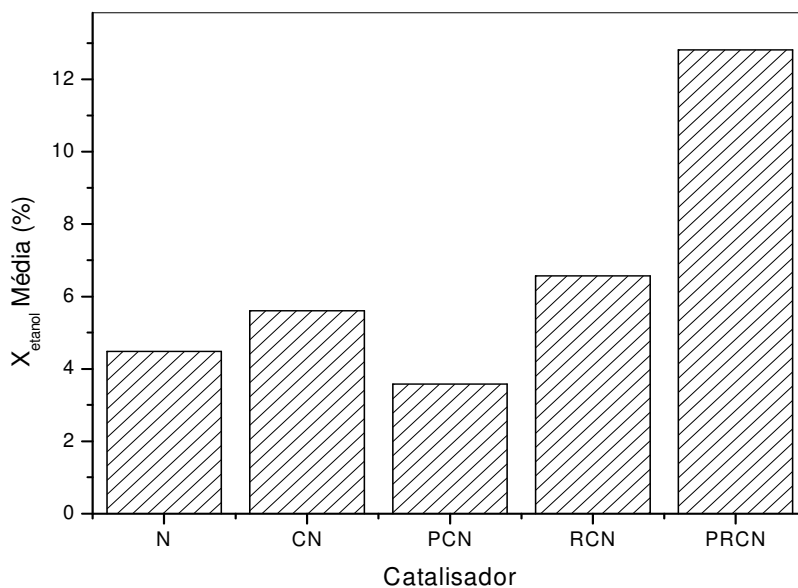


Figura 5.19 – Conversão média de etanol sobre catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅.

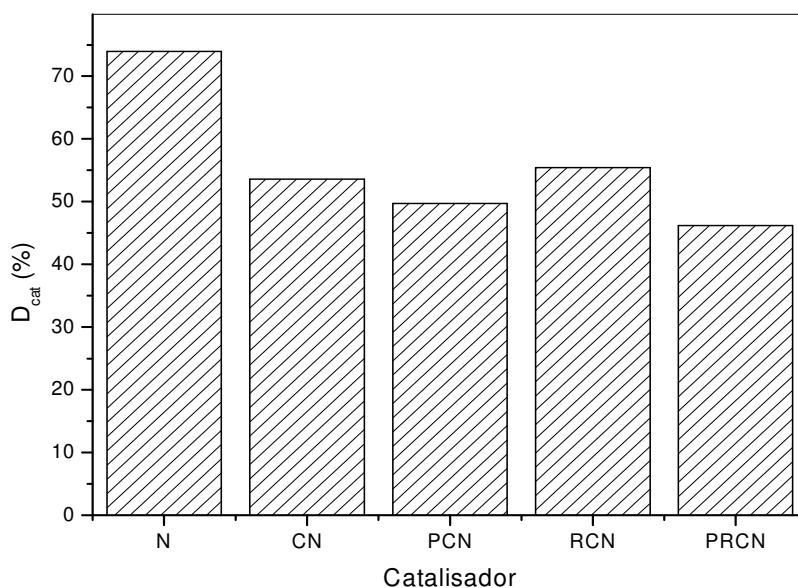


Figura 5.20 – Desativação dos catalisadores à base de Cu/Nb₂O₅.

O efeito combinado do Pd e do Ru conferiu ao catalisador CN as propriedades verificadas separadamente, produzindo a soma dos efeitos individuais sobre o desempenho do catalisador. O catalisador PRCN, além de uma maior resistência à

desativação (Figura 5.20), demonstrou a maior seletividade à formação de produtos C_1 via reação de decomposição do etanol sem causar alterações significativas na atividade à reação de desidrogenação do etanol. Todos os catalisadores promovidos com Pd e/ou Ru apresentaram teores de CO superiores aos verificados para CH_4 , o que pode ser justificado via reações de decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow 3H_2 + CO + C$) e reforma incompleta do etanol (SUN *et al.*, 2004 e SONG *et al.*, 2007).

A diminuição de atividade à conversão de etanol após 8 h de reação em todos os casos deve-se provavelmente à formação de coque na superfície do catalisador. Independente da quantidade de carbono, a formação de coque em catalisadores de cobalto suportado em Al_2O_3 , SiO_2 e MgO foi considerada a causa principal da diminuição da atividade catalítica por BATISTA *et al.* (2003).

De modo geral, os resultados obtidos para catalisadores à base de cobre concordam com aqueles observados por BENITO *et al.* (2005), que verificaram que o cobre favorece a desidratação do etanol levando à produção de eteno, o qual é facilmente decomposto a carbono e é depositado sobre a fase ativa envenenando o catalisador e causando sua desativação.

A promoção do catalisador CN com Pd e Ru melhorou significativamente o desempenho do sistema para produção de hidrogênio, provocando o aumento da conversão de etanol e diminuição da desativação, além de tornar o catalisador mais seletivo à reação de desidrogenação em detrimento às reações de desidratação. Esse comportamento do catalisador PRCN e a necessidade de melhor compreender os resultados levou à síntese dos catalisadores PN, RN e PRN.

5.1.9.2 – Catalisadores de Pd e/ou Ru/ Nb_2O_5

As Figuras 5.21 e 5.22 permitem comparar resultados de seletividade e vazão média, respectivamente, obtidos para catalisadores à base de Pd e/ou Ru com resultados obtidos para o suporte puro e para o catalisador de referência CN. A conversão média de etanol e a desativação dos catalisadores são apresentadas nas Figuras 5.23 e 5.24. O valor negativo da desativação do catalisador RN ocorre devido à conversão ligeiramente maior no tempo igual a 8 h em relação à conversão no tempo igual a 1 h. Ao se comparar com a Figura 5.13, nota-se que em média a atividade do catalisador RN permanece constante durante as 8 h de avaliação.

A impregnação de Pd no suporte Nb_2O_5 modifica drasticamente seu desempenho promovendo a atividade para a conversão de etanol e gerando um catalisador mais seletivo às reações de desidrogenação e de decomposição do etanol. A produção de H_2 também foi favorecida pelo aumento da seletividade a CO_2 , produto da reação de reforma

a vapor do etanol. No entanto, o catalisador PN apresentou desativação da ordem de 80% durante o teste catalítico, provavelmente gerada via deposição de coque, indicando a promoção de reações como a decomposição do etanol e a decomposição de eteno. Vale salientar que FRUSTERI *et al.* (2004a) observaram uma significativa desativação inicial para o catalisador 3% Pd/MgO a 650 °C nas cinco primeiras horas de reação, a qual foi atribuída à sinterização levando ao aumento médio das partículas do metal no catalisador. Deste modo, embora o catalisador PN tenha sido utilizado a temperatura mais baixa (300 °C) não se pode afirmar que não tenha ocorrido a sinterização de Pd no catalisador, uma vez que não foram realizadas análises que permitam esta conclusão.

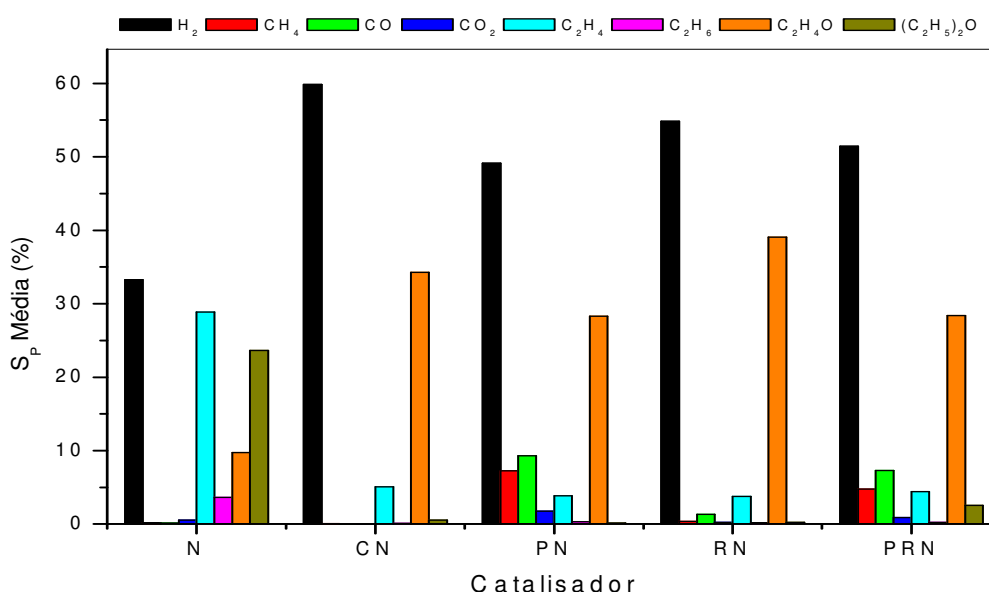


Figura 5.21 – Seletividade média a produtos sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb₂O₅.

Comparado ao desempenho do catalisador PN, o catalisador RN apresentou menor conversão de etanol, porém com maior resistência à desativação possivelmente pelo favorecimento à reação entre coque e vapor d’água ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) aliada a uma menor seletividade à decomposição do eteno, diminuindo assim a quantidade de coque na superfície catalítica. O catalisador promoveu a reação de desidrogenação do etanol em detrimento das reações de desidratação e decomposição conferindo maior estabilidade ao sistema. A ocorrência da reação de reforma a vapor do etanol não foi observada, o que concorda com os resultados obtidos por AUPRÊTRE *et al.* (2002) que concluíram que Ru mostrou-se praticamente inativo à reação de reforma, porém ativo para a reação de desidratação do etanol formando eteno em testes a 700 °C.

A ordem de atividade dos metais Pd e Ru na reação de reforma concorda com os resultados obtidos por LIGURAS *et al.* (2003) com catalisadores 1% Pd e 1% Ru suportados em γ -Al₂O₃ em testes realizados entre 600 e 800 °C, com Pd apresentando maior atividade que Ru.

A mistura entre Pd e Ru no catalisador PRN conferiu ao sistema propriedades correspondentes à soma dos efeitos individuais observados para estes metais nos catalisadores PN e RN. Em geral, pode-se dizer que o catalisador apresentou atividade à conversão de etanol e seletividade a produtos C₁ (CH₄, CO e CO₂) comparável àquela verificada para o catalisador PN, no entanto, aliada à maior resistência à desativação observada para o catalisador RN.

A alta acidez (DTP) do catalisador PRN com pico de dessorção de NH₃ a alta temperatura, pode indicar a formação de novos sítios ativos, provavelmente, diferentes dos observados quando os metais Pd e Ru são utilizados separadamente, com estes sítios sendo responsáveis entre outras coisas, pela seletividade a reações de desidratação formando eteno e principalmente éter etílico.

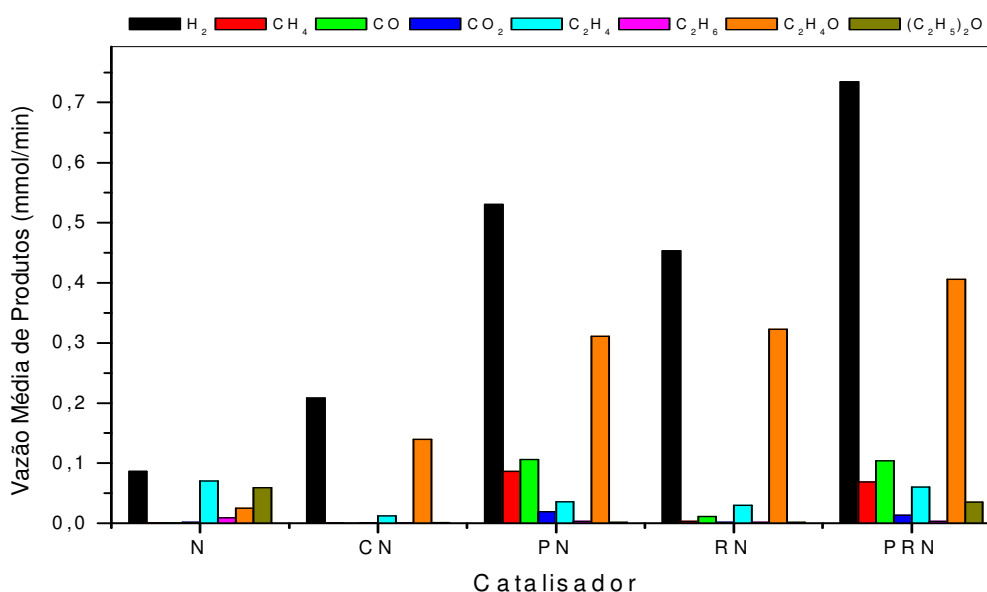


Figura 5.22 – Vazão média de produtos sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb₂O₅.

Em relação ao catalisador de referência (CN) os catalisadores PN e PRN mostraram-se mais adequados à produção de hidrogênio e, portanto, aos propósitos do trabalho. Com desempenho significativamente superior em termos de atividade, o catalisador PRN ainda apresentou seletividade a C₁ compatível aos resultados obtidos

com o catalisador PN, que embora apresente a melhor distribuição a produtos também apresentou a maior desativação.

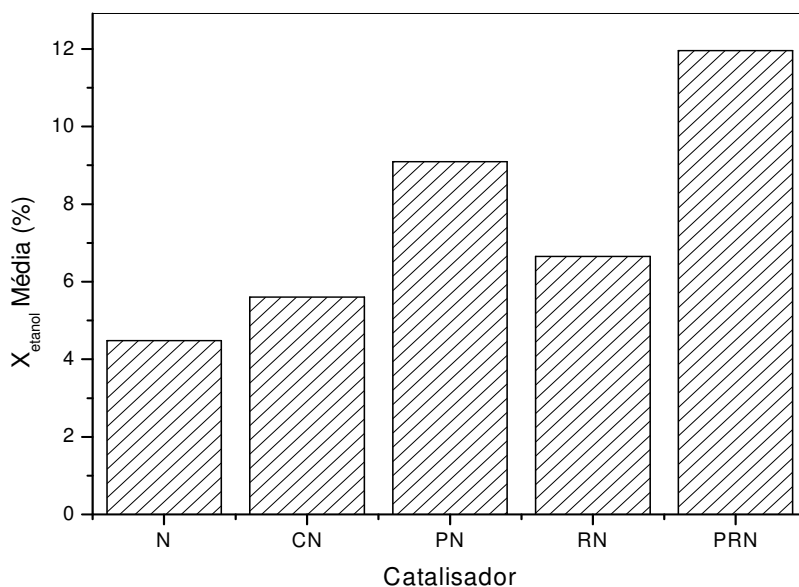


Figura 5.23 – Conversão média de etanol sobre catalisadores Pd e/ou Ru/Nb₂O₅.

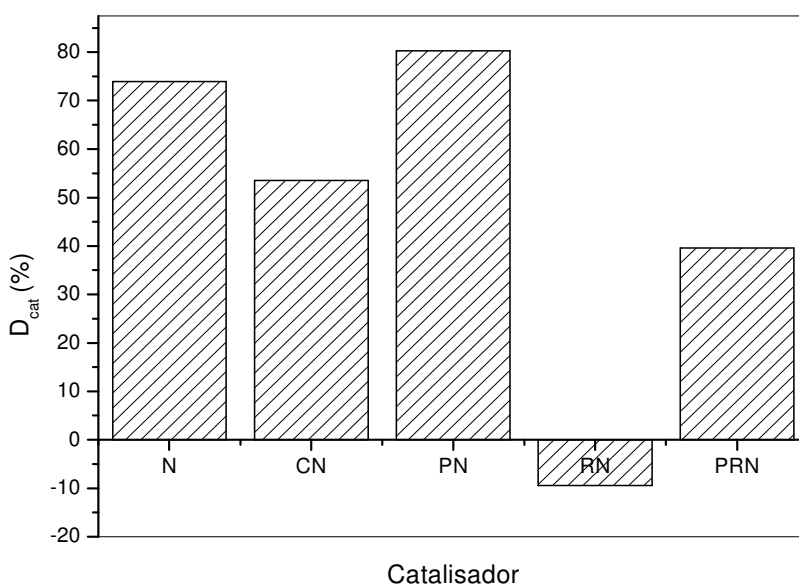


Figura 5.24 – Desativação dos catalisadores Pd e/ou Ru/Nb₂O₅.

Em função dos resultados obtidos com o catalisador PRN, que se destacou dentre os demais por sua boa atividade na conversão de etanol associada aos bons resultados de resistência a desativação e de seletividade a produtos C_1 (CH_4 , CO e principalmente, CO_2) a fase ativa 0,5% Pd-0,5% Ru foi considerada a mais adequada para continuidade do trabalho, de modo que nas etapas seguintes, todos os catalisadores são compostos por Pd-Ru em teores mássicos nominais iguais a 0,5%.

5.2 – Segunda etapa: Avaliação dos Suportes Puros

5.2.1 – Suporte CeO_2

Nas Figuras 5.25 e 5.26 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste realizado com o suporte puro CeO_2 . O óxido de cério apresentou baixa atividade inicial associada a acentuada desativação ocorrida durante as quatro primeiras horas de teste catalítico.

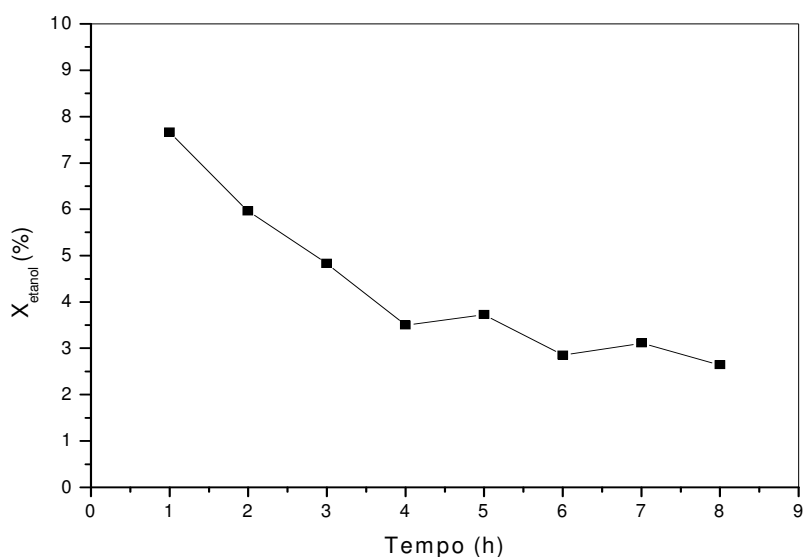


Figura 5.25 – Conversão de etanol sobre o suporte CeO_2 .

A seletividade a hidrogênio manteve-se sempre acima de 80% sendo que após a terceira hora de reação as seletividades a acetaldeído e éter etílico praticamente zeraram. Ao longo de todo o teste tem-se a formação de CO_2 , produto das reações de reforma a vapor do etanol, de deslocamento gás d'água e de Boudouard. Desde o início do teste, não foram observados os produtos, acetaldeído, CO e CO_2 em quantidades que

justifiquem a alta seletividade a hidrogênio, o que indica que as reações de desidratação do etanol seguida pela decomposição do eteno e outras reações de formação de coque, como a decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow C + CO + 3H_2$), são as principais envolvidas em sua produção. Ao que tudo indica, a velocidade da reação de decomposição do eteno seria tão alta sobre este material a ponto de consumi-lo instantaneamente gerando hidrogênio gasoso e carbono sólido em sua superfície, o que pode justificar a baixa concentração de eteno, a alta concentração de hidrogênio e a rápida desativação do material pela deposição de coque em sua superfície.

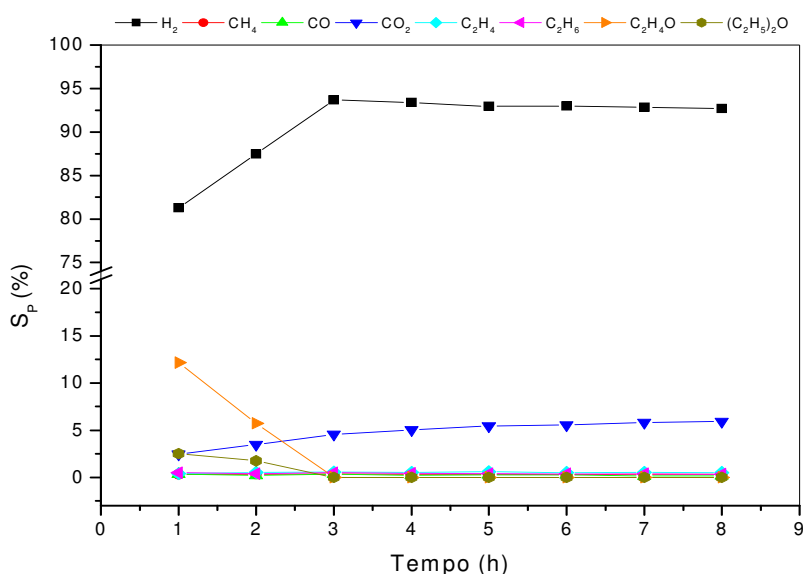


Figura 5.26 – Seletividade a produtos sobre o suporte CeO₂.

5.2.2 – Catalisador PRCe

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos para o catalisador PRCe são apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28.

A impregnação de Pd e Ru ao óxido de cério modificaram drasticamente seu comportamento catalítico. A conversão inicial de etanol foi cerca de quatro vezes maior que a observada para o suporte puro. Adicionalmente observa-se a partir da Figura 5.28, modificações significativas na seletividade a produtos, com hidrogênio sendo produzido preferencialmente via reações de decomposição do etanol, desidrogenação do etanol e reforma a vapor em menor grau. A seletividade a eteno sobre o catalisador, assim como

no suporte puro, manteve-se sempre muito baixa indicando que este material é rapidamente decomposto formando coque e H₂.

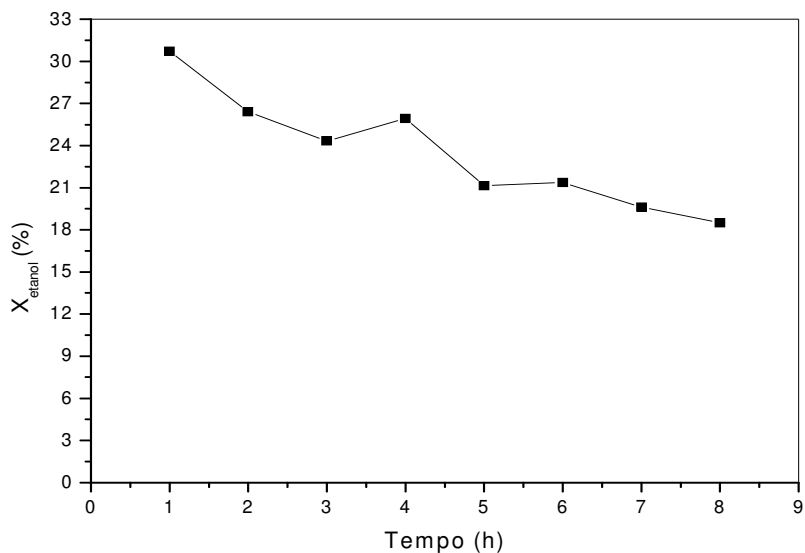


Figura 5.27 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCe.

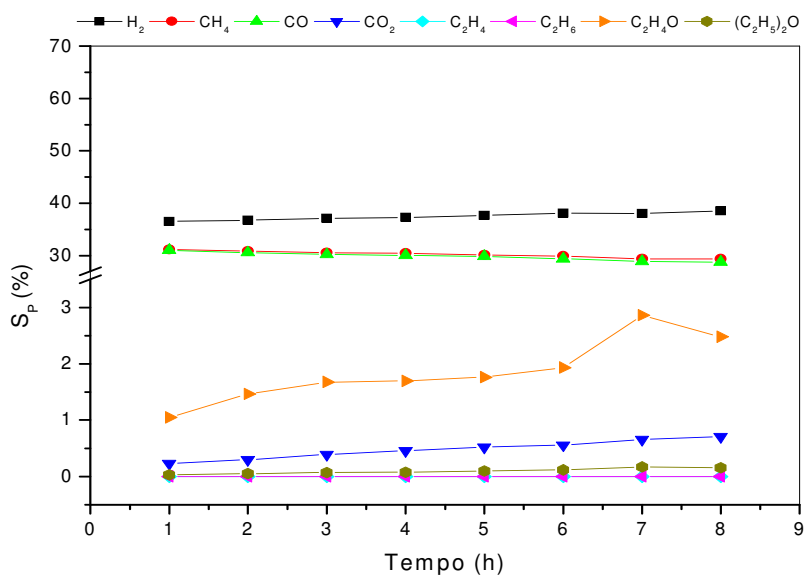


Figura 5.28 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCe.

5.2.3 – Suporte La_2O_3

Na Figuras 5.29 e 5.30 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos do teste catalítico realizado com o óxido de lantânio puro.

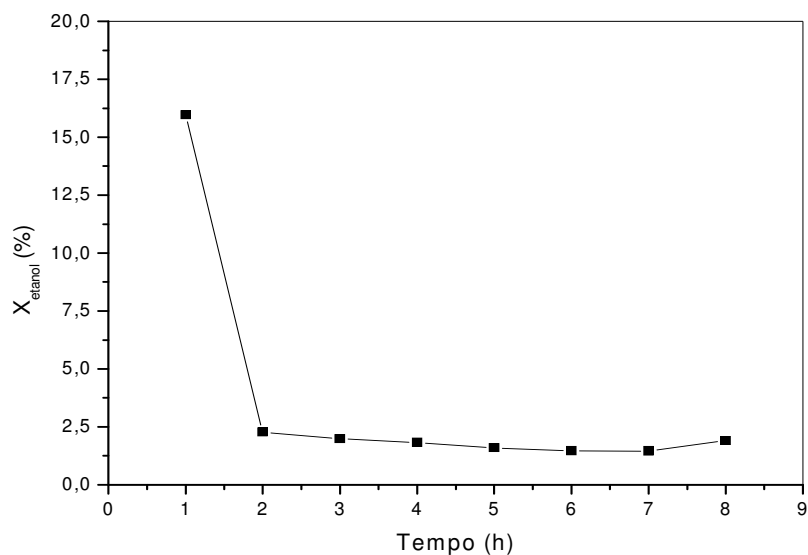


Figura 5.29 – Conversão de etanol sobre o suporte La_2O_3 .

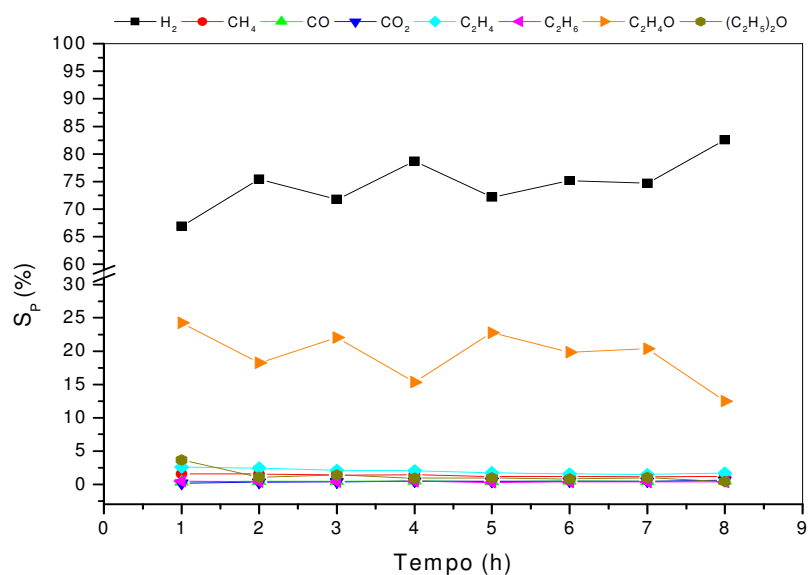


Figura 5.30 – Seletividade a produtos sobre o suporte La_2O_3 .

O óxido de lantânio apresentou atividade razoável na primeira hora de reação, no entanto, desativou-se quase que totalmente na hora seguinte.

A partir dos resultados de seletividade pode-se concluir que a produção de hidrogênio ocorre praticamente a partir da desidrogenação do etanol e da decomposição do eteno. Sobre este material, assim como sobre o óxido de cério a velocidade de consumo do eteno via reação de desidrogenação seria muito maior que a velocidade de sua formação via desidratação do etanol a eteno, justificando assim, a alta seletividade a hidrogênio e a alta desativação inicial à conversão de etanol.

A seletividade a CO, praticamente três vezes menor que a verificada para CH₄, indica a possibilidade de ocorrência da reação de metanação ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) e/ou craqueamento de parte do eteno formado ($\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$).

5.2.4 – Catalisador PRL

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos do teste com catalisador PRL são apresentados nas Figuras 5.31 e 5.32, respectivamente.

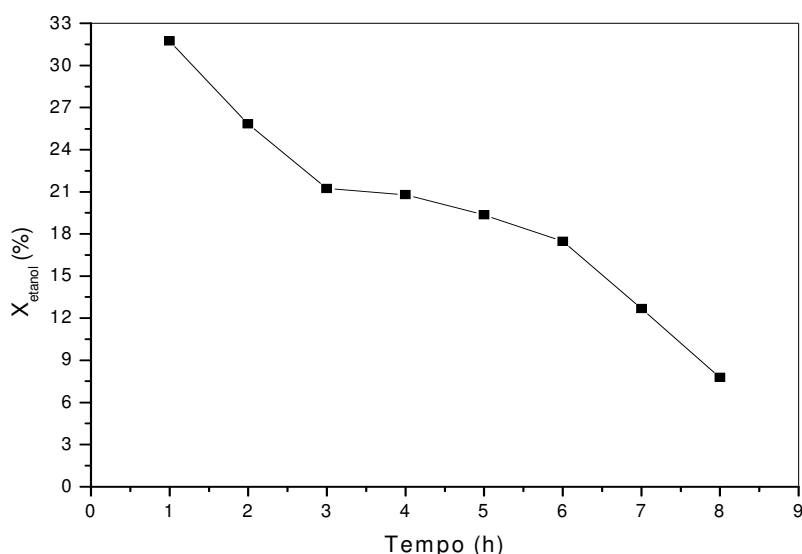


Figura 5.31 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRL.

O catalisador PRL apresentou boa atividade inicial seguida por intensa desativação ao longo do teste catalítico. Os resultados de seletividade a produtos indicam que hidrogênio foi produzido possivelmente por um conjunto de reações como: desidrogenação; decomposições ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C} + \text{CO} + 3\text{H}_2$)

e reforma incompleta do etanol ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$). A menor seletividade a CO em relação a CH_4 indica a possível ocorrência das reações de metanação, de craqueamento do eteno, de deslocamento gás d'água e de Boudouard ($2CO \rightarrow CO_2 + C$).

A superfície catalítica é modificada ao longo do teste, o que pode ser verificado pelo aumento da seletividade a acetaldeído simultaneamente à diminuição da seletividade a CO e CH_4 . O catalisador vai perdendo a capacidade de quebrar a ligação C-C.

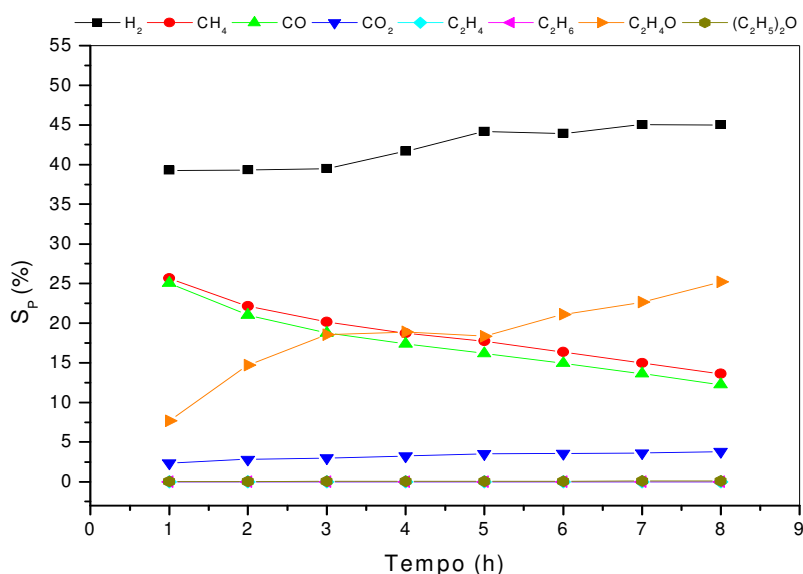


Figura 5.32 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRL.

5.2.5 – Suporte TiO₂

As Figuras 5.33 e 5.34 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos do teste catalítico empregando o suporte puro TiO₂. O TiO₂ apresentou baixa atividade à conversão de etanol, a qual é reduzida à metade ao longo do teste catalítico.

A alta seletividade a hidrogênio indica sua produção principalmente via reações de desidrogenação do etanol e decomposição de eteno. Ao longo do teste foi observado o aumento contínuo da seletividade a eteno enquanto a seletividade a éter etílico, após um aumento inicial, diminui e se mantém estável a partir da sexta hora de reação. A seletividade a CO manteve-se sempre abaixo da observada para CH_4 indicando uma possível produção deste último a partir das reações de metanação e/ou craqueamento do

etano. A seletividade a CO₂ diminui com o tempo de reação enquanto que a seletividade a CO e CH₄ mantêm-se praticamente constante.

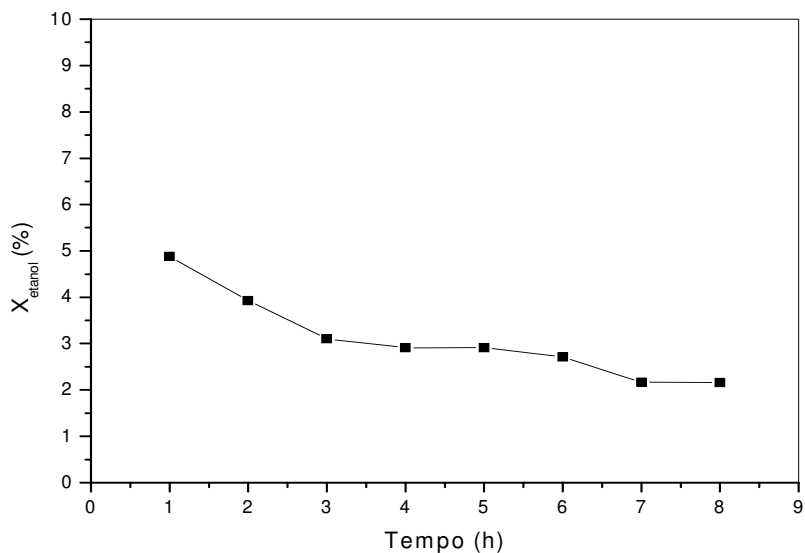


Figura 5.33 – Conversão de etanol sobre o suporte TiO₂.

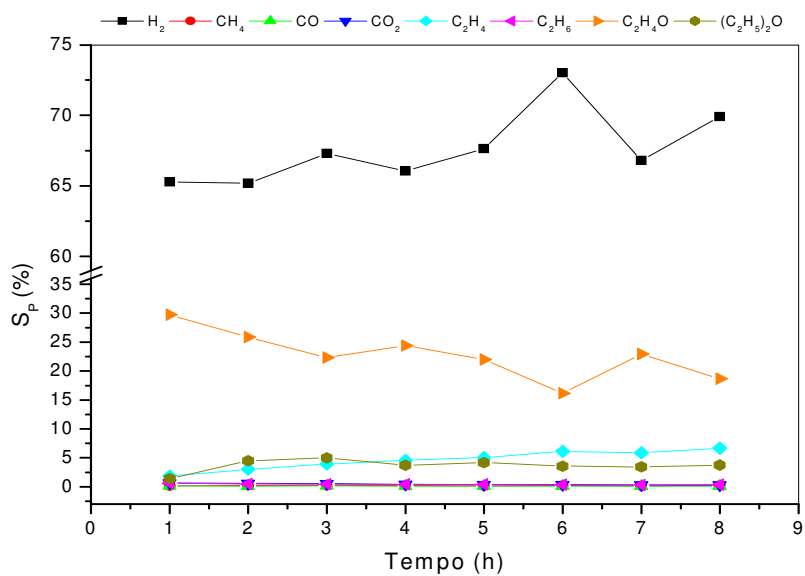


Figura 5.34 – Seletividade a produtos sobre o suporte TiO₂.

5.2.6 – Catalisador PRT

A conversão média de etanol e a seletividade a produtos para o teste catalítico envolvendo o catalisador PRT são apresentadas nas Figuras 5.35 e 5.36, respectivamente.

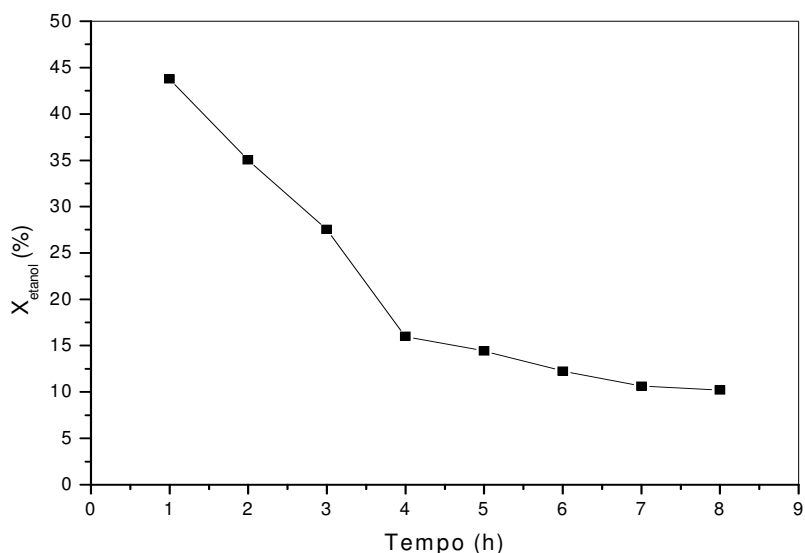


Figura 5.35 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRT.

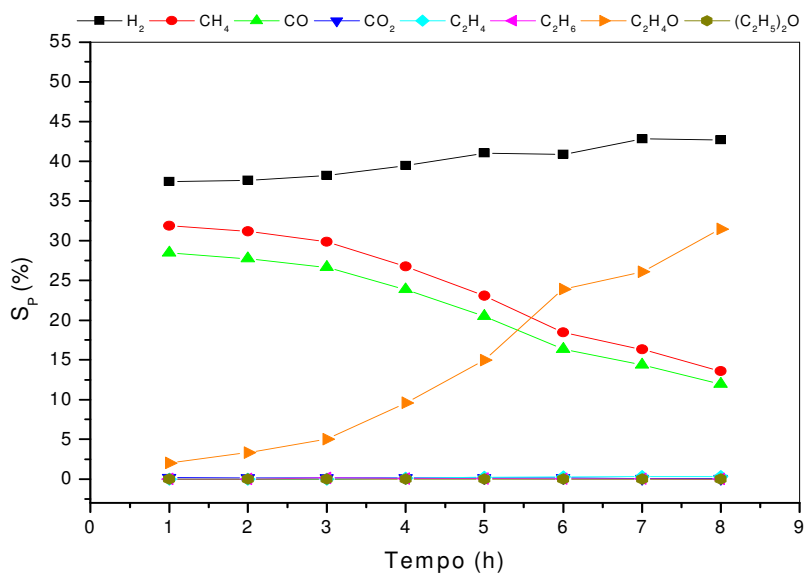


Figura 5.36 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRT.

O catalisador apresentou boa atividade inicial à conversão de etanol, em torno de nove vezes maior que a observada para o suporte puro.

A adição de Pd e Ru ao suporte promoveu a atividade à conversão de etanol modificando significativamente a seletividade a produtos. A produção de hidrogênio sobre o catalisador ocorre via reações de decomposição de etanol, desidrogenação e em menor grau por reforma a vapor do etanol. Inicialmente não foram observados eteno, etano e éter etílico, porém com o decorrer do teste foram produzidas pequenas frações de eteno e etano. A seletividade a metano sempre maior que a verificada para o monóxido de carbono decorre provavelmente das reações de metanação e de craqueamento de parte do eteno.

A desativação do catalisador ocorre possivelmente pela decomposição de eteno formado a partir da desidratação do etanol, de modo que a velocidade da primeira reação é muito maior que a da segunda sobre este catalisador.

5.2.7 – Discussão Comparativa: Pd-Ru/ M_xO_y ($M = Nb; Ce; La; e Ti$)

Os resultados de seletividade média a produto, vazão média dos produtos, conversão média de etanol e desativação catalítica são apresentados nas Figuras 5.37 a 5.40, respectivamente para catalisadores Pd-Ru suportados em Nb_2O_5 , CeO_2 , La_2O_3 e TiO_2 .

Os resultados dos óxidos puros revelam o importante papel do suporte no desempenho catalítico. As principais diferenças observadas no desempenho dos suportes foram quanto à seletividade, uma vez que todos apresentaram baixa atividade, com conversão média de etanol abaixo de 5% para o período avaliado. O pentóxido de nióbio e o óxido de cério apresentaram desativação em torno de 70% enquanto para o La_2O_3 foi de aproximadamente 90% e para o TiO_2 foi inferior a 60%.

Pentóxido de nióbio favoreceu as reações de desidratação e em menor grau a reação de desidrogenação do etanol, com H_2 sendo produzido possivelmente pela decomposição de parte do eteno gerado.

O emprego de CeO_2 , muito comum na literatura como promotor da reação de reforma a vapor do etanol devido à sua propriedade de aumentar a mobilidade de grupos OH na superfície do catalisador, propensão à não estequiometria e capacidade de armazenamento de oxigênio além de excelente resistência térmica e mecânica (AUPRÊTRE *et al.*, 2002 e CRACIUN *et al.*, 2002) resultou na maior seletividade a CO_2 entre os suportes puros. No entanto, a grande desativação do suporte e a quantidade de H_2 incompatível com subprodutos envolvidos em reações que o produzem indicam a alta

atividade do óxido de cério para a decomposição do eteno gerando H₂ e coque. A produção de hidrogênio ocorreu em menor grau via reforma a vapor e desidrogenação do etanol a acetaldeído.

Sobre La₂O₃, hidrogênio foi produzido via desidrogenação e decomposição do etanol com importante participação de reações de decomposição formando coque. A velocidade das reações de decomposição parece ser muito maior que a velocidade de formação de intermediários deste processo, uma vez que foram observados apenas traços de eteno, por exemplo. A maior seletividade a CH₄ em comparação a CO indica a ocorrência da reação de craqueamento do eteno e/ou da reação de deslocamento gás d’água. De fato, FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004) observaram que o La₂O₃ promove, principalmente, as reações de desidrogenação e craqueamento.

Os resultados indicam que sobre TiO₂ etanol é convertido principalmente a acetaldeído, éter etílico e eteno que é rapidamente decomposto a hidrogênio e coque. Produtos C₁, como CO, CH₄ e CO₂ praticamente não foram observados, indicando alta atividade à decomposição completa do etanol e baixa atividade do óxido para reação de reforma a vapor.

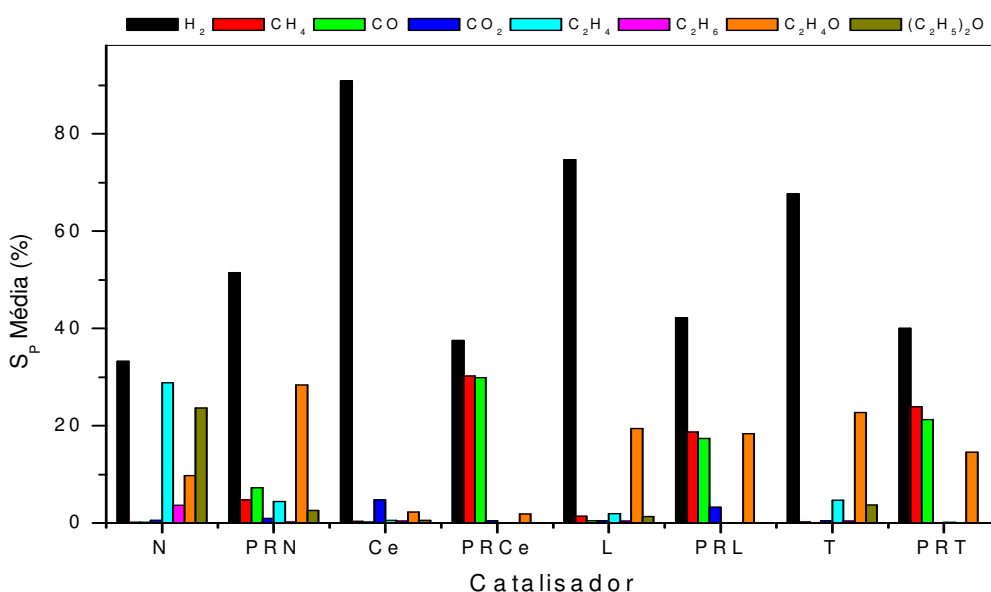


Figura 5.37 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/M_xO_y (M = Nb; Ce; La; e Ti).

A ordem decrescente de seletividade a H₂ e CO₂ foi CeO₂ > La₂O₃ > TiO₂ > Nb₂O₅ e CeO₂ > La₂O₃ > TiO₂ = Nb₂O₅, respectivamente, podendo se considerar que o Nb₂O₅ é o pior dentre os suportes testados, devido a seu pior desempenho para a reação de reforma a vapor do etanol e à sua seletividade a produtos de desidratação do etanol

(eteno e éter etílico). Embora os resultados obtidos com os suportes puros indiquem que H₂ tenha sido produzido via reações de desidrogenação, decomposição e reforma a vapor do etanol, a quantidade de H₂ incompatível com a estequiometria destas reações e a desativação do material levam a crer que a seqüência de reações envolvendo a desidratação a eteno seguida por sua decomposição a H₂ e C, justifiquem as diferenças, com a seletividade à decomposição do eteno seguindo a mesma ordem de seletividade a H₂.

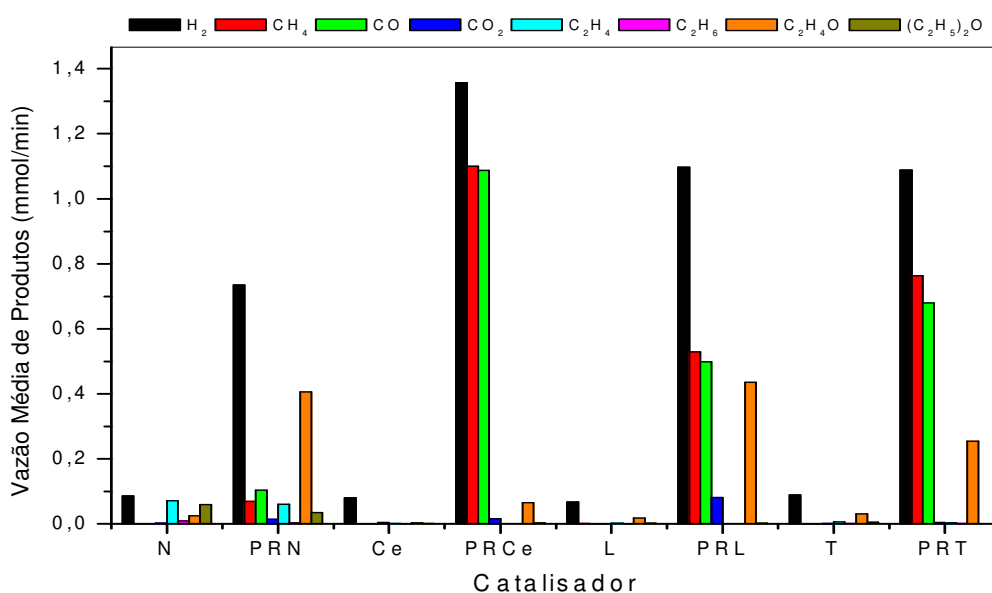


Figura 5.38 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/M_xO_y (M = Nb; Ce; La; e Ti).

O desempenho dos suportes puros, comparado ao desempenho dos catalisadores à base de Pd-Ru revela além da baixa atividade dos suportes, a importância dos metais Pd-Ru produzindo um aumento de duas a quatro vezes na atividade à conversão de etanol e modificando drasticamente a seletividade. A ordem decrescente de atividade dos catalisadores à conversão de etanol segue PRCe > PRT > PRL > PRN enquanto a desativação segue PRT > PRL > PRCe > PRN.

O catalisador PRN foi o único a apresentar eteno e éter etílico, produtos de reações de desidratação do etanol, no entanto, a maior quantidade de H₂ em relação a C₂H₄O, CH₄, CO e CO₂ revela que os catalisadores PRCe, PRL e PRT apresentaram altas velocidades para reações de decomposição formando coque e H₂, o que justifica as baixas concentrações de eteno, por exemplo. A seletividade a metano maior que a monóxido de carbono pode ser resultado do craqueamento de parte do eteno, ou ainda da reação de metanação. Ao contrário do catalisador PRN, que produziu H₂

preferencialmente via reação de desidrogenação do etanol, os outros catalisadores produziram H₂ preferencialmente via decomposição do etanol.

O melhor desempenho quanto à reação de reforma foi observado para o catalisador PRL, que apresentou a maior seletividade a CO₂, porém com indícios de possível formação deste produto ocorrendo também via reação de deslocamento gás d'água, uma vez que a seletividade a CH₄ é maior que a seletividade a CO₂.

O catalisador PRCe produziu H₂ principalmente via decomposição do etanol, apresentando os maiores valores de seletividade a CO e CH₄ com o menor valor a acetaldeído. Este resultado pode ser interpretado como um indicativo de que este catalisador apresenta maior atividade para quebra da ligação C-C do que os demais catalisadores preparados em suportes puros.

Por sua vez, sobre o catalisador PRT, a formação de hidrogênio ocorreu preferencialmente via reações de decomposição e desidrogenação do etanol, com o catalisador apresentando concentração de acetaldeído intermediária aos valores observados para os catalisadores PRL e PRCe. LLORCA *et al.* (2002) e LIGURAS *et al.* (2003) também não obtiveram resultados promissores com o emprego de TiO₂ em catalisadores suportados contendo 1% de Co e 5% de Ru, respectivamente.

Embora os testes com os suportes puros indicassem o melhor desempenho do CeO₂ com relação à formação de CO₂, após a impregnação de Pd-Ru o catalisador PRL apresentou maior seletividade a CO₂ mostrando-se o mais promissor para a reação de reforma a vapor do etanol. Estes resultados vão de encontro à literatura, onde, CeO₂ associado a níquel e ródio apresentou menor seletividade a CO₂ que alumina e óxidos mistos à base de cério e alumínio (AUPRÊTRE *et al.*, 2002) enquanto La₂O₃ associado a metais como cobalto e níquel por exemplo tem se mostrado promissor na produção de CO₂ devido à formação de soluções sólidas intermediárias no processo (LLORCA *et al.*, 2002 e FATSIKOSTAS *et al.*, 2002).

A ordem decrescente de seletividade a H₂ e CO₂ para os suportes a partir dos resultados dos catalisadores foi Nb₂O₅ > La₂O₃ > TiO₂ > CeO₂ e La₂O₃ > Nb₂O₅ > CeO₂ > TiO₂, respectivamente. Estes resultados são ligeiramente diferentes daqueles obtidos a partir do uso dos suportes puros. No entanto, vale ressaltar que a impregnação dos metais da fase ativa (Pd e Ru) nos suportes produziu alterações particularmente diferentes na acidez relativa dos materiais, o que certamente contribuiu para as alterações no desempenho catalítico dos suportes no processo de produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água.

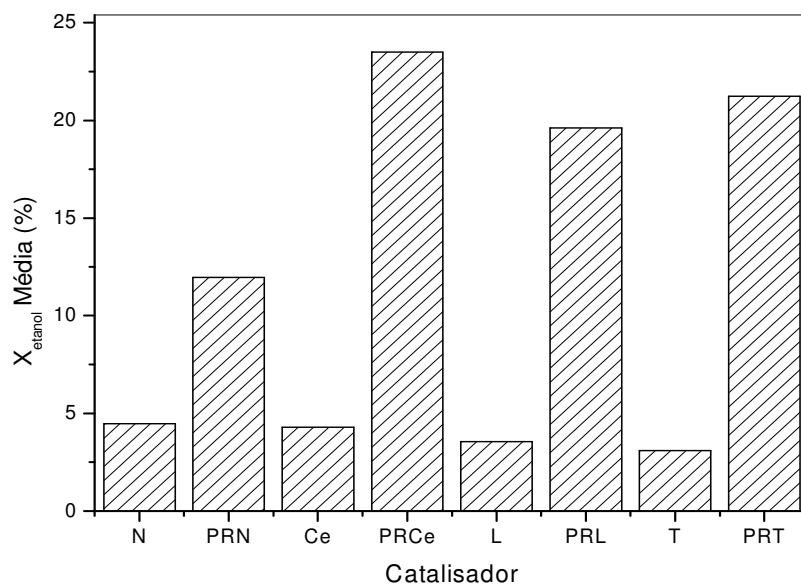


Figura 5.39 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/M_xO_y (M = Nb; Ce; La; e Ti).

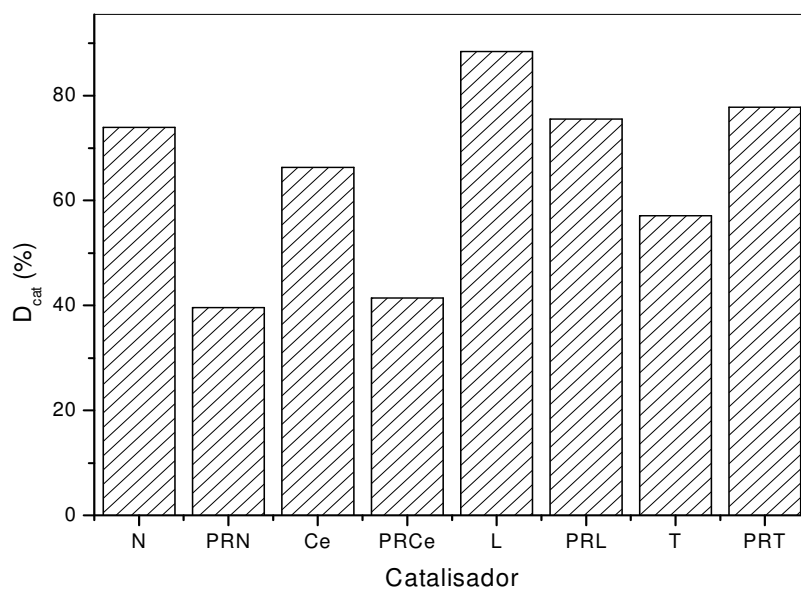


Figura 5.40 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/M_xO_y (M = Nb; Ce; La; e Ti).

5.3 – Terceira etapa: Avaliação dos Suportes Mistos

5.3.1 – Suporte Misto $CeO_2-Nb_2O_5$

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos para o teste catalítico com o suporte misto CeN são apresentados nas Figuras 5.41 e 5.42.

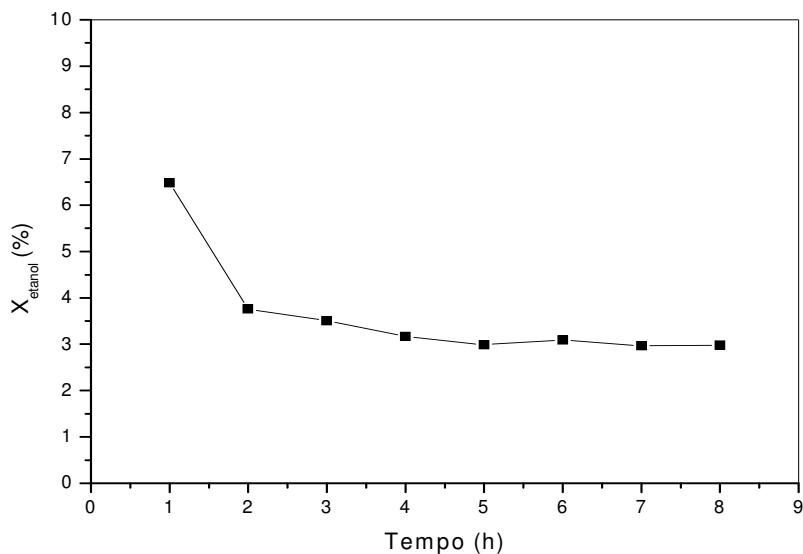


Figura 5.41 – Conversão de etanol sobre o suporte misto CeN.

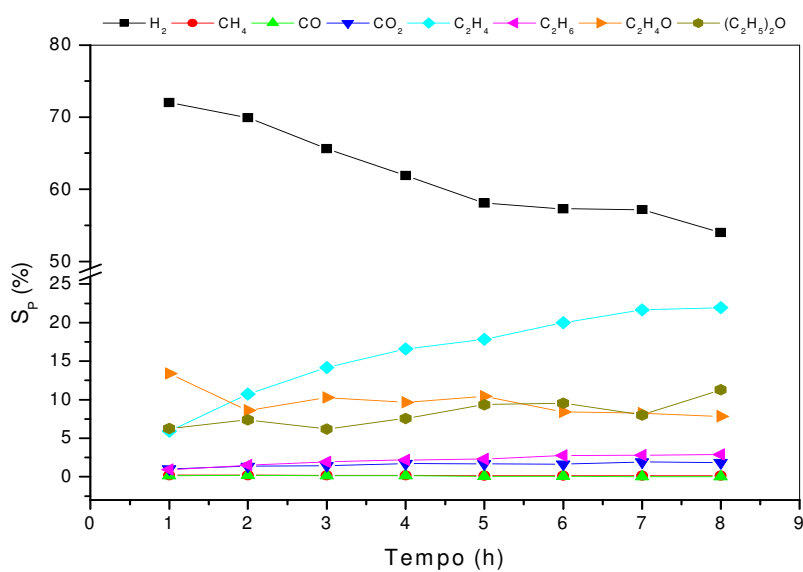


Figura 5.42 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeN.

O suporte CeN apresentou baixa conversão com rápida desativação na primeira hora de teste catalítico. A seletividade a H_2 diminui paralelamente a um aumento da seletividade a eteno à medida que ocorre a diminuição da atividade catalítica.

Hidrogênio é produzido principalmente via reações de desidrogenação do etanol, desidratação a eteno seguida por sua decomposição e em menor grau por reforma a vapor do etanol. As seletividades a acetaldeído e éter etílico oscilaram durante todo o teste catalítico, resultando em aumento da seletividade a éter e diminuição da seletividade a acetaldeído. A rápida desativação pode ser atribuída à formação de coque a partir da reação de decomposição do eteno, justificando a seletividade a H_2 .

5.3.2 – Catalisador PRCeN

A conversão de etanol e a seletividade a produtos para o teste catalítico do catalisador PRCeN são apresentadas nas Figuras 5.43 e 5.44, respectivamente.

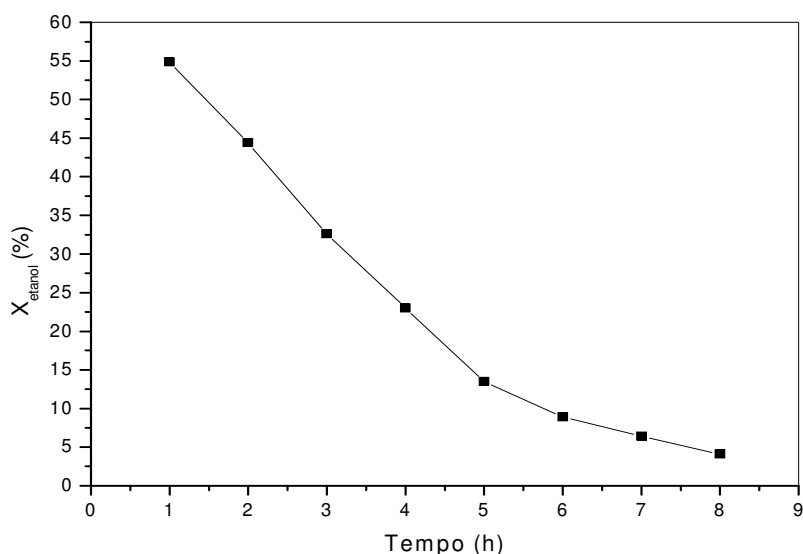


Figura 5.43 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeN.

Apesar da atividade inicial alta, o catalisador PRCeN apresentou contínua e acentuada desativação durante o teste catalítico. A adição de Pd e Ru ao suporte modifica sensivelmente a seletividade do processo, com hidrogênio sendo produzido principalmente via reações de decomposição ($C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$) e desidrogenação ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$) do etanol. Um aumento da seletividade a acetaldeído é observado em consequência da diminuição da seletividade a CO e CH_4 .

indicando a desativação do catalisador à quebra da ligação C-C. Uma baixa seletividade a CO₂, constante durante o teste, indica a ocorrência da reação de reforma a vapor do etanol.

O aumento da seletividade a produtos das reações de desidratação do etanol, embora pequeno, indica que a superfície catalítica é alterada durante o teste. Como em casos anteriores, a desativação catalítica pode ser atribuída à formação de coque, ajudando a justificar a seletividade a H₂.

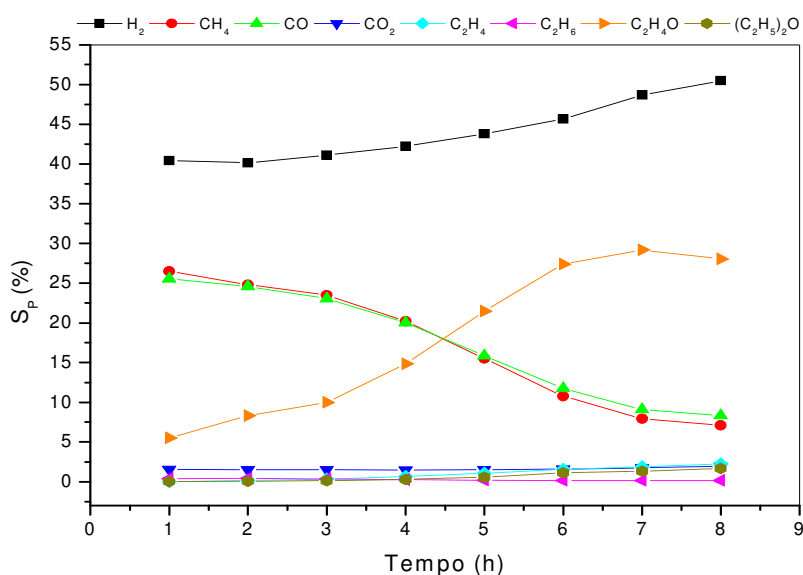


Figura 5.44 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeN.

5.3.3 – Suporte Misto CeO₂-La₂O₃

Nas Figuras 5.45 e 5.46 são representadas a conversão de etanol e a seletividade a produtos, respectivamente, do teste catalítico realizado com o suporte CeL. Os resultados de conversão de etanol indicam que o suporte é pouco ativo, sofrendo desativação constante até cerca de metade da sua atividade inicial.

Os resultados de seletividade a produtos indicam a produção de hidrogênio ocorrendo principalmente via reação de desidrogenação do etanol. A seletividade a produtos de desidratação se mantém baixa durante o teste, sendo menor para eteno que para éter etílico, o que representa um forte indício de alta velocidade da reação de consumo de eteno formando coque e hidrogênio.

Também foram verificadas baixas seletividades a CH_4 , CO e CO_2 com maior resultado para metano em relação aos outros, indicando que a reação de metanação, craqueamento do eteno e/ou reações de consumo de CO podem ocorrer no sistema.

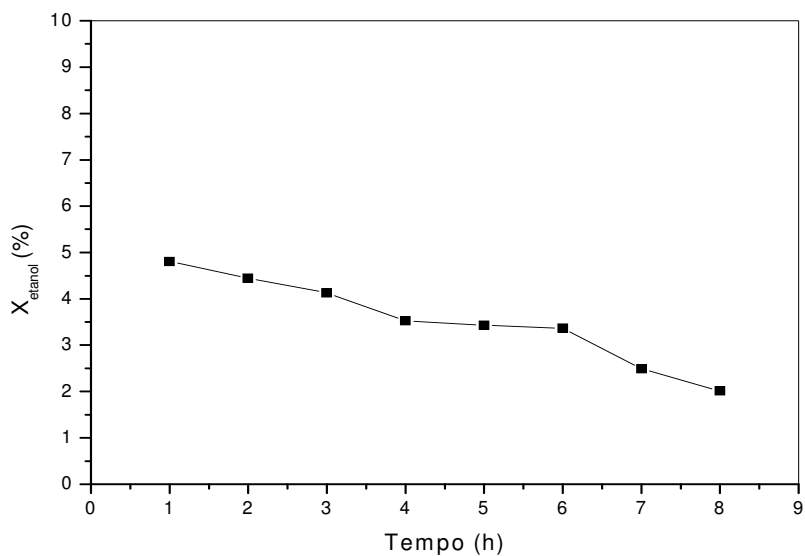


Figura 5.45 – Conversão de etanol sobre o suporte misto CeL.

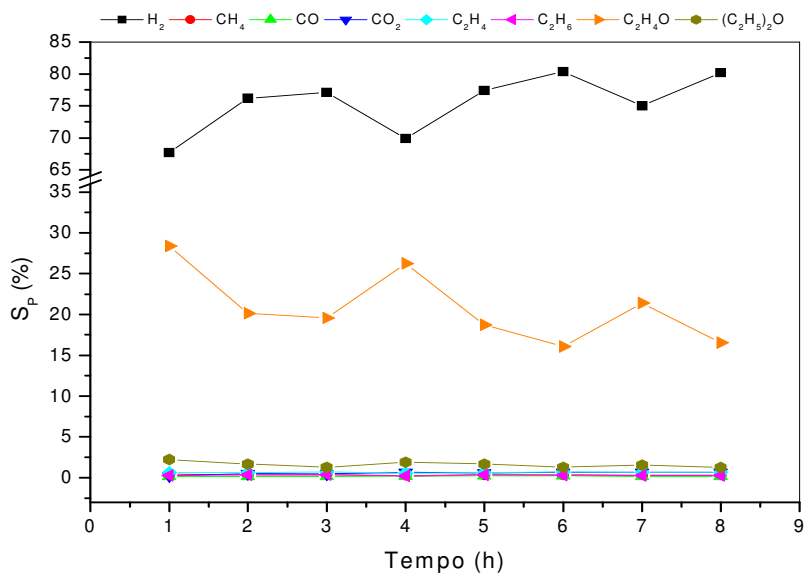


Figura 5.46 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeL.

5.3.4 – Catalisador PRCeL

As Figuras 5.47 e 5.48 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos, respectivamente, para o catalisador PRCeL.

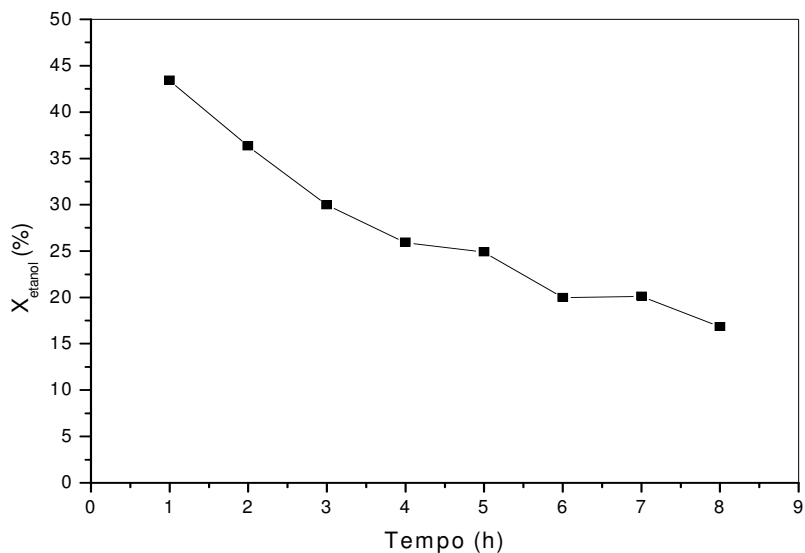


Figura 5.47 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeL.

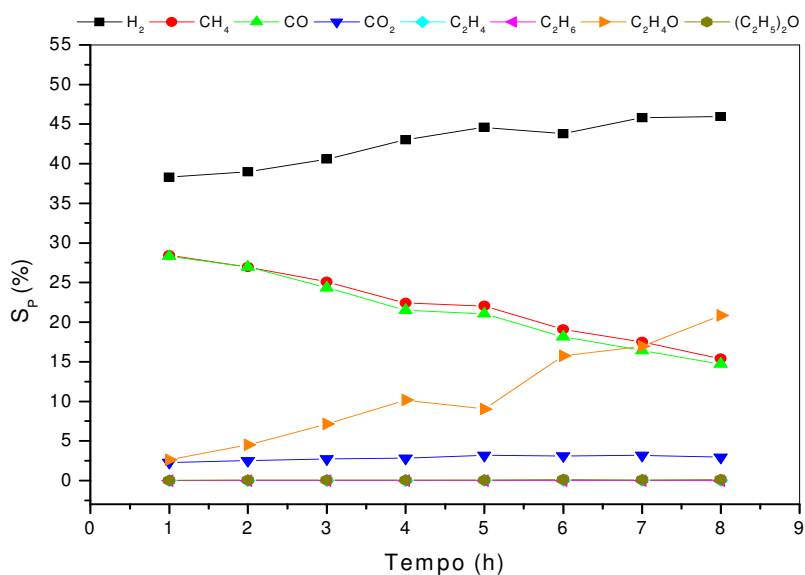


Figura 5.48 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeL.

A adição de Pd e Ru ao suporte misto CeL melhora significativamente o desempenho catalítico. O catalisador PRCeL apresentou conversão de etanol da ordem de nove vezes a do suporte CeL, e embora tenha se verificado sua desativação, a conversão ao final do teste ainda se manteve cerca de quatro vezes maior que a conversão inicial do suporte puro.

Uma grande alteração da seletividade a produtos também foi observada, indicando que a combinação dos metais, Pd e Ru, com o suporte são essenciais à quebra da ligação C-C, com o catalisador apresentando alta seletividade inicial a metano e monóxido de carbono. A produção de hidrogênio ocorre em maior teor, inicialmente via reação de decomposição do etanol se modificando com o tempo e passando a ser produzido via desidrogenação do etanol. A seletividade praticamente constante a CO_2 indica a ocorrência da reação de reforma a vapor do etanol durante todo o período do teste. A desativação, ocorre possivelmente, pela deposição de coque na superfície catalítica, devido à rápida decomposição do eteno formado a partir da reação de desidratação do etanol.

5.3.5 – Suporte Misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos para o suporte misto CeT são apresentados nas Figuras 5.49 e 5.50, respectivamente.

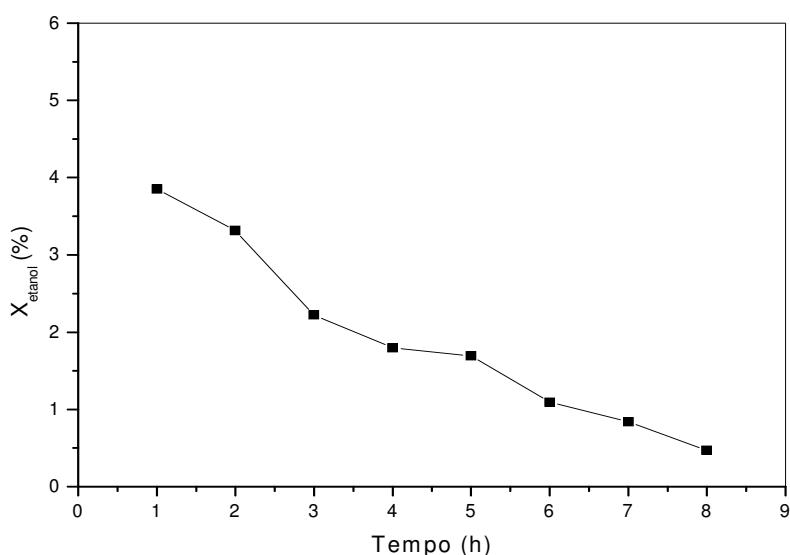


Figura 5.49 – Conversão de etanol sobre o suporte misto CeT.

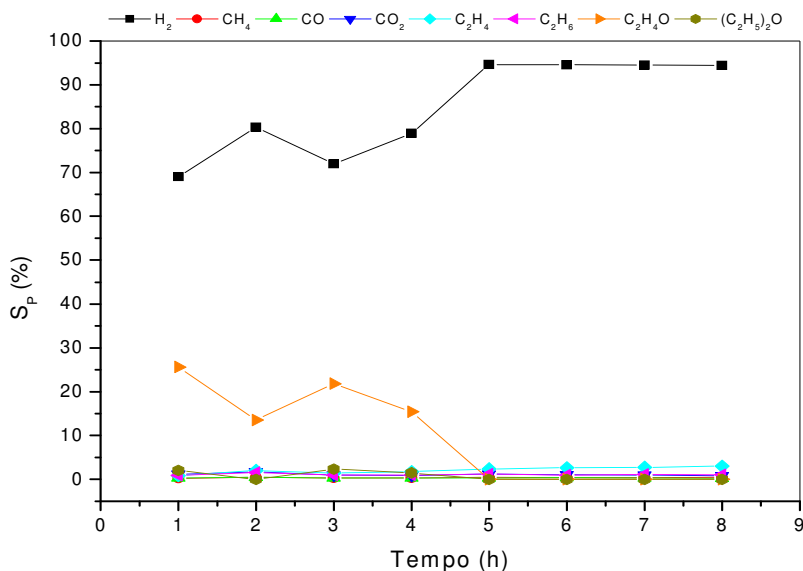


Figura 5.50 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto CeT.

A conversão de etanol, inicialmente muito baixa, diminui continuamente com o tempo de reação. Devido à baixa conversão de etanol, pode-se assumir que a partir da quinta hora de teste não ocorre mais reação, com a vazão de gás correspondendo praticamente ao deslocamento provocado pela acomodação do reagente líquido no condensador/separador de fases e com os resultados podendo corresponder a erro experimental.

Os resultados de seletividade indicam que a produção de hidrogênio ocorre via desidrogenação do etanol e decomposição do eteno gerando coque. Valores de seletividade da ordem de 1% foram observados para CO₂ e menores que 1% para CO e CH₄.

5.3.6 – Catalisador PRCeT

A conversão de etanol e a seletividade a produtos para o teste envolvendo o catalisador PRCeT são apresentados nas Figuras 5.51 e 5.52.

A impregnação de Pd e Ru ao suporte CeT conduz a um catalisador de boa atividade inicial e com desativação relativamente pequena se comparada a outros materiais.

As curvas de seletividade dos produtos indicam a produção de hidrogênio via decomposição de etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$) com pequena participação da reação de desidrogenação do etanol. Com o tempo, fica evidente a perda de atividade do

catalisador para quebra da ligação C-C, denotada pelo aumento da seletividade a acetaldeído ao mesmo tempo em que ocorre a diminuição de seletividade a CO e CH₄.

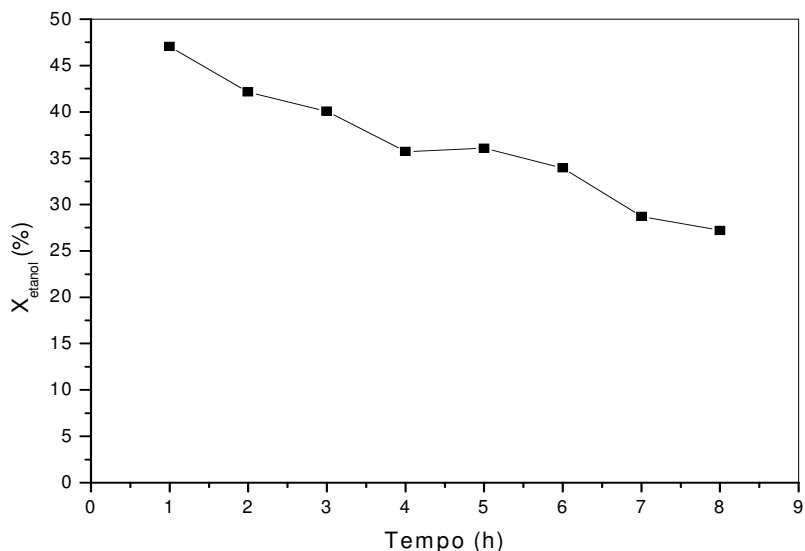


Figura 5.51 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRCeT.

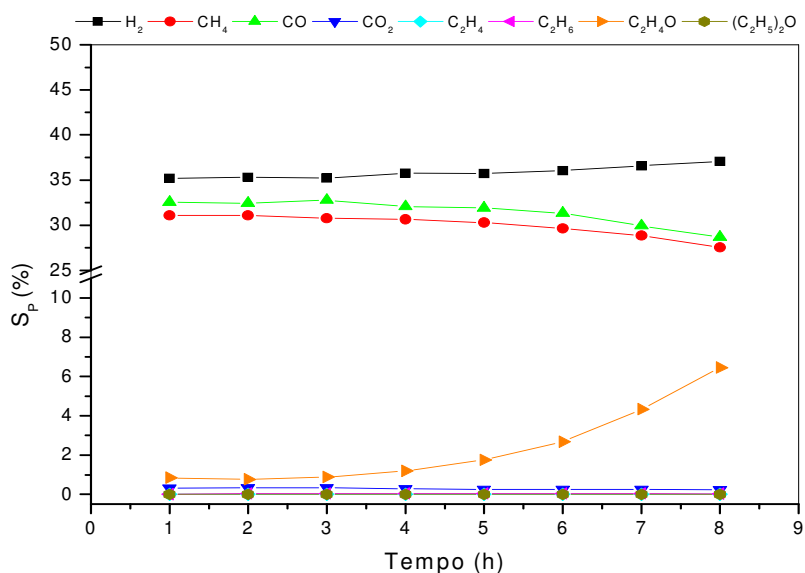


Figura 5.52 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRCeT.

Apesar de baixa, a seletividade a CO₂ denota a ocorrência da reação de reforma a vapor, enquanto a seletividade a CO pouco maior que a CH₄ indica a ocorrência da

reforma incompleta do etanol ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$) ou da decomposição do etanol a monóxido de carbono, coque e hidrogênio.

Embora não tenha sido verificada a presença de eteno entre os produtos, a desativação do catalisador e a baixa seletividade a etano podem ser atribuídas a uma rápida decomposição do eteno e à sua hidrogenação, respectivamente.

5.3.7 – Suporte Misto $La_2O_3-Nb_2O_5$

Nas Figuras 5.53 e 5.54 são apresentados os resultados de conversão do etanol e seletividade a produtos para o teste catalítico envolvendo o suporte LN.

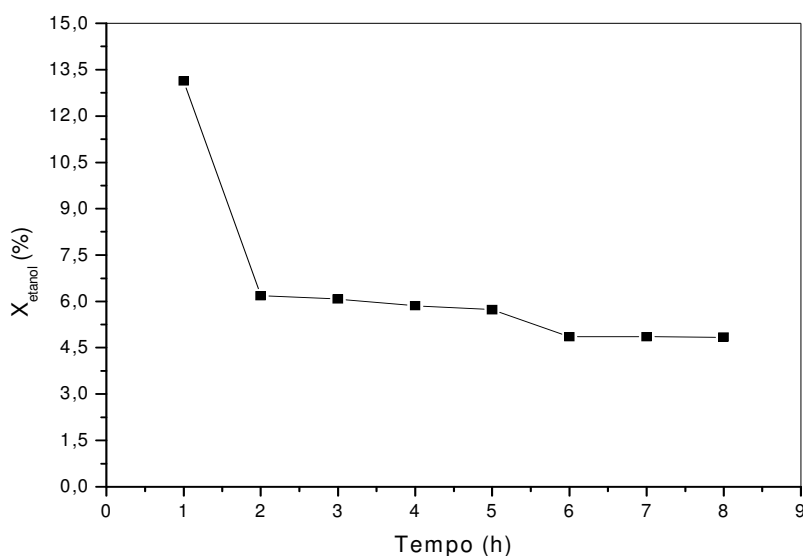


Figura 5.53 – Conversão de etanol sobre o suporte misto LN.

O suporte misto apresentou perda de praticamente a metade de sua atividade inicial à conversão de etanol durante as duas primeiras horas de reação, verificando-se uma diminuição em torno de 1% na conversão durante as seis horas restantes do teste.

Hidrogênio é produzido preferencialmente via reações de desidrogenação do etanol e decomposição de parte do eteno formado via desidratação do etanol, o que contribui para a desativação por deposição de coque. A seletividade a eteno aumenta sensivelmente enquanto é observada uma acentuada diminuição na seletividade a acetaldéido e uma pequena diminuição da seletividade a éter etílico. A seletividade a CH_4 , sempre maior que a observada para CO , indica a ocorrência do craqueamento de parte do etano, cuja seletividade é praticamente constante.

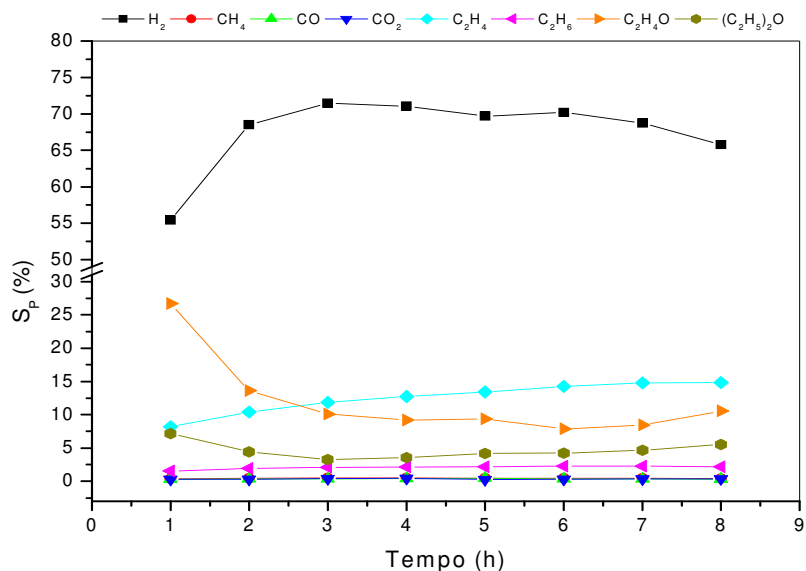


Figura 5.54 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto LN.

5.3.8 – Catalisador PRLN

A Figura 5.55 representa os resultados de conversão de etanol para o teste catalítico realizado com o catalisador PRLN.

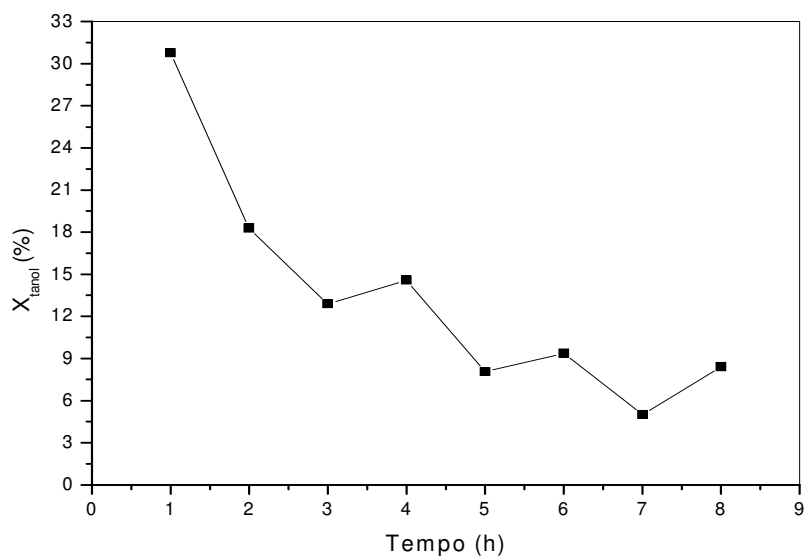


Figura 5.55 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN.

A impregnação de Pd e Ru ao suporte misto LN, mesmo em pequenas quantidades, levou à produção de um catalisador mais ativo e seletivo que o suporte puro. O catalisador apresentou perda de atividade contínua ao longo das oito horas de teste catalítico atingindo valores de conversão de 5 a 3 vezes menores que o valor inicial.

Na Figura 5.56 são apresentados os resultados de seletividade a produtos para o catalisador PRLN. A produção de hidrogênio ocorre via reações de desidrogenação, decomposição e reforma a vapor do etanol, sendo observado um aumento da primeira associado à diminuição da segunda mantendo-se a última praticamente constante. A seletividade a CO sempre inferior à seletividade a CH₄ indica a ocorrência da reação de metanação e/ou da reação de Boudouard, sendo a última mais provável, por conduzir à formação de coque e CO₂. A reação de decomposição do eteno ocorre possivelmente a uma velocidade muito alta contribuindo para a desativação do catalisador pelo recobrimento da sua superfície por coque.

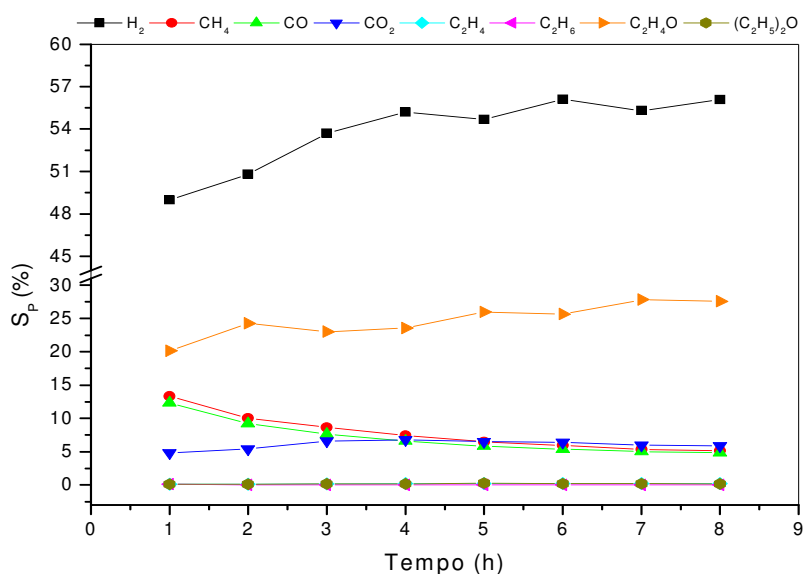


Figura 5.56 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN.

5.3.9 – Suporte Misto La₂O₃-TiO₂

As Figuras 5.57 e 5.58 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos do teste catalítico utilizando o suporte misto LT.

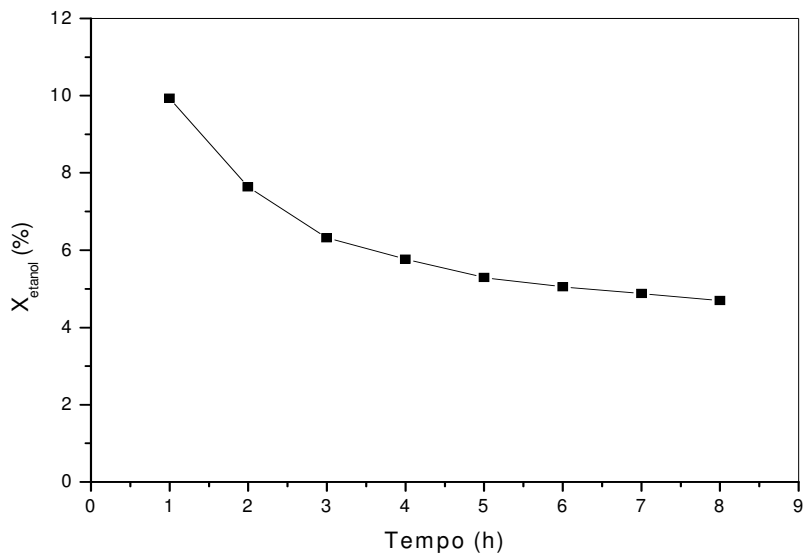


Figura 5.57 – Conversão de etanol sobre o suporte misto LT.

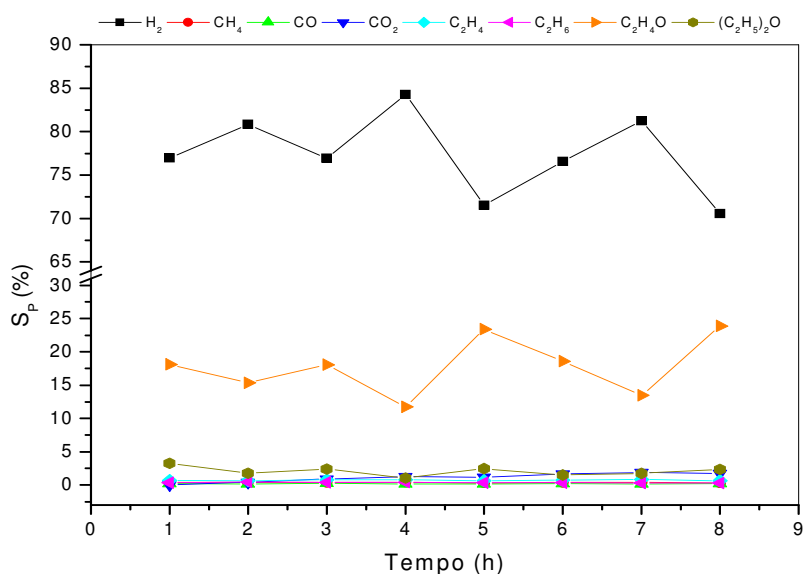


Figura 5.58 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto LT.

A partir dos resultados de conversão de etanol pode-se observar um material de baixa atividade, porém com nítida tendência à estabilidade. Os resultados da última hora de teste indicam uma conversão de etanol correspondente à metade da observada para a primeira hora.

A produção de hidrogênio ocorre preferencialmente via desidrogenação do etanol, no entanto com participação da reação de reforma a vapor do etanol e da decomposição de eteno formado a partir da desidratação do etanol. Os resultados indicam uma rápida decomposição do eteno uma vez que a seletividade a este material é sempre muito baixa e a desativação do catalisador ocorre principalmente via deposição de coque. A reação de decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow C + CO + 3H_2$) seguida pelas reações de Boudouard ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) e gaseificação ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) podem compor um caminho para a reação de reforma a vapor do etanol, gerando CO_2 e H_2 , com o inconveniente da desativação do catalisador.

5.3.10 – Catalisador PRLT

Nas Figuras 5.59 e 5.60 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade a produtos, respectivamente, para o teste catalítico com o catalisador PRLT. A impregnação de Pd e Ru ao suporte conduziu à formação de um catalisador com boa atividade inicial, com conversão próxima a 45% para a primeira hora de reação, no entanto com significativa desativação verificada durante o teste.

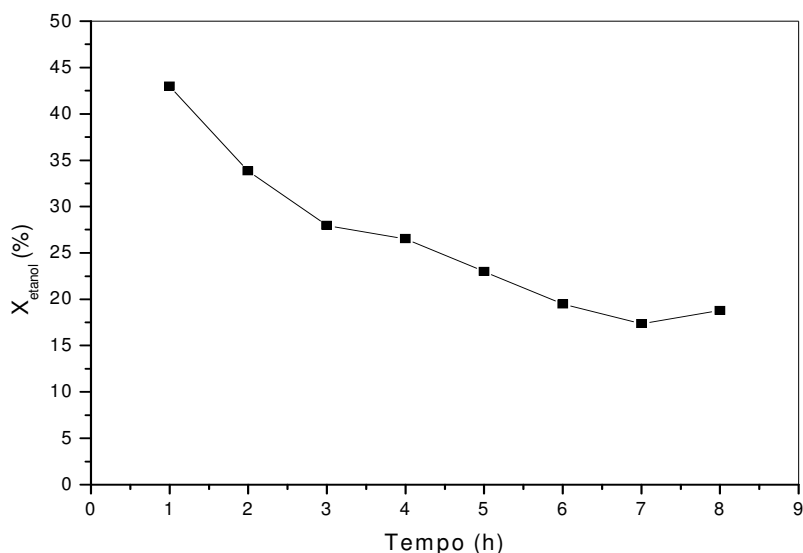


Figura 5.59 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLT.

Alterações importantes na seletividade a produtos também foram observadas, com hidrogênio passando a ser produzido inicialmente via reação de decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$) e a partir da terceira hora via desidrogenação do etanol, o que pode ser constatado pelas curvas de seletividade do monóxido de carbono,

metano e acetaldeído. Uma contribuição modesta da reação de reforma a vapor do etanol também pode ser verificada durante todo o teste a partir da seletividade a CO₂.

Vale destacar que somente após a terceira hora de reação traços de eteno passaram a ser observados indicando que este possa ter sido consumido rapidamente via reação de decomposição durante as primeiras horas levando a uma desativação mais acentuada neste período. A seletividade a éter etílico, embora sempre abaixo de 1%, aumentou gradativamente com o tempo de reação.

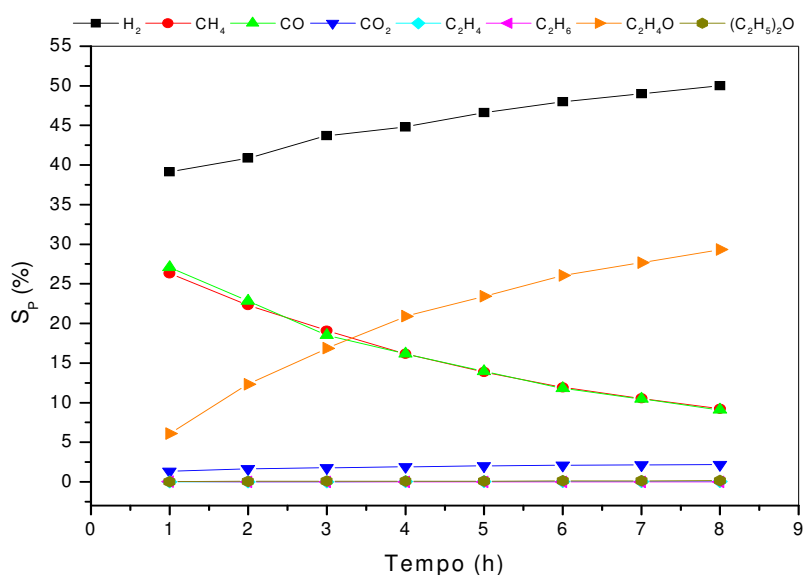


Figura 5.60 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLT.

5.3.11 – Suporte Misto Nb₂O₅-TiO₂

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto para o teste catalítico com o suporte misto NT são apresentados nas Figuras 5.61 e 5.62, respectivamente. O suporte misto NT apresentou baixa conversão de etanol além de perda de atividade contínua durante o teste catalítico.

As seletividades a hidrogênio e a acetaldeído diminuem com o tempo de reação enquanto observa-se o aumento da seletividade a produtos da desidratação do etanol, eteno e éter etílico respectivamente. A produção de hidrogênio ocorre via reações de desidrogenação do etanol e desidratação a eteno seguida de sua decomposição a coque e H₂, com participação muito pouco significativa das reações de reforma a vapor e de decomposição do etanol. As reações de desidratação levando a eteno e éter etílico

competem entre si durante todo o teste, o que se comprova pelas oscilações na seletividade de ambos. Etano é formado desde o início mantendo seletividade sempre abaixo de 3,5%, e indicando a hidrogenação de parte do eteno formado.

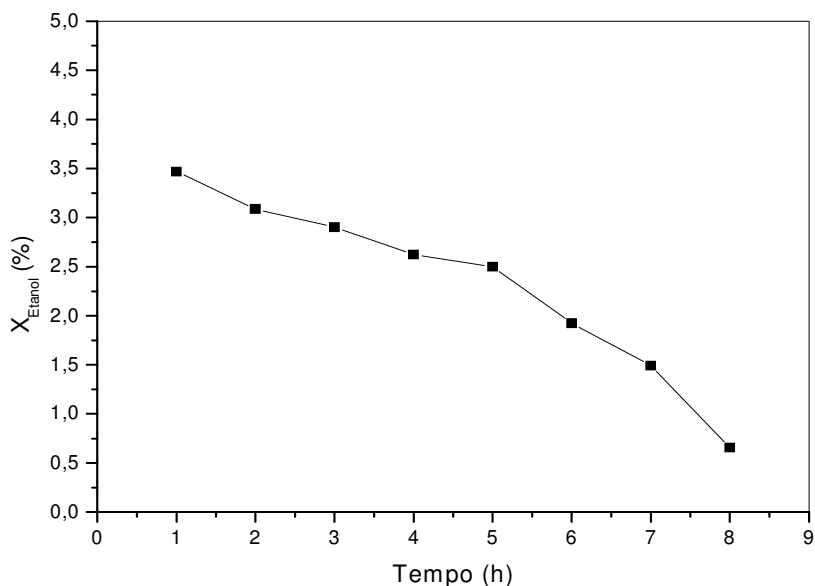


Figura 5.61 – Conversão de etanol sobre o suporte misto NT.

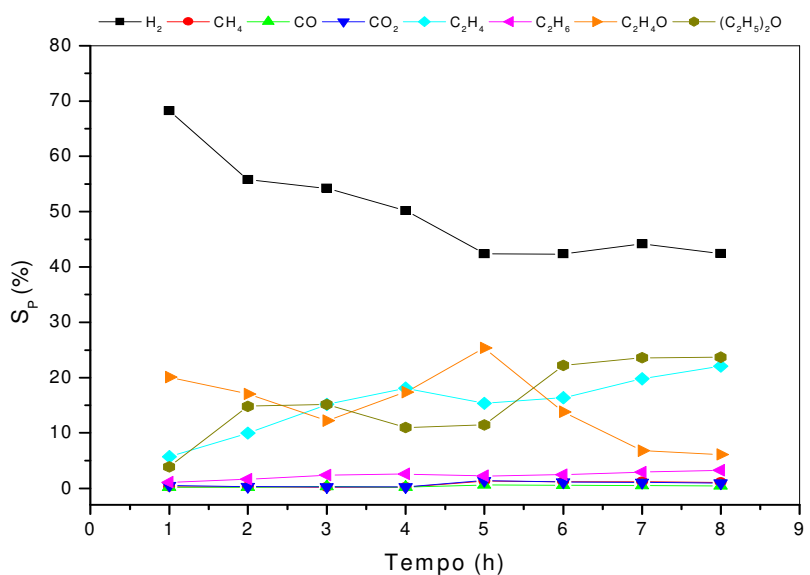


Figura 5.62 – Seletividade a produtos sobre o suporte misto NT.

5.3.12 – Catalisador PRNT

As Figuras 5.63 e 5.64 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste catalítico com o catalisador PRNT.

O catalisador apresentou a maior atividade inicial dentre os materiais testados, com conversão de etanol nas primeiras horas da ordem de 80%. A desativação do material ocorre sem indicar tendência à estabilidade durante as oito horas de teste.

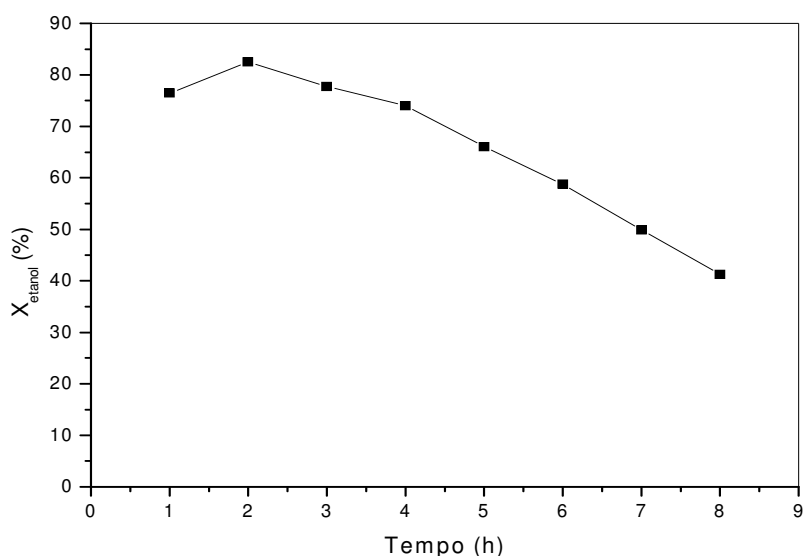


Figura 5.63 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT.

As curvas de seletividade a produtos indicam que hidrogênio é o produto principal do sistema, sendo gerado preferencialmente via reação de decomposição do etanol, o que pode ser constatado a partir das seletividades a metano e monóxido de carbono. A reação de reforma a vapor do etanol, evidenciada pela seletividade a CO₂, tem uma pequena contribuição na formação de H₂.

A partir da quarta hora de reação, observa-se um aumento mais pronunciado da seletividade a acetaldeído em decorrência da perda de atividade do catalisador para a quebra da ligação C-C, evidenciada pela diminuição nas seletividades a produtos C₁.

Embora as seletividades a éter etílico, eteno e etano sejam muito baixas, durante todo o teste foi observada a produção de H₂O, possivelmente via reações de desidratação do etanol, indicando que eteno pode ter sido rapidamente consumido via reação de decomposição formando H₂ e coque, responsável pela desativação catalítica.

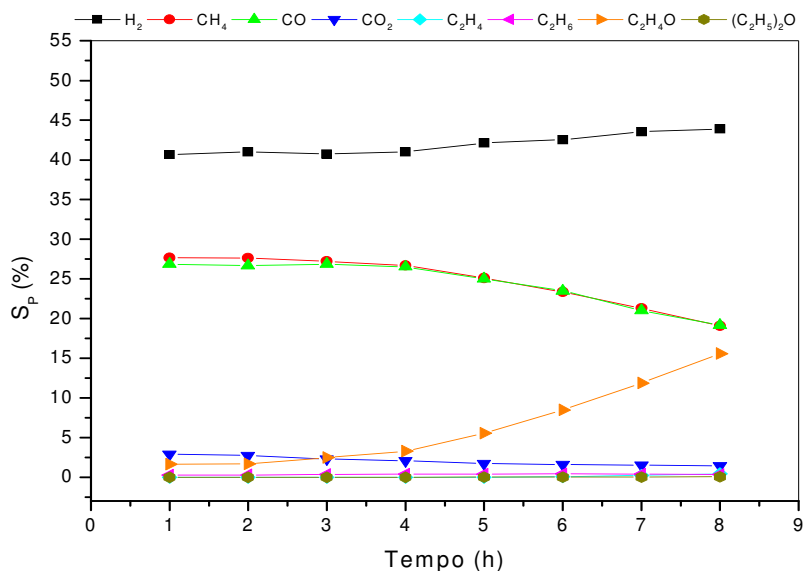


Figura 5.64 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT.

5.3.13 – Discussão Comparativa dos Resultados

5.3.13.1 – Catalisadores Pd-Ru/Nb₂O₅-M_xO_y (M = Ce; La; e Ti)

As Figuras 5.65 a 5.68 representam os resultados de seletividade média a produto, vazão média de produtos, conversão média de etanol e desativação catalítica, respectivamente, para os catalisadores e os suportes mistos à base de Nb₂O₅.

Comparando os desempenhos dos suportes mistos com o Nb₂O₅ puro pode-se observar que o principal benefício do emprego dos suportes mistos está relacionado à maior resistência à desativação sem, contudo, grandes resultados com relação à conversão do etanol. Os resultados de seletividade média a produto do suporte misto CeN indicam que o CeO₂ atua como promotor com relação às reações de decomposição, aumentando a seletividade a H₂ e diminuindo a seletividade a produtos de desidratação do etanol. O emprego de CeO₂ no suporte misto CeN produziu na reação efeito similar ao observado para o CeO₂ puro, possivelmente devido ao abrandamento da acidez, menor em relação ao Nb₂O₅ puro e da mesma ordem que a do CeO₂ puro. O suporte misto LN apresentou menor seletividade média a eteno, etano e éter etílico que o Nb₂O₅ puro, porém, a maior conversão de etanol e maior desativação podem indicar o favorecimento a reações de decomposição formando coque e hidrogênio. Como visto anteriormente, o

emprego de La_2O_3 puro e no suporte misto LN, não produziu bons resultados nos testes catalíticos indicando que o efeito promotor deste óxido depende muito de seu íntimo contato com os metais que compõem a fase ativa. Por sua vez, o suporte NT apresentou menor seletividade média a eteno e éter etílico, porém, com acetaldeído, CH_4 e CO_2 pouco maior. A mistura entre TiO_2 e Nb_2O_5 promoveu particularmente as reações de decomposição.

Em relação a todos os suportes puros, os catalisadores conduziram a maior atividade à conversão de etanol, embora PRCeN e PRLN tenham apresentado desativação maior que a dos suportes puros. A adição dos metais Pd-Ru aos suportes modificou drasticamente o comportamento dos materiais. O catalisador PRCeN demonstrou maior seletividade média a CH_4 e CO que o catalisador PRN, enquanto o resultado a CO_2 foi da mesma ordem, o que pode ser atribuído à presença de CeO_2 , uma vez que efeito similar foi obtido com catalisador PRCe. As seletividades a eteno e éter etílico foram menores, indicando que CeO_2 pode ter atuado na inibição das reações de desidratação pela diminuição da acidez via maior mobilidade de grupos OH no catalisador.

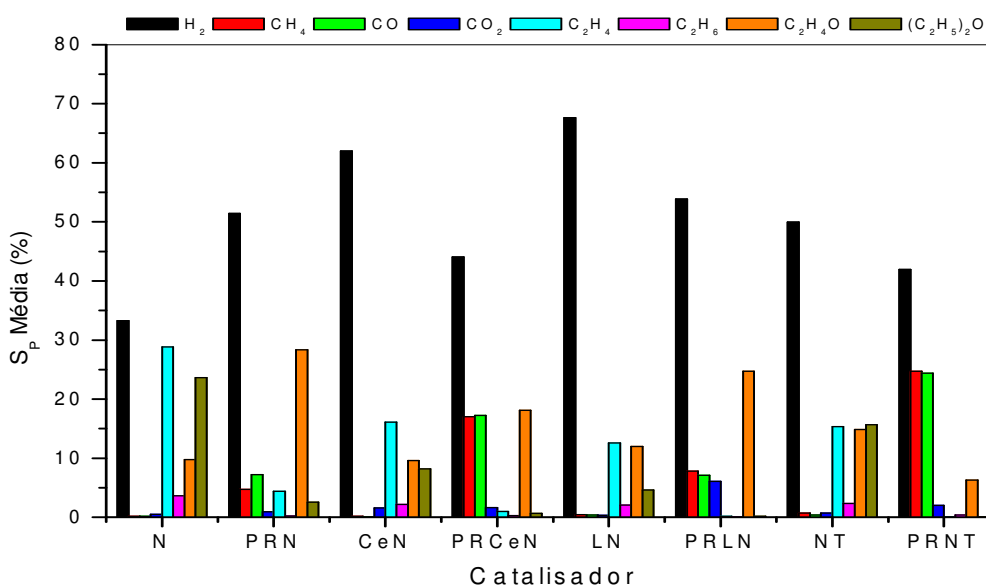


Figura 5.65 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$ (M = Ce; La; e Ti).

O catalisador PRLN apresentou a maior seletividade a CO_2 . Eteno e éter etílico praticamente não foram observados e as seletividades a CH_4 e CO foram pouco maiores que a observada para CO_2 . A seletividade média a acetaldeído foi equivalente ao valor obtido para o catalisador PRN. A mistura dos metais levou à inibição das reações de

desidratação ou à promoção das reações de decomposição consumindo eteno rapidamente e formando coque e hidrogênio. Possivelmente, o baixo teor de metais da fase ativa não foi suficiente para conferir ao catalisador um desempenho comparável ao observado por FATSIKOSTAS *et al.* (2002) com catalisadores com teor de níquel igual a 17%, o que reforça a hipótese de promoção das reações de decomposição com grande desativação provocada pela deposição de coque.

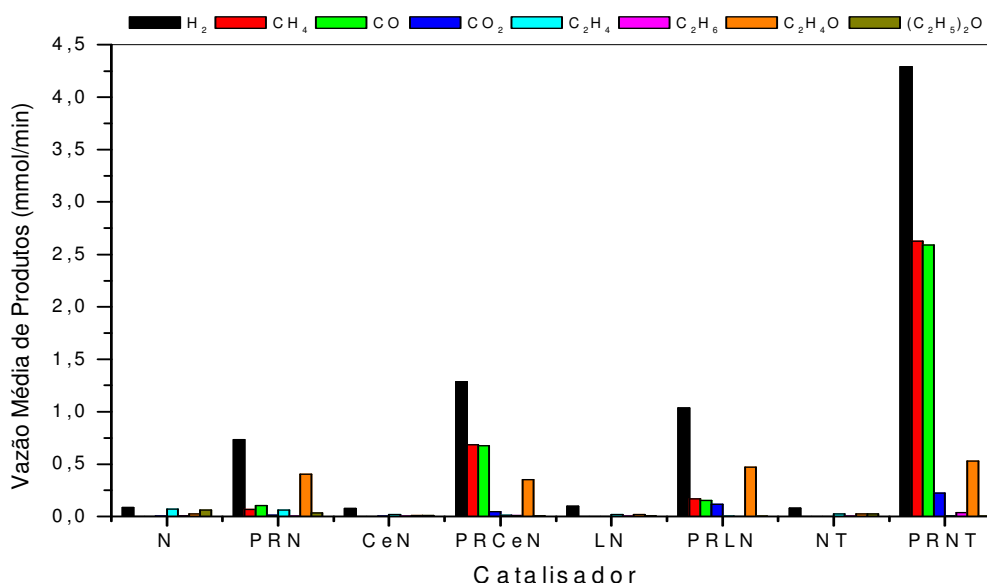


Figura 5.66 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/Nb₂O₅-M_xO_y (M = Ce; La; e Ti).

A maior atividade à decomposição do etanol e/ou do acetaldeído gerado via desidrogenação do etanol foi obtida com o catalisador PRNT. Metano e monóxido de carbono foram produzidos sempre em maior quantidade que acetaldeído. O catalisador apresentou ainda, leve aumento da seletividade a CO₂ em relação ao catalisador PRN. A alta atividade à conversão de etanol e a baixa desativação aliadas às altas seletividades a CH₄ e CO podem indicar que sob as condições de reação, a desidratação do etanol foi inibida gerando baixa concentração de eteno no meio reacional. Assim, devido à baixa concentração de eteno, a competição entre este e etanol/acetaldeído pelos sítios ativos à decomposição pode ter sido minimizada.

Apesar dos resultados de caracterização não evidenciarem a formação de fases mistas, os resultados dos testes com materiais à base da mistura de óxidos como suporte, não apresentam apenas a soma de seus efeitos individuais. A utilização de CeO₂, La₂O₃ e TiO₂ produziu efeitos diferentes sobre o desempenho catalítico, o que pode estar relacionado às diferenças produzidas na acidez dos catalisadores verificada

por análises de DTP-NH₃. O CeO₂ anulou o pico de dessorção de amônia a alta temperatura e provocou drástica diminuição no pico a baixa, enquanto La₂O₃ praticamente anula a dessorção a baixa temperatura sem contudo alterar significativamente o pico a alta temperatura e TiO₂ atua provocando a diminuição significativa de ambos os picos.

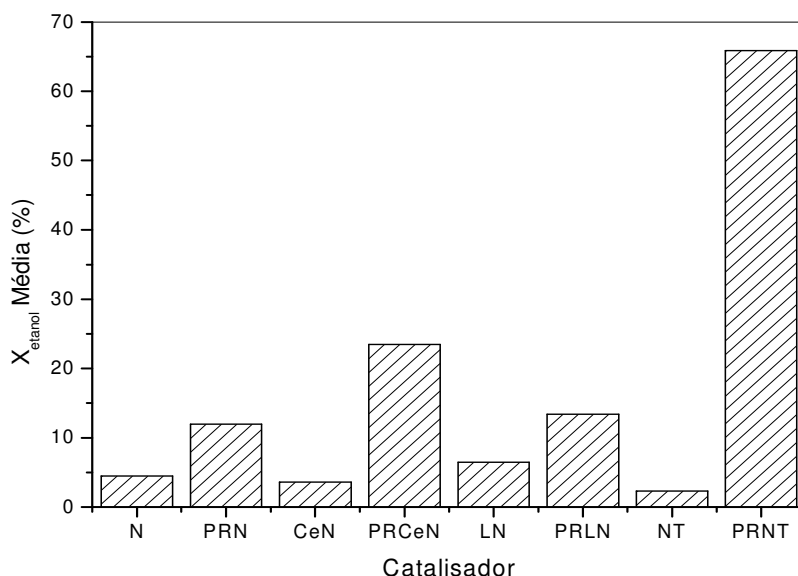


Figura 5.67 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/Nb₂O₅-M_xO_y (M = Ce; La; e Ti).

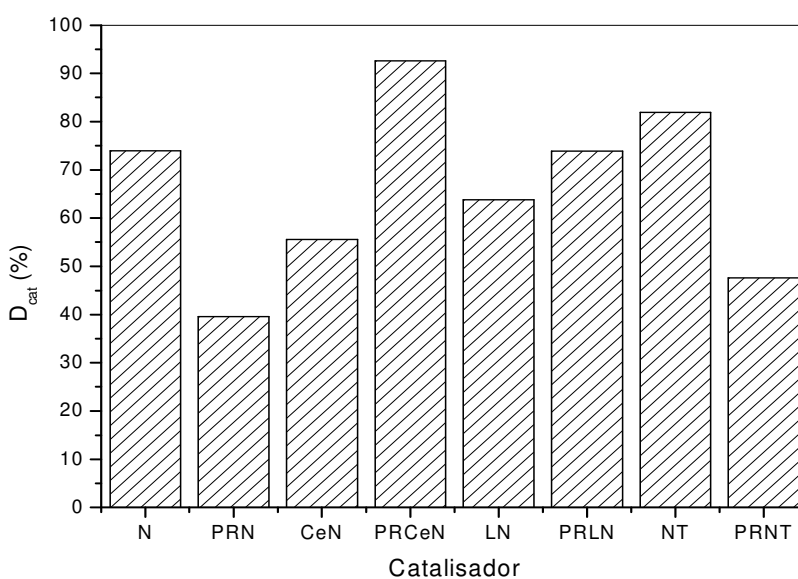


Figura 5.68 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/Nb₂O₅-M_xO_y (M = Ce; La; e Ti).

5.3.13.2 – Catalisadores Pd-Ru/CeO₂-M_xO_y (M = Nb; La; e Ti)

As Figuras 5.69 a 5.72 representam os resultados de seletividade média a produto, vazão média de produtos, conversão média de etanol e desativação catalítica, respectivamente para os catalisadores e suportes à base de CeO₂.

Os suportes apresentaram baixa conversão média de etanol e alta desativação catalítica. A adição de La₂O₃, Nb₂O₅ e TiO₂ ao óxido de cério modificou a seletividade a produto.

O óxido de lantânio favoreceu a formação de acetaldeído e éter etílico, produtos das reações de desidrogenação e desidratação do etanol em detrimento à formação de CO₂ observada com CeO₂ puro. Hidrogênio foi produzido principalmente via reações de formação de coque, como a decomposição do etanol e do eteno. Sobre CeO₂-Nb₂O₅, embora tenha ocorrido pequena formação de CO₂, ocorreu a promoção de reações de desidratação e desidrogenação com hidrogênio sendo gerado principalmente por decomposição do eteno. O suporte misto CeO₂-TiO₂ apresentou praticamente a mesma seletividade a CO₂ que o suporte CeO₂-Nb₂O₅, no entanto, com menor seletividade a produtos de desidratação, indicando que eteno é rapidamente consumido gerando H₂ e coque, o que justifica este material ter apresentado a maior desativação dentre os materiais à base de CeO₂.

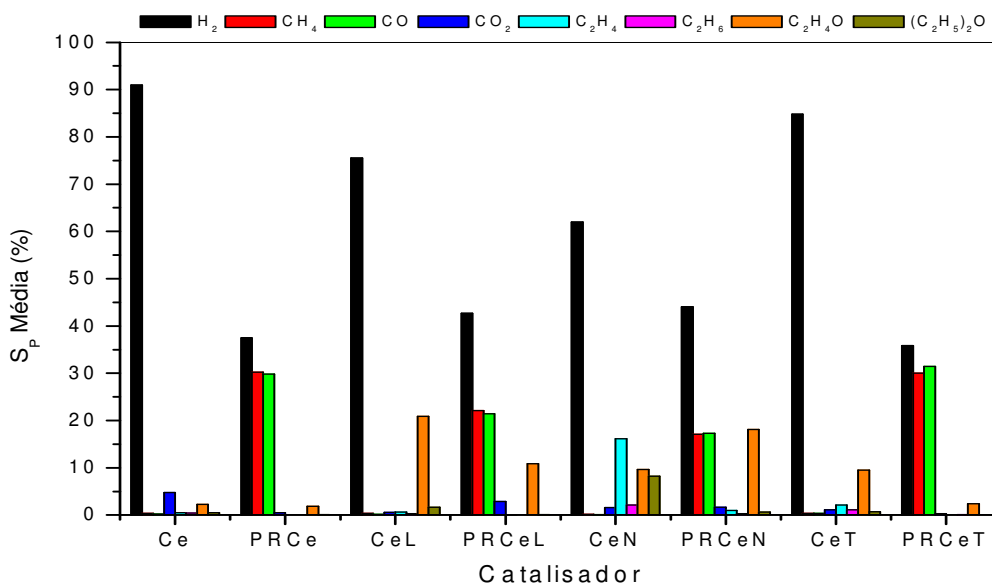


Figura 5.69 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/CeO₂-M_xO_y (M = Nb; La; e Ti).

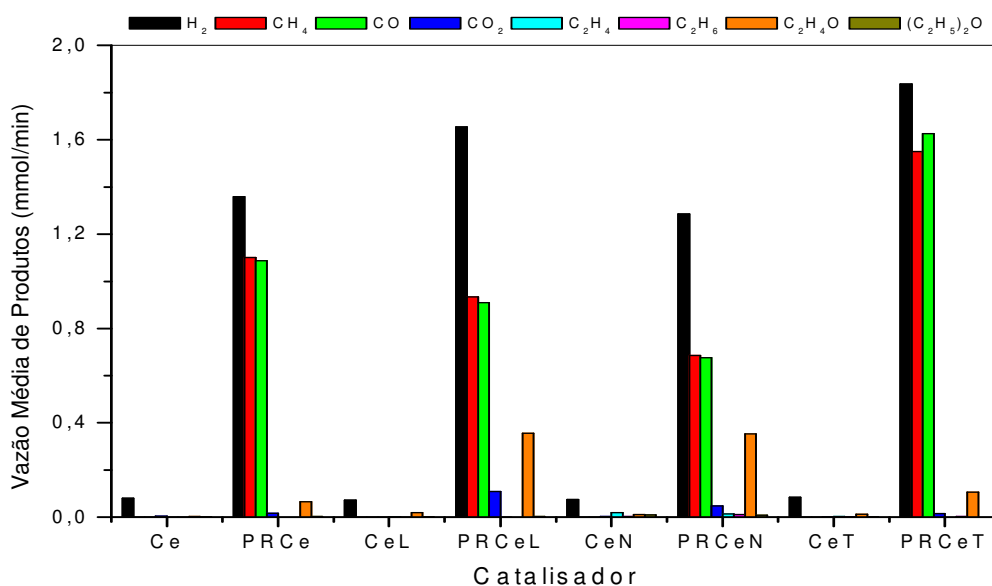


Figura 5.70 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/CeO₂-M_xO_y (M = Nb; La; e Ti).

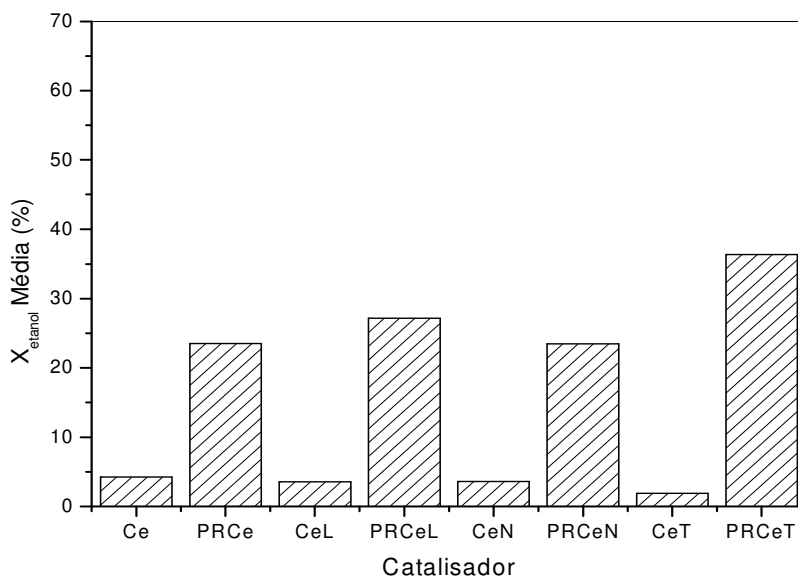


Figura 5.71 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/CeO₂-M_xO_y (M = Nb; La; e Ti).

O aumento da seletividade a CO₂, CH₄ e CO sobre o catalisador PRCeL em relação ao suporte misto CeL indica que a fase ativa Pd-Ru em contato com o suporte é responsável pela significativa melhora de desempenho obtida com o catalisador. A presença de La₂O₃ no catalisador PRCeL modificou o comportamento catalítico em

relação ao catalisador PRCe, sendo observada a diminuição da seletividade a CO e CH₄ associada a um aumento da seletividade a CO₂ e acetaldeído. Produtos de reações de desidratação não foram observados, porém a desativação acentuada indica o favorecimento de reações de formação de coque, possivelmente devido ao aumento da velocidade das reações de decomposição (etanol direto e eteno).

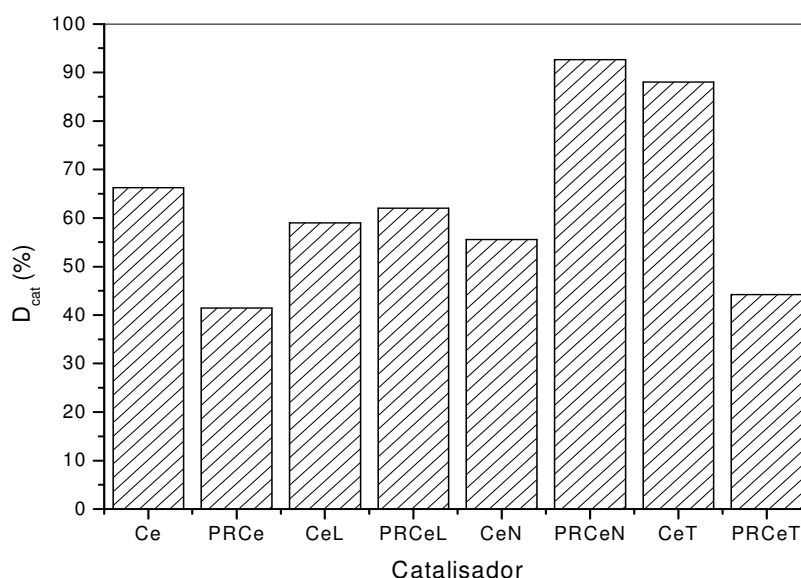


Figura 5.72 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/CeO₂-M_xO_y (M = Nb; La; e Ti).

Por sua vez, a combinação de CeO₂ com Nb₂O₅ no catalisador PRCeN não produziu efeito sobre a atividade à conversão de etanol em relação ao observado para o catalisador PRCe. No entanto, devido a alterações na vazão média dos produtos, com o aumento da seletividade a produtos de reações de desidratação do etanol, o catalisador apresentou acentuada desativação, indicando o aumento da velocidade para reações de decomposição gerando coque. A seletividade a CO₂ manteve-se no mesmo patamar do observado para o suporte CeN, porém a uma vazão maior.

O óxido de titânio no catalisador PRCeT promoveu a atividade à conversão de etanol com pequena perda na resistência à desativação em relação ao catalisador PRCe. O catalisador PRCeT apresentou baixa seletividade a CO₂ com hidrogênio sendo produzido via reações de decomposição e desidrogenação do etanol. A maior seletividade a CO do que a CH₄ indica a provável participação das reações de decomposição (C₂H₅OH → C + CO + H₂) ou de consumo de coque (C + H₂O → CO + H₂). Assim, a menor desativação observada para o catalisador PRCeT em relação aos catalisadores PRCeL e PRCeN pode ser atribuída à reação de consumo de coque e à

baixa seletividade do material à formação de eteno. Portanto, a combinação do óxido de cério com o óxido de titânio conferiu maior atividade em relação ao catalisador PRCe sem provocar grandes alterações na seletividade.

A ordem de atividade quanto ao consumo médio de etanol para os catalisadores segue $\text{PRCeT} > \text{PRCeL} > \text{PRCeN} \approx \text{PRCe}$ enquanto a ordem de seletividade à reação de reforma estabelecida com base na seletividade a CO_2 segue $\text{PRCeL} > \text{PRCeN} > \text{PRCeT} > \text{PRCe}$.

5.3.13.3 – Catalisadores Pd-Ru/La₂O₃-M_xO_y (M = Ce; Nb; e Ti)

Os resultados de seletividade média a produto, vazão média de produtos, conversão média de etanol e desativação catalítica para os suportes e para os catalisadores contendo óxido de lantânio são apresentados nas Figuras 5.73 a 5.76, respectivamente. Os suportes apresentaram baixa conversão média de etanol com importantes diferenças na seletividade média a produto. Os suportes LN e LT foram mais ativos à conversão de etanol que La₂O₃ e CeL sendo observado maior resistência à desativação em todos os suportes mistos.

O desempenho do suporte misto CeL em relação ao La₂O₃ indica que a adição de CeO₂ ao La₂O₃ promoveu o aumento da seletividade a CO₂ e éter etílico em detrimento a metano e eteno, indicando que metano seja produzido via craqueamento do eteno sobre o La₂O₃ puro, e que CO₂ possa ter sido produzido via reação de reforma a vapor do etanol.

A presença de Nb₂O₅ no suporte misto LN modificou drasticamente a seletividade média a produto em relação àquela observada com o La₂O₃ puro. O pentóxido de nióbio levou à diminuição da seletividade a acetaldeído e aumento da seletividade a eteno, éter etílico e etano. Estes resultados indicam que o Nb₂O₅ prejudica o desempenho do La₂O₃ favorecendo as reações de desidratação do etanol. Hidrogênio foi produzido possivelmente via reações de decomposição gerando coque.

Comparando-se o desempenho do suporte misto LT com o do La₂O₃ puro observa-se que a presença de TiO₂ provocou um pequeno aumento da seletividade média a éter etílico e CO₂ além de diminuição da seletividade a eteno e acetaldeído. Assim, o contato entre óxido de titânio e óxido de lantânio possivelmente promove a reação de desidratação, formando éter etílico, e a reação de reforma.

Em relação ao catalisador PRL, PRCeL apresentou maior seletividade média a CO e CH₄ além de maior conversão média de etanol e menor desativação catalítica. A seletividade a acetaldeído diminuiu aproximadamente à metade com a seletividade a CO₂ mantendo-se praticamente constante. O aumento das seletividades médias a CO e CH₄

pode ser associado à diminuição da seletividade a acetaldeído via aumento da atividade para a reação de decomposição do etanol. Deste modo, pode-se atribuir à presença de CeO₂ no catalisador PRCeL a atividade à quebra da ligação C-C tornando-o mais seletivo à reação de decomposição do etanol que à reação de desidrogenação em relação ao catalisador PRL.

O catalisador PRLN, em relação aos demais, apresentou maior seletividade a CO₂ e acetaldeído com menores valores a CH₄ e CO, o que indica o favorecimento das reações de reforma a vapor e desidrogenação em detrimento das reações de decomposição do etanol. O material apresentou a menor conversão média de etanol e sua desativação foi menor apenas que a do catalisador PRL. Pode-se atribuir à presença de Nb₂O₅ a perda de atividade a reações de decomposição e o aumento da atividade a reações de produção de CO₂ (reforma a vapor, deslocamento gás d'água).

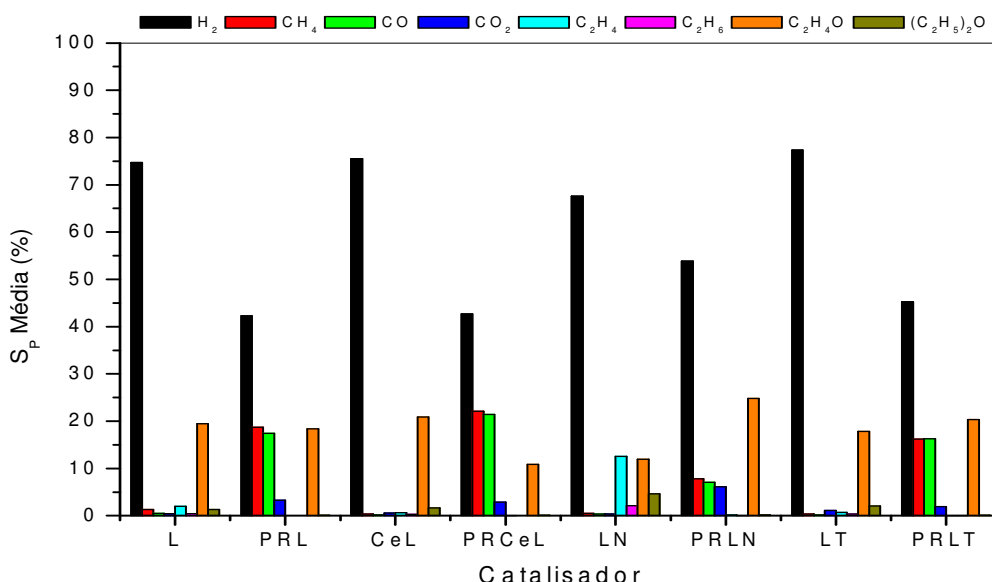


Figura 5.73 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/La₂O₃- M_xO_y (M = Ce; Nb; e Ti).

Em relação ao catalisador PRL, o catalisador PRLT apresentou maior atividade e resistência à desativação. Mudanças sensíveis na seletividade média, como um pequeno aumento a acetaldeído associado à diminuição a CH₄, CO e CO₂, foram observadas. O TiO₂ praticamente não altera a seletividade média a produto, no entanto, a maior atividade e resistência à desativação podem indicar a diminuição da atividade a reações de decomposição formando coque. Portanto, é possível que TiO₂ contribua com o desempenho do catalisador PRLT inibindo a decomposição do etanol a coque.

A seletividade a CO menor que a CH₄ sobre os catalisadores PRL, PRCeL e PRLN indicam a tendência do La₂O₃ em contato com Pd-Ru em favorecer a reação de deslocamento gás d'água ou o craqueamento do eteno gerando CH₄.

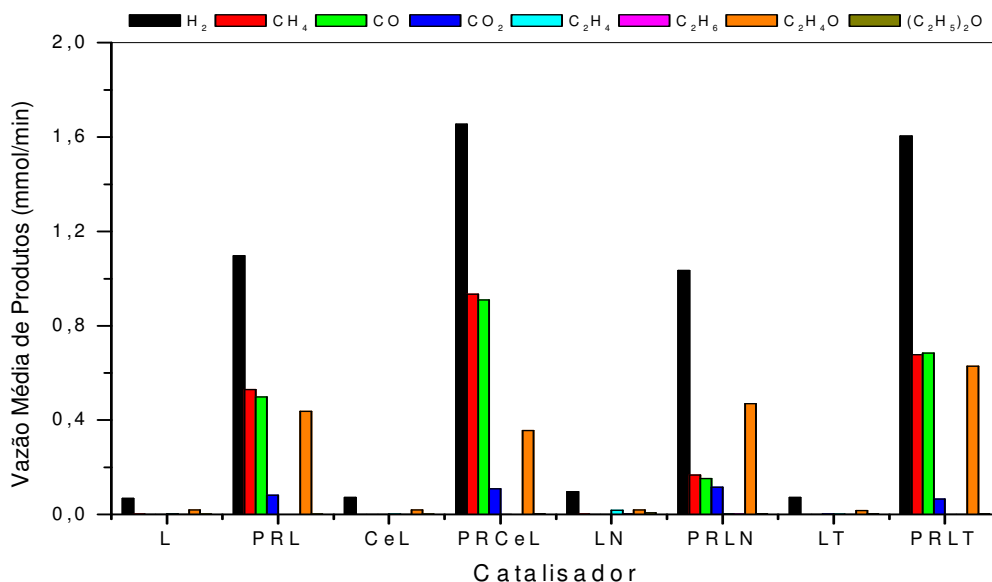


Figura 5.74 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/La₂O₃- M_xO_y (M = Ce; Nb; e Ti).

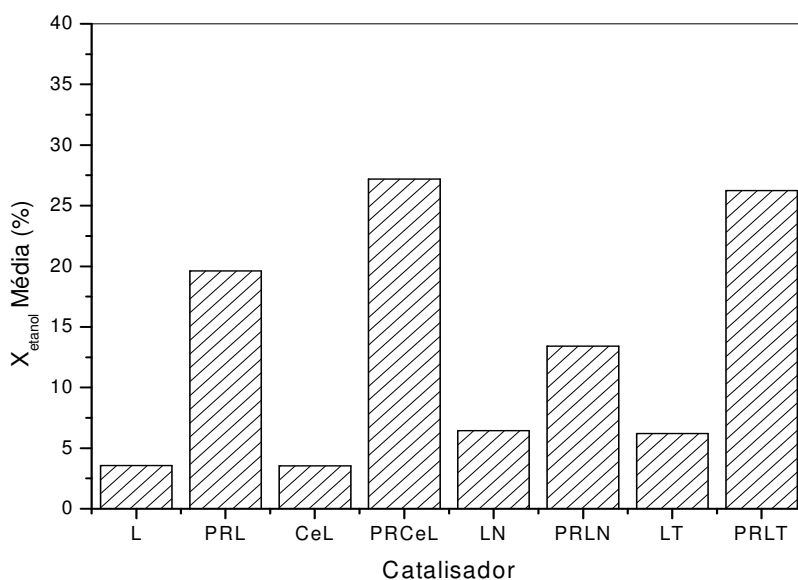


Figura 5.75 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/La₂O₃- M_xO_y (M = Ce; Nb; e Ti).

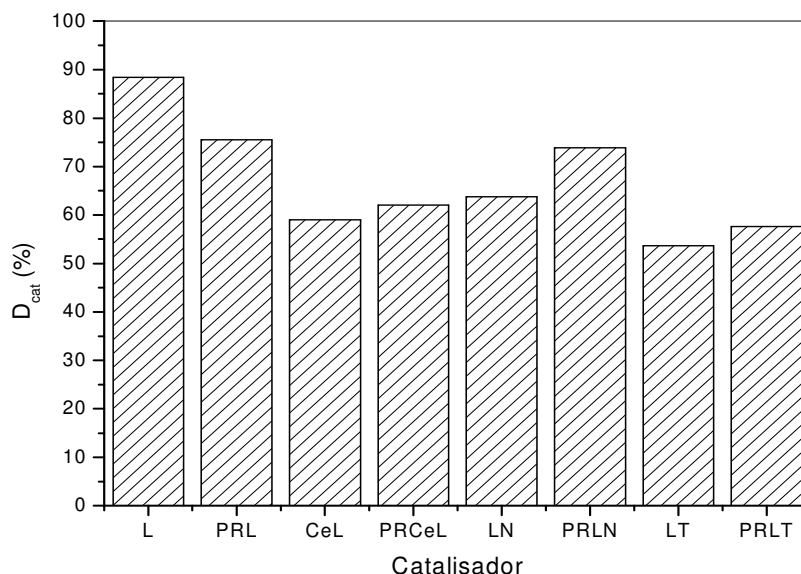


Figura 5.76 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/La₂O₃- M_xO_y (M = Ce; Nb; e Ti).

Sobre todos os catalisadores, praticamente não foi observada a presença de eteno e éter etílico entre os produtos da reação, indicando que ou a seletividade destes materiais a reações de desidratação é muito baixa, ou eles são muito ativos à conversão de eteno via reações de craqueamento e decomposição.

O catalisador PRLN, devido a seu melhor desempenho na produção de CO₂ e à baixa formação de produtos das reações de desidratação, foi selecionado para testes onde se pretende verificar a influência da temperatura sobre o desempenho catalítico.

5.3.13.4 – Catalisadores Pd-Ru/TiO₂-M_xO_y (M = Ce; La; e Nb)

As Figuras 5.77 a 5.80 representam os resultados de seletividade média a produto, vazão média dos produtos, conversão média de etanol e desativação catalítica, respectivamente, para suportes mistos e catalisadores contendo TiO₂.

Comparando os resultados dos suportes mistos aos do TiO₂ puro, pode-se destacar a maior atividade do material LT à conversão do etanol e sua menor desativação. Os suportes CeT e NT apresentaram baixa conversão de etanol e desativação maior que 80%.

A mistura CeT apresentou menor seletividade a acetaldeído, eteno e éter etílico, com pequeno aumento a CO₂ e C₂H₆. Estes resultados indicam que o CeO₂ promoveu a diminuição da atividade à reação de desidrogenação e o aumento da atividade para as reações de decomposição formando coque, o que vai de encontro com o aumento da

seletividade a H₂ e a maior desativação.

O suporte LT apresentou menor seletividade a produtos de desidratação que o TiO₂. Um pequeno aumento da seletividade média a CO₂, além da diminuição a acetaldeído, também foi observado. A diminuição da seletividade a produtos da desidratação e o aumento da seletividade a H₂ com pequena contribuição da reação de reforma indicam que o melhor desempenho obtido com o suporte LT pode ser atribuído à perda de atividade para as reações de desidratação do etanol e de decomposição de eteno.

O pior desempenho dentre os suportes à base de TiO₂ foi obtido para o material NT. A presença de Nb₂O₅ aumentou a seletividade média para produtos das reações de desidratação do etanol (eteno e éter etílico). A seletividade a acetaldeído e H₂ foi conseqüentemente menor que sobre TiO₂ puro. O material apresentou a maior desativação entre os suportes à base de TiO₂.

A comparação entre os desempenhos do catalisador PRT com os catalisadores preparados em suportes mistos à base de TiO₂ permitem avaliar a importância do segundo óxido utilizado como suporte. Em geral, o emprego do suporte misto à base de TiO₂ produziu efeitos positivos, aumentando a atividade à conversão de etanol e diminuindo a desativação catalítica.

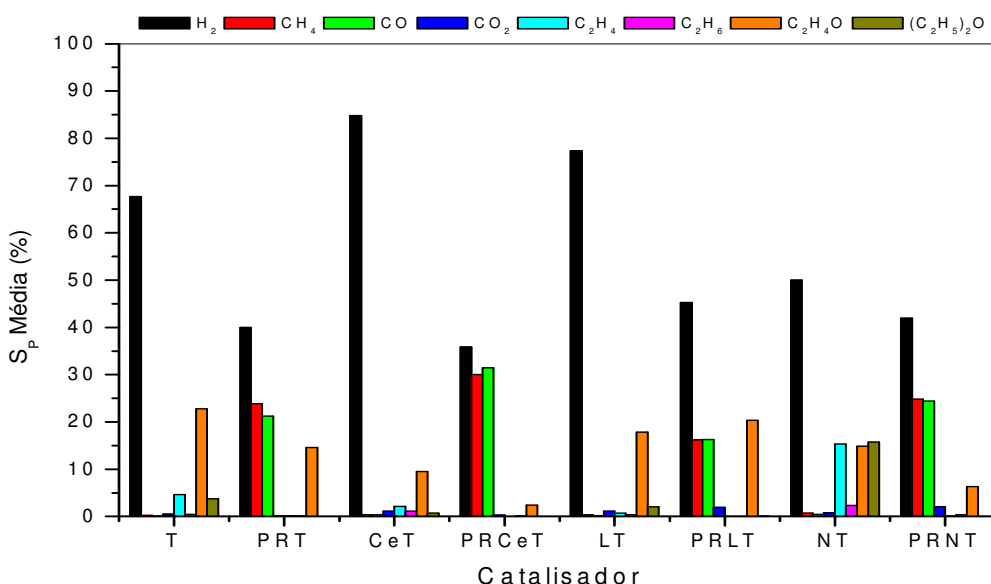


Figura 5.77 – Seletividade média a produto: Pd-Ru/TiO₂-M_xO_y (M = Ce; La; e Nb).

O catalisador PRCeT apresentou maior seletividade à produção de CH₄ e CO do que a acetaldeído, indicando que CeO₂ contribui para as reações de decomposição do

etanol facilitando a quebra da ligação C-C. A seletividade a CO maior que a CH₄ indica a possível ocorrência das reações de decomposição (C₂H₅OH → C + CO + 3H₂) e/ou reforma incompleta do etanol (C₂H₅OH + H₂O → 2CO + 4H₂).

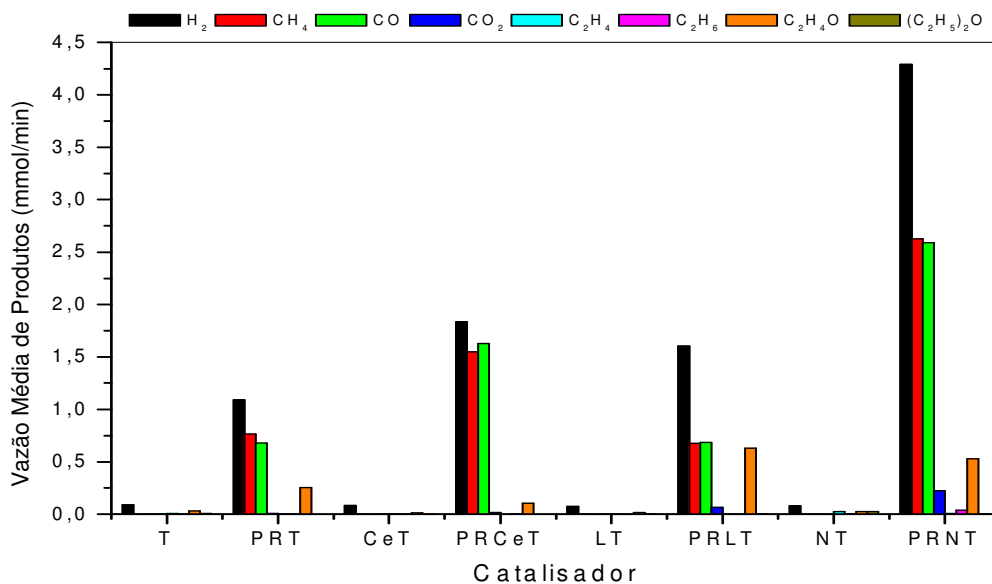


Figura 5.78 – Vazão média de produtos: Pd-Ru/TiO₂-M_xO_y (M = Ce; La; e Nb).

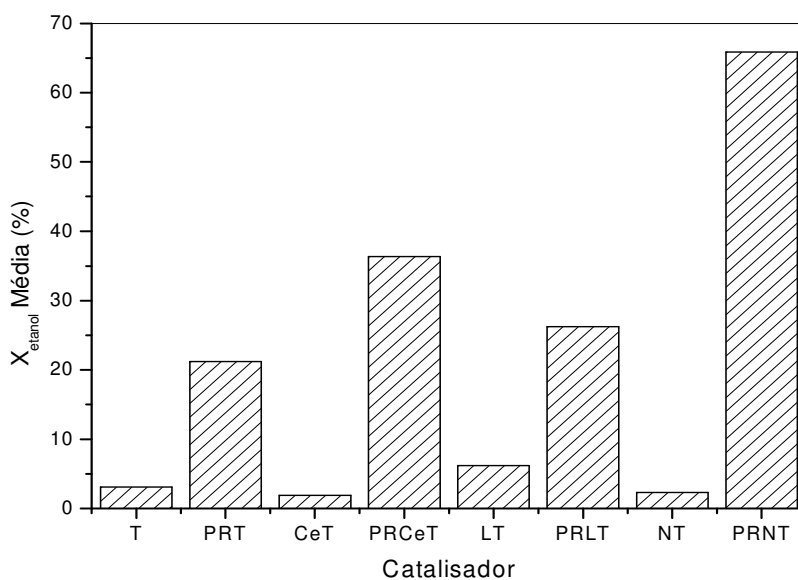


Figura 5.79 – Conversão média de etanol: Pd-Ru/TiO₂-M_xO_y (M = Ce; La; e Nb).

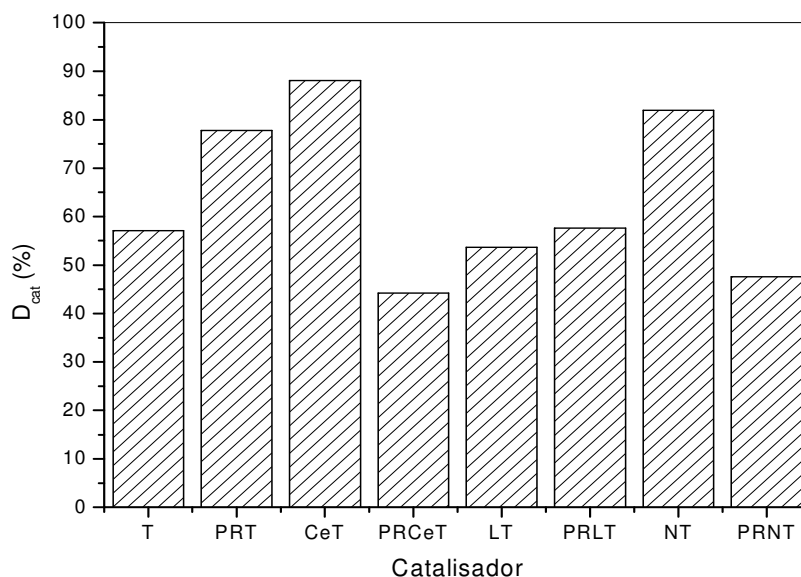


Figura 5.80 – Desativação dos catalisadores Pd-Ru/TiO₂-M_xO_y (M = Ce; La; e Nb).

Sobre o catalisador PRLT observa-se maior seletividade a acetaldeído do que a produtos C₁ com a ocorrência preferencial da reação de desidrogenação em relação à reação de decomposição do etanol. O aumento da seletividade média a CO₂, no entanto, pode ser considerado o grande benefício gerado pelo emprego do La₂O₃.

O catalisador PRNT foi o mais ativo à conversão de etanol dentre todos os catalisadores testados, produzindo hidrogênio via reações de decomposição do etanol, desidrogenação e reforma a vapor. Devido à alta atividade à conversão de etanol e à baixa desativação, além de uma distribuição de produtos com alta seletividade a C₁, o catalisador PRNT foi escolhido para a continuidade dos testes catalíticos, onde o desempenho catalítico é avaliado em função da temperatura empregada nos testes.

5.4 – Influência da Temperatura

A influência da temperatura sobre o desempenho dos catalisadores PRLN e PRNT foi verificada em testes catalíticos realizados a 300 °C, 375 °C e 450 °C utilizando-se massa de catalisador igual a 7 g, razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10/1 e W/F_{A0} igual a 17,16 (g_{cat} h/mol), onde F_{A0} refere-se à vazão molar de alimentação do etanol.

5.4.1 – Catalisador PRLN

5.4.1.1 – Teste a 375 °C

As figuras 5.81 e 5.82 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste realizado com catalisador PRLN a 375 °C.

O catalisador apresentou boa atividade inicial, com conversão de etanol próxima a 40% na primeira hora, com pequena perda de atividade observada durante a segunda e terceira horas de teste, assumindo uma tendência à estabilidade a partir da terceira hora.

A partir da Figura 5.82 tem-se um indicativo de que hidrogênio tenha sido produzido principalmente via reação de reforma a vapor do etanol com grande participação das reações de desidrogenação e de decomposição do etanol. A seletividade a CO₂ permanece praticamente constante durante todo o teste enquanto a seletividade a acetaldeído aumenta significativamente durante as três primeiras horas de teste.

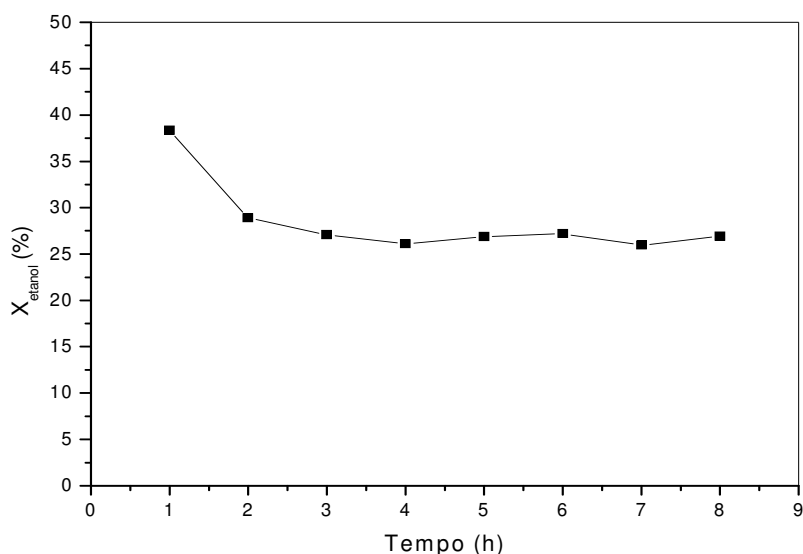


Figura 5.81 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN₃₇₅.

A seletividade a CO foi sempre maior que a seletividade a CH₄ indicando a ocorrência simultânea das reações de decomposição de etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$ e $C_2H_5OH \rightarrow C + CO + 3H_2$), da reação de reforma parcial do etanol ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$), e/ou da reação de reforma do metano, menos provável sob as condições do teste. Eteno e etano apresentaram seletividades praticamente constantes ao longo do teste, porém em valor sempre inferior a 1%.

A pequena desativação catalítica pode ser atribuída à deposição de coque sobre a superfície catalítica devido às reações de formação de carbono como decomposição do eteno e do etanol.

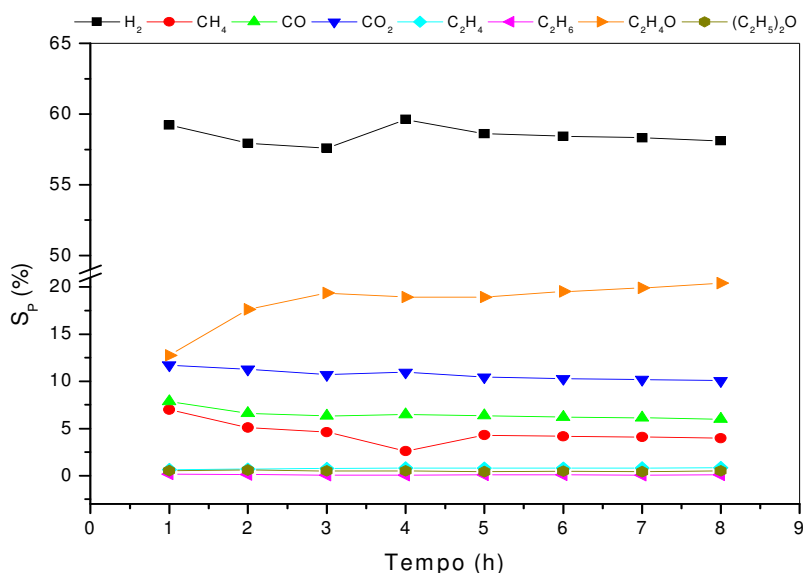


Figura 5.82 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN₃₇₅.

5.4.1.2 – Teste a 450 °C

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste com catalisador PRLN à temperatura de 450 °C são apresentados nas Figuras 5.83 e 5.84, respectivamente.

A conversão inicial de etanol atingiu valores muito próximos a 90% sendo observada a perda progressiva de atividade com o tempo de reação sem uma tendência à estabilidade.

Os resultados indicam alta seletividade a hidrogênio, que é produzido preferencialmente via reação de reforma a vapor do etanol, conforme evidenciado pela alta seletividade a CO₂. Participam do processo de produção de H₂, porém menos intensamente, as reações de decomposição do etanol, além da desidrogenação gerando acetaldeído. Valores de seletividade a CO maiores que a CH₄ indicam a ocorrência da reação de reforma incompleta e/ou de decomposição do etanol levando à formação de carbono. A seletividade a acetaldeído é inicialmente muito baixa, aumentando até a terceira hora de reação e permanecendo praticamente inalterada até o término do teste

catalítico. A seletividade a produtos das reações de desidratação, eteno e éter etílico, aumentam muito lentamente com o tempo de reação.

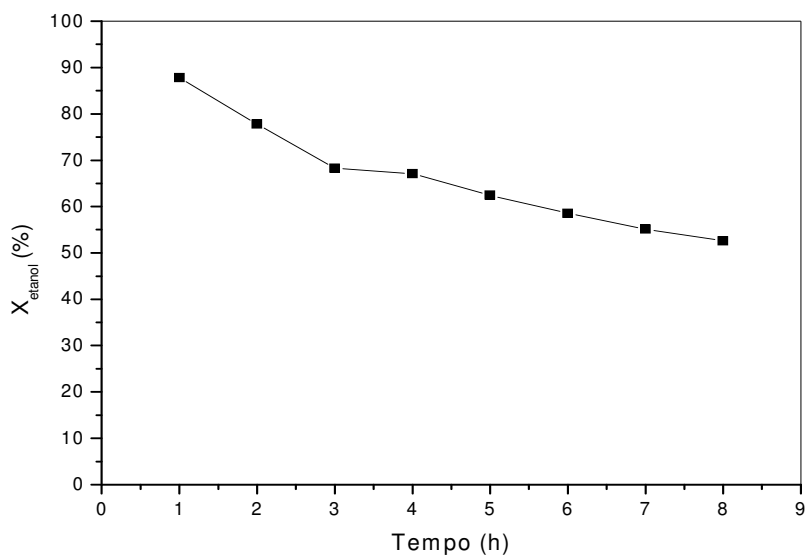


Figura 5.83 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRLN₄₅₀.

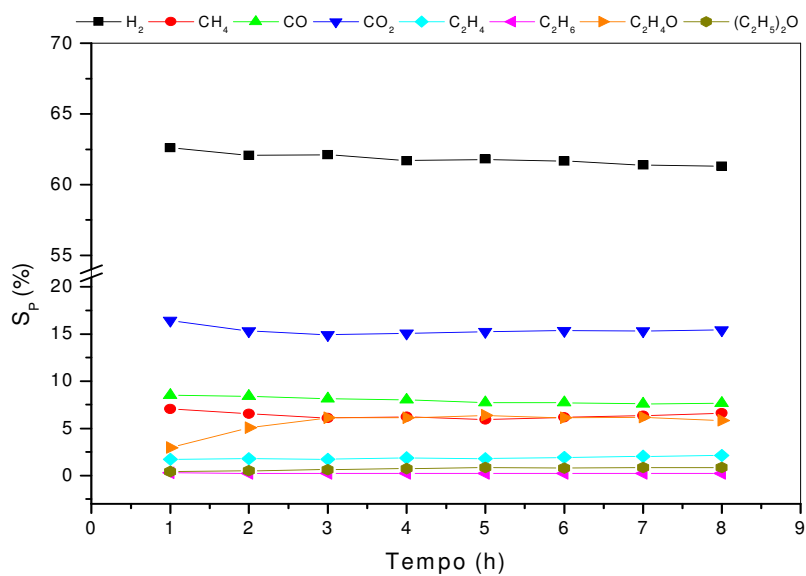


Figura 5.84 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRLN₄₅₀.

A desativação do catalisador pode ter decorrido das reações de decomposição do etanol e de decomposição do eteno, ambas conduzindo à formação de coque sobre a superfície catalítica.

5.4.2 – Catalisador PRNT

5.4.2.1 – Teste a 375 °C

Nas Figuras 5.85 e 5.86 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto respectivamente, do teste a 375 °C com o catalisador PRNT.

Os resultados de conversão de etanol indicam uma acentuada desativação do catalisador. A conversão de etanol sofre uma diminuição ao longo do teste, da ordem de quatro vezes o valor observado para a primeira hora.

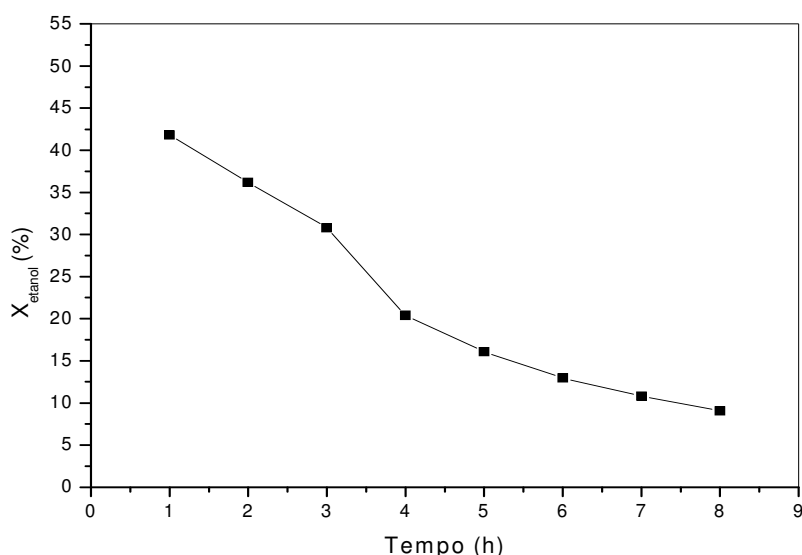


Figura 5.85 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT₃₇₅.

Os resultados de seletividade a produto demonstram uma forte tendência do catalisador a produzir hidrogênio via reações de desidrogenação e decomposição do etanol ($C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$) com ínfima participação da reação de reforma a vapor. A seletividade a acetaldeído aumenta durante a primeira metade do teste sofrendo uma pequena diminuição na metade seguinte. Já a seletividade a eteno, aumenta rapidamente nas três primeiras horas e apresenta um leve declínio durante o restante do teste. As seletividades a metano e monóxido de carbono, diminuem sensivelmente durante as quatro primeiras horas, estabilizando-se nas horas seguintes. A seletividade a

CO manteve-se sempre maior que a seletividade a CH₄ indicando a participação da reação de reforma incompleta no processo de produção de hidrogênio. Um aumento próximo à linearidade com o tempo pode ser observado na seletividade a éter etílico.

Devido à alta seletividade a eteno, pode-se atribuir a desativação catalítica à deposição de coque via decomposição do eteno, ajudando a justificar a elevada seletividade a H₂.

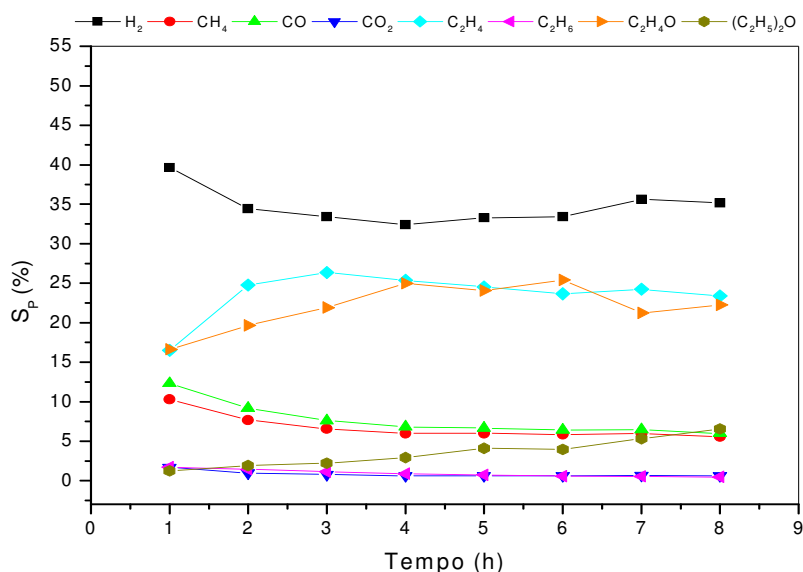


Figura 5.86 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT₃₇₅.

5.4.2.2 – Teste a 450 °C

As Figuras 5.87 e 5.88 representam os resultados de conversão de etanol e de seletividade a produto para o teste a 450 °C com o catalisador PRNT. O catalisador apresentou alta atividade inicial à conversão de etanol na primeira hora de teste seguida por acentuada desativação na hora seguinte e por uma leve tendência à estabilidade observada a partir da quarta hora.

Os resultados de seletividade a produto indicam a produção de hidrogênio via reações de desidrogenação e decomposição do etanol com modesta participação da reação de reforma a vapor, indicada pela seletividade a CO₂. A maior seletividade a CH₄ em relação a CO pode ser atribuída à reação de craqueamento do eteno (C₂H₄ + 2H₂ → 2CH₄). O sistema apresentou baixa seletividade a éter etílico, demonstrando maior

potencial para a reação de desidratação levando a eteno. A desativação catalítica pode ser atribuída à formação de coque via reação de decomposição do eteno.

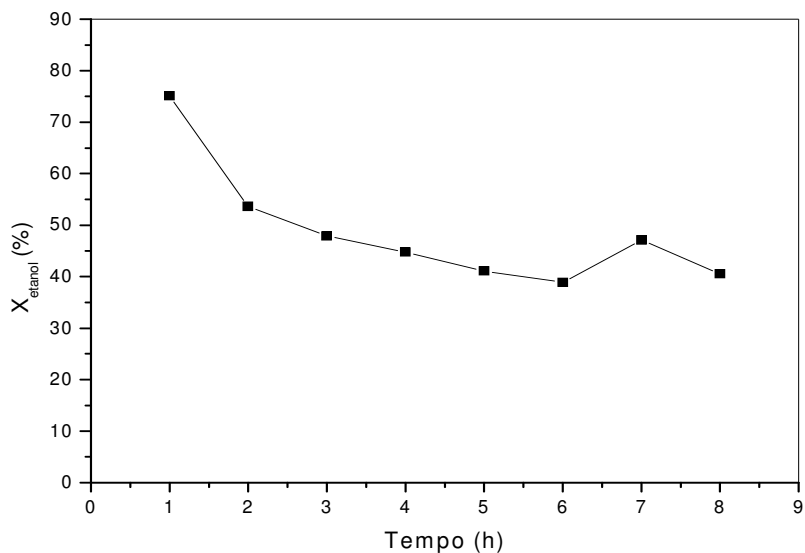


Figura 5.87 – Conversão de etanol sobre o catalisador PRNT₄₅₀.

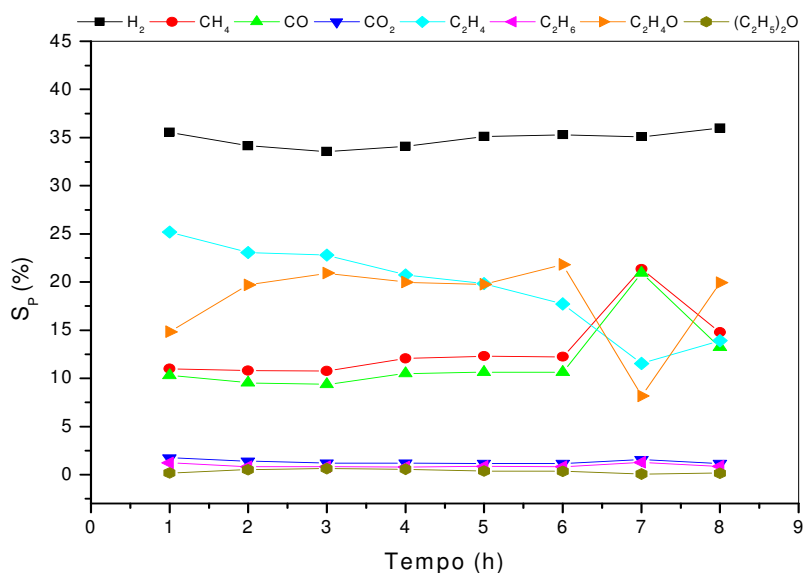


Figura 5.88 – Seletividade a produtos sobre o catalisador PRNT₄₅₀.

O comportamento catalítico entre a sexta e oitava hora de reação foi particularmente interessante, apresentando uma súbita inversão nas seletividades às

reações de desidrogenação e de decomposição do etanol associada a uma sensível diminuição na seletividade a eteno.

5.4.3 – Discussão Comparativa dos Resultados

5.4.3.1 – Catalisador PRLN

As Figuras 5.89 a 5.92 representam os resultados dos testes catalíticos realizados com o catalisador PRLN sob diferentes condições de temperatura. A partir das Figuras 5.91 e 5.92 pode-se observar que o aumento da temperatura produziu efeitos positivos sobre o desempenho catalítico, aumentando a conversão média de etanol e diminuindo a desativação do catalisador.

Os resultados das Figuras 5.89 e 5.90 indicam que à temperatura de 300 °C a produção de hidrogênio ocorre principalmente via reações de desidrogenação, decomposição e reforma a vapor do etanol, praticamente não sendo observados produtos de reações de desidratação do etanol.

Comparando-se os resultados do teste a 375 °C com o teste a 300 °C, pode-se concluir que o aumento da temperatura provoca o aumento da seletividade à reação de reforma a vapor do etanol e a diminuição na participação das reações de desidrogenação e decomposição do etanol na produção de H₂. Além disso, pode-se concluir que a ocorrência da reação de reforma incompleta observada a partir da comparação entre as seletividades a CO e CH₄ contribui sensivelmente para a produção de H₂, uma vez que ocorre o aumento da conversão de etanol e a diminuição da desativação catalítica.

À temperatura de 450 °C, o catalisador apresentou o melhor desempenho, com maior atividade à conversão de etanol via reação de reforma a vapor e decomposição, diminuindo a seletividade a acetaldeído. O aumento da temperatura também conduziu ao aumento da seletividade para produção de eteno e éter etílico, produtos de reações de desidratação do etanol.

Os resultados dos testes para verificação da influência da temperatura sobre o desempenho do catalisador PRLN, concordam com os resultados da análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol realizada por GARCIA e LABORDE (1991). Os pesquisadores concluíram que água em excesso, pressão atmosférica e temperaturas de reação superiores a 377 °C favorecem a produção de hidrogênio, minimizam a produção de CH₄ e inibem termodinamicamente a formação de carbono.

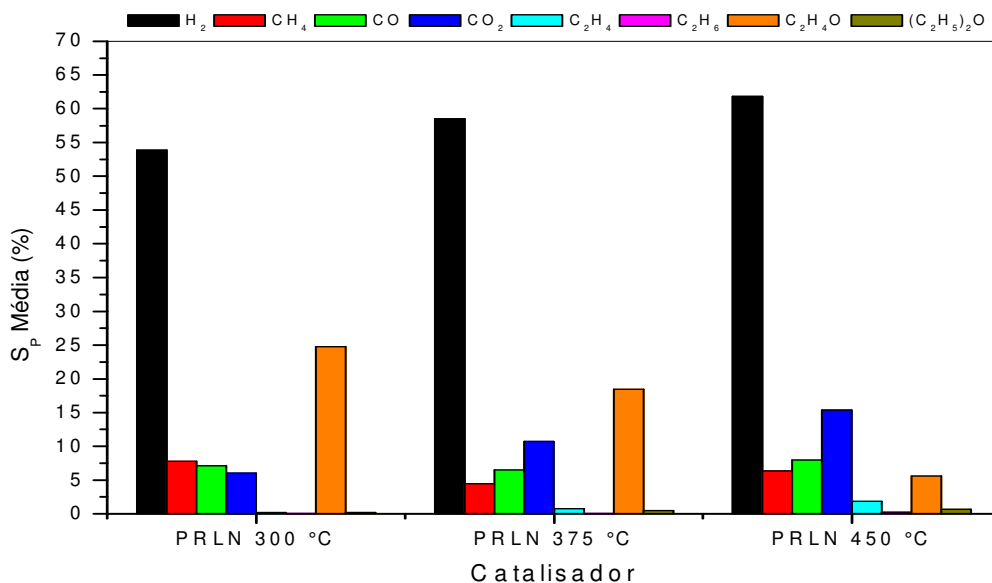


Figura 5.89 – Influência da temperatura sobre a seletividade média a produto: PRLN.

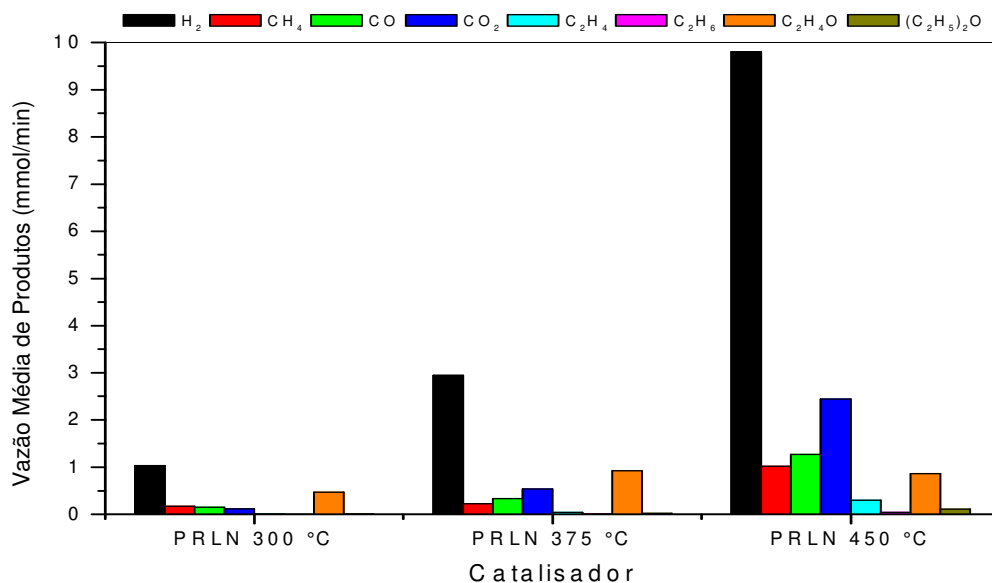


Figura 5.90 – Influência da temperatura sobre a vazão média dos produtos: PRLN.

Sobre o catalisador PRLN as reações de desidratação não competem pelos sítios ativos com as reações de desidrogenação, decomposição e principalmente reforma a vapor, uma vez que o aumento da seletividade média a produtos de reações de desidratação aparenta ser proporcional ao aumento da atividade à conversão de etanol

decorrente do aumento da temperatura. É possível que o aumento da temperatura promova o aumento da atividade à formação de CO_2 via remoção de carbono da superfície catalítica conforme modelo apresentado por FATSIKOSTAS *et al.* (2002) para catalisadores de níquel suportados em La_2O_3 .

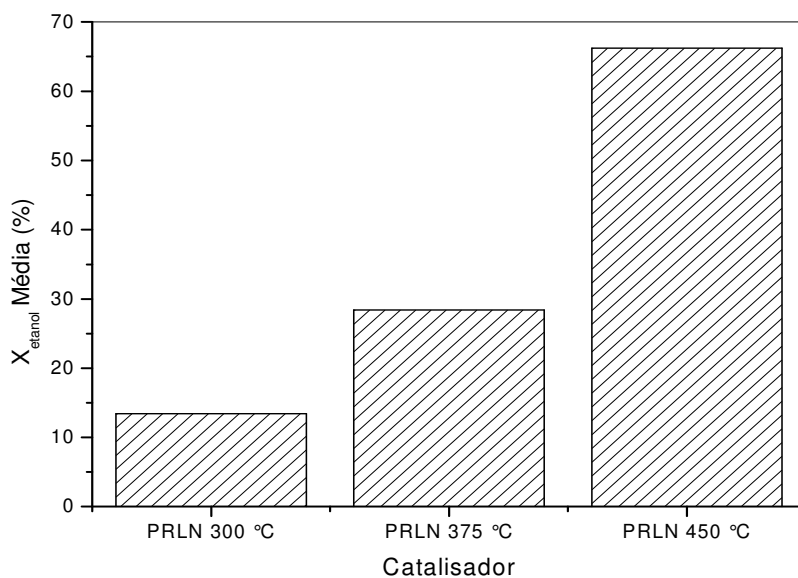


Figura 5.91 – Influência da temperatura sobre a conversão média de etanol: PRLN.

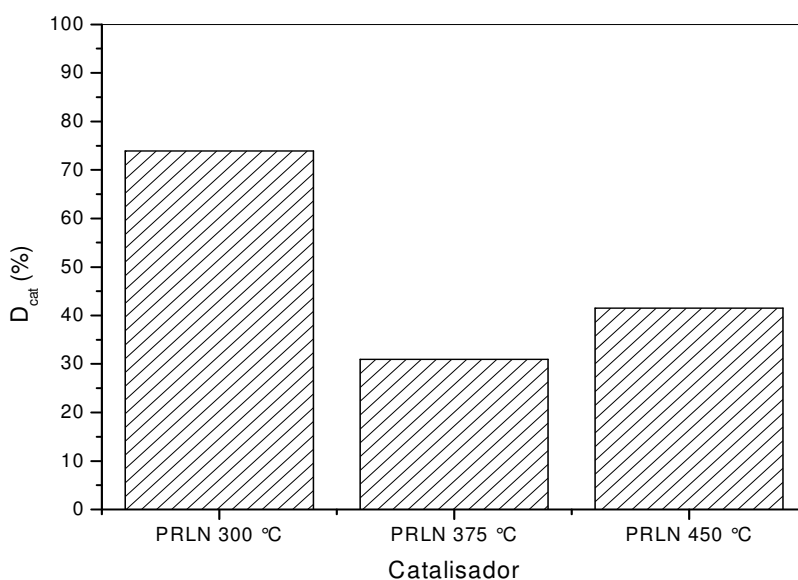


Figura 5.92 – Influência da temperatura sobre a desativação do catalisador PRLN.

Os progressos alcançados com o aumento da temperatura para o catalisador PRLN, apresentando significativo aumento da seletividade à reação de reforma a vapor, indicam que outros materiais com capacidade similar à produção de CO₂ devem ser avaliados em temperaturas mais altas que 300 °C antes de serem totalmente descartados. O aumento da temperatura levou a um aumento muito significativo da atividade do catalisador PRLN, de modo que a produção de eteno e éter etílico pode ser resultado direto deste aumento. Além disso, comparando estes resultados com os da literatura, especialmente os de FATSIKOSTAS *et al.* (2002) e LIGURAS *et al.* (2003) tem-se a clara impressão de que os teores de Pd e Ru podem ser otimizados com relação à atividade e à seletividade a produtos da reação de reforma a vapor do etanol.

5.4.3.2 – Catalisador PRNT

As Figuras 5.93 a 5.96 representam os resultados dos testes catalíticos do catalisador PRNT sob diferentes temperaturas. O aumento da temperatura produziu alterações na atividade à conversão de etanol, na seletividade a produto e na desativação catalítica.

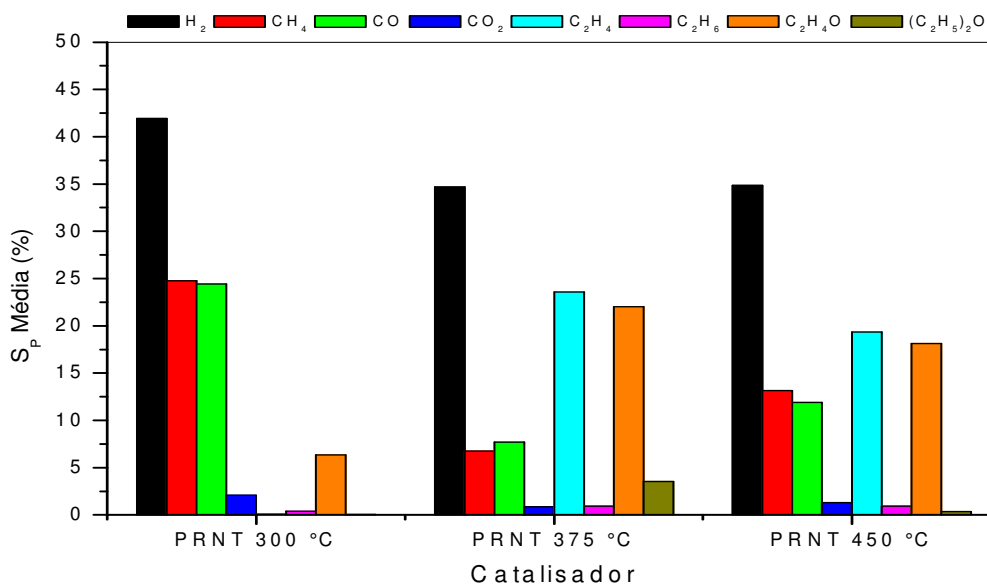


Figura 5.93 – Influência da temperatura sobre a seletividade média a produto: PRNT.

No teste a 300 °C, hidrogênio foi produzido preferencialmente via decomposição, desidrogenação e reforma do etanol com eteno sendo produzido via desidratação do

etanol e sendo rapidamente consumido para gerar etano e metano na reação de craqueamento.

O aumento da temperatura para 375 °C provocou a diminuição da conversão de etanol, o aumento da desativação catalítica e significativas mudanças na seletividade a produto. A produção de H₂ foi diminuída em função do aumento da seletividade a eteno e éter etílico. A seletividade a CH₄, CO, e CO₂ também diminuiu, enquanto um aumento da seletividade a acetaldeído foi observado indicando a perda de atividade do catalisador à quebra da ligação C-C no processo de decomposição do etanol. A maior quantidade de CO em relação a CH₄ e a diminuição da seletividade a CO₂ podem ser atribuídas a um aumento da seletividade à reação de reforma incompleta do etanol associado à diminuição na atividade ao craqueamento do eteno e ao aumento de sua decomposição, o que explica a baixa atividade à conversão do etanol e a acentuada desativação ocorrendo possivelmente via deposição de coque.

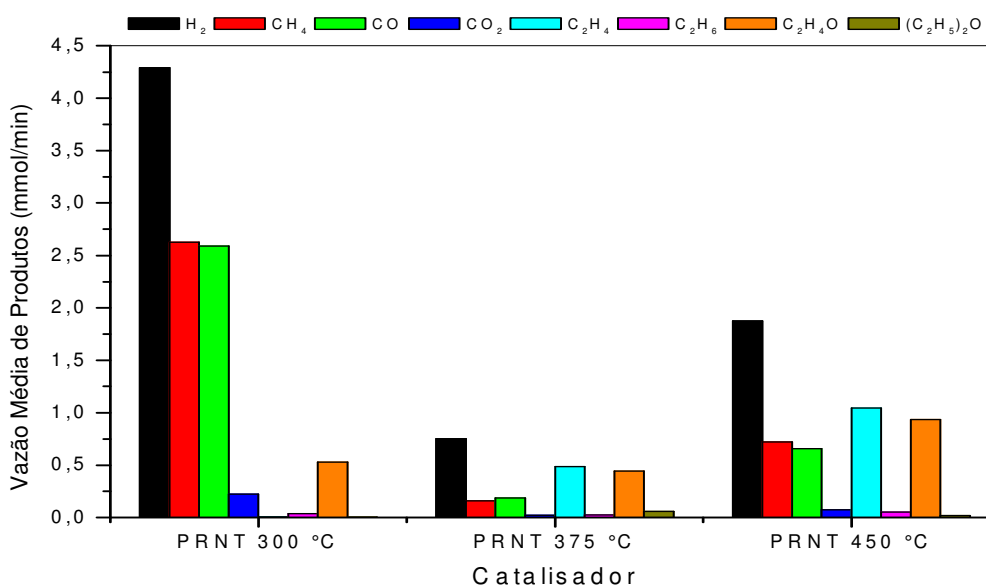


Figura 5.94 – Influência da temperatura sobre a vazão média dos produtos: PRNT.

Os resultados do teste a 450 °C evidenciam um aumento da atividade à conversão de etanol com relação ao teste a 375 °C, porém, uma diminuição com relação ao teste a 300 °C. A produção de H₂ a 450 °C ocorreu via reação de desidrogenação, decomposição e reforma do etanol. Um aumento da seletividade a produtos C₁ (CH₄, CO e CO₂) em relação ao teste realizado a 375 °C foi observado com a produção de metano maior que a de CO, o que pode ter resultado de um aumento da seletividade à reação de

craqueamento do eteno, da reação de metanação e/ou da reação de deslocamento gás d'água.

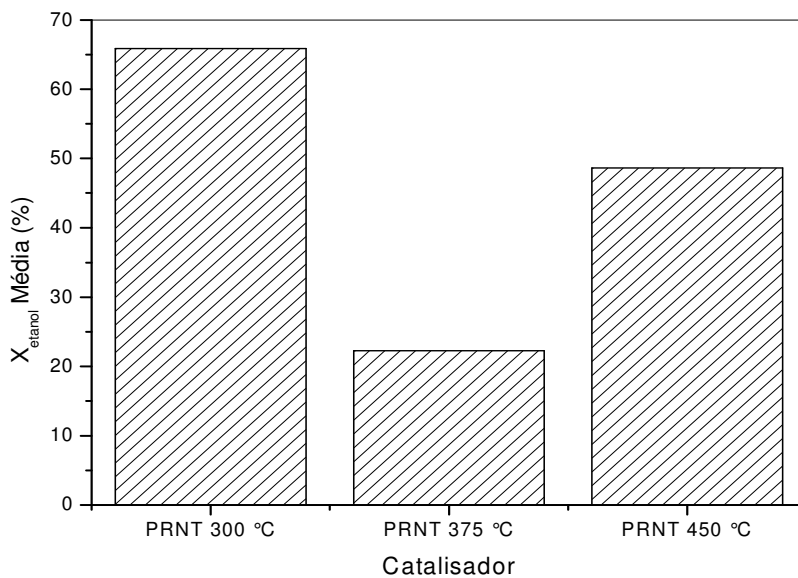


Figura 5.95 – Influência da temperatura sobre a conversão média de etanol: PRNT.

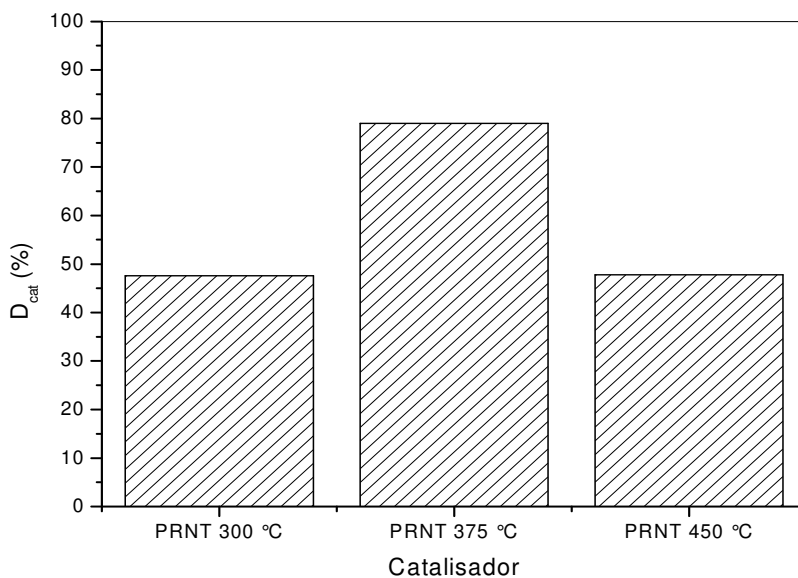


Figura 5.96 – Influência da temperatura sobre a desativação do catalisador PRNT.

Enquanto a 300 °C o processo parece ser dominado pela desidrogenação e decomposição do etanol, a 375 °C a desidratação parece competir pelos sítios ativos com as reações de desidrogenação e decomposição do etanol. A 450 °C tem-se o aumento da atividade catalítica com um pequeno aumento da seletividade a produtos da decomposição do etanol associado à diminuição da seletividade a éter etílico, porém com a reação de desidratação a eteno competindo praticamente no mesmo nível com as reações de desidrogenação e decomposição do etanol.

Assim, pode-se concluir que a produção de hidrogênio sobre o catalisador PRNT é maximizada à temperatura de 300 °C pela supressão da reação de desidratação do etanol a eteno e pela alta seletividade demonstrada pelo catalisador às reações de desidrogenação e decomposição do etanol.

Em virtude do fraco desempenho do catalisador PRNT quanto à maximização da reação de reforma a vapor do etanol em decorrência do aumento da temperatura de reação e dos progressos obtidos em testes com o catalisador PRLN, foi concluído pela continuidade do trabalho empregando o catalisador PRLN.

5.5 – Influência da Razão Molar H_2O/C_2H_5OH e da Vazão

5.5.1 – PRLN: 450 °C; $H_2O/C_2H_5OH=3/1$; e $W/F_{A0}=6,27$ (g_{cat} h/mol)

Nas Figuras 5.97 e 5.98 são apresentados os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste de influência da razão molar H_2O/C_2H_5OH sobre o desempenho do catalisador PRLN à temperatura de 450 °C.

A partir da Figura 5.97 observa-se uma boa conversão inicial de etanol com rápida desativação do catalisador ocorrendo durante a segunda hora, e uma lenta perda de atividade durante as quatro horas seguintes indicando tendência à estabilidade.

As curvas de seletividade a produto indicam que a produção de hidrogênio ocorre principalmente via reações de reforma a vapor, de desidrogenação e de decomposição do etanol.

Inicialmente, a reação de decomposição do etanol gerando coque e CO tem pequena participação na produção de hidrogênio, o que é destacado pela seletividade a CO maior que a CH_4 e pela desativação do catalisador. Durante a sexta hora ocorreu uma inversão, com a seletividade a CO passando a ser menor que a seletividade a CH_4 , o que pode ser um indício do aumento da produção de metano via reação de craqueamento do eteno. Uma diminuição contínua da seletividade a acetaldeído é observada paralelamente ao aumento da seletividade a CO e CH_4 . A seletividade a

produtos da desidratação do etanol aumenta lentamente com o tempo de duração do teste catalítico.

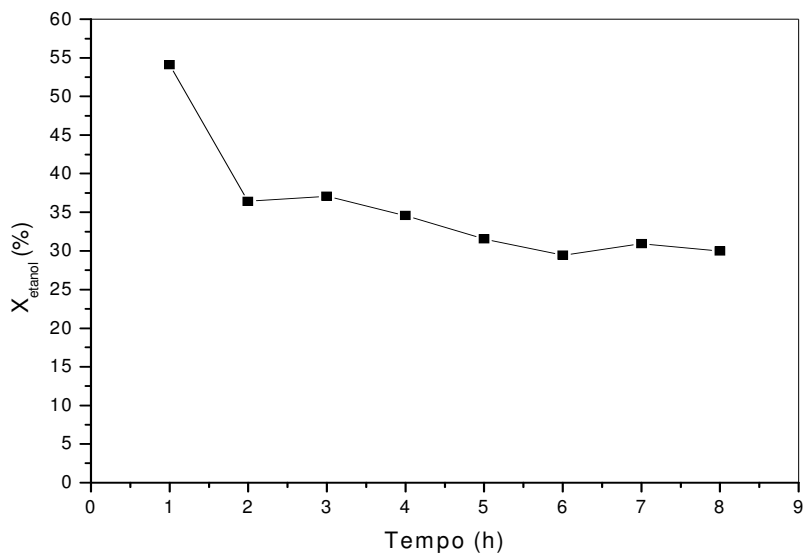


Figura 5.97 – Conversão de etanol: H₂O/C₂H₅OH=3/1 e W/F_{A0}=6,27 (g_{cat} h/mol).

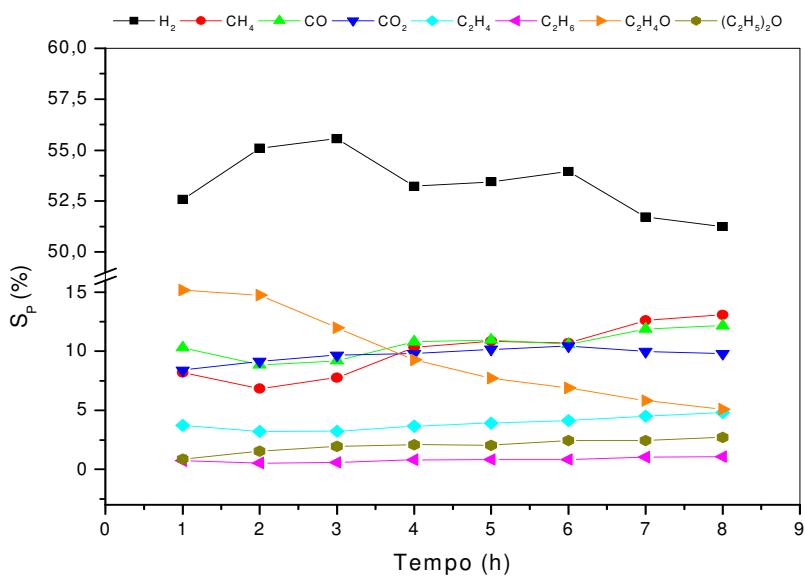


Figura 5.98 – Seletividade a produto: H₂O/C₂H₅OH=3/1 e W/F_{A0}=6,27 (g_{cat} h/mol).

5.5.2 – PRLN: 450 °C; $H_2O/C_2H_5OH=10/1$; e $W/F_{A0}=8,58$ (g_{cat} h/mol)

Os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto do teste de influência da vazão sobre o desempenho do catalisador PRLN à temperatura de 450 °C e razão molar H_2O/C_2H_5OH igual a 10/1 são apresentados nas Figuras 5.99 e 5.100, respectivamente. O catalisador apresentou boa conversão inicial de etanol sob as condições de realização do teste, e perda de atividade considerável em função do tempo de reação.

A partir dos dados de seletividade, pode-se concluir que hidrogênio é produzido principalmente pelas reações de reforma a vapor ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$), desidrogenação ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$), decomposição ($C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$) e reforma incompleta ($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$), evidenciada pela seletividade a CO duas vezes maior que a seletividade a CH_4 . As seletividades a CO e CH_4 diminuem sensivelmente enquanto as seletividades a CO_2 e a C_2H_4O aumentam após pequena oscilação em tempos intermediários de reação.

As seletividades a eteno e éter etílico, produtos de reações de desidratação do etanol, permanecem sempre abaixo de 2%. A seletividade a eteno diminui enquanto a seletividade a éter etílico aumenta com o tempo de reação. A desativação do catalisador, ao que tudo indica, é causada pela deposição de coque formado nas reações de decomposição de eteno e de reforma incompleta de etanol.

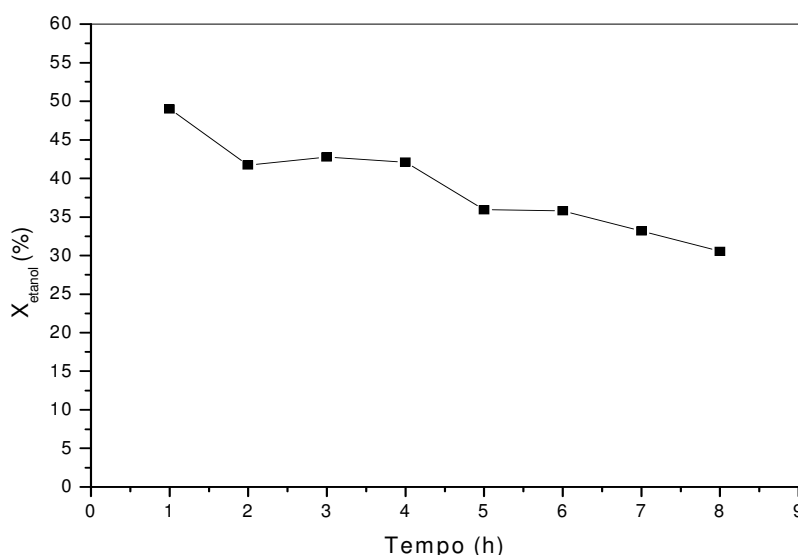


Figura 5.99 – Conversão de etanol: $H_2O/C_2H_5OH=10$ e $W/F_{A0}=8,58$ (g_{cat} h/mol).

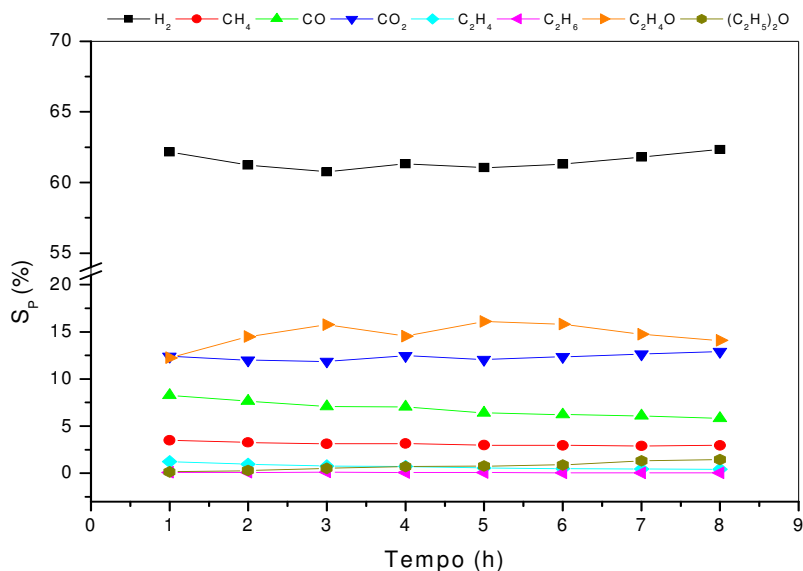


Figura 5.100 – Seletividade a produto: H₂O/C₂H₅OH=10/1 e W/F_{A0}=8,58 (g_{cat} h/mol).

5.5.3 – Discussão Comparativa

Nas Figuras 5.101 a 5.104 são representados os resultados de desempenho do catalisador PRLN em testes para a avaliação da influência da razão molar H₂O/C₂H₅OH e da vazão da mistura reagente. Para a razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10/1 foram realizados testes com dois diferentes tempos de contato, expressos com W/F_{A0}, assim dados para PRLN 10:1 referem-se a W/F_{A0} igual a 17,16 e para PRLN 10:1 2X a W/F_{A0} igual a 8,58 (g_{cat} h/mol).

A partir dos resultados pode-se verificar que a diminuição da razão molar H₂O/C₂H₅OH na mistura reagente de 10/1 para 3/1 e conseqüente diminuição de W/F_{A0} mantendo a velocidade espacial horária mássica (WHSV) constante provocou a diminuição da conversão média de etanol a praticamente a metade do valor observado para a razão 10/1, além de aumentar levemente a desativação catalítica. A seletividade média e a vazão média dos produtos indicam a piora no desempenho catalítico provocada pelo favorecimento a reações de desidrogenação e desidratação do etanol à razão molar 3/1 implicando diretamente na diminuição da seletividade a H₂ e CO₂. O aumento da concentração de CO e CH₄ possivelmente é resultado do favorecimento a reações de decomposição do etanol. O excesso de H₂O favorece a reação de reforma a vapor do etanol e inibe as reações de desidratação conferindo maior atividade à conversão média de etanol e maior resistência à desativação pela deposição de coque.

De fato, GARCIA e LABORDE (1991), COMAS *et al.* (2004b), LIGURAS *et al.* (2003), BENITO *et al.* (2005) e FISHTIK *et al.* (2000) dentre outros, relatam que razões molares H₂O/C₂H₅OH na alimentação maiores que a estequiométrica favorecem a reação de reforma a vapor do etanol e ajudam a minimizar a deposição de coque sobre a superfície do catalisador.

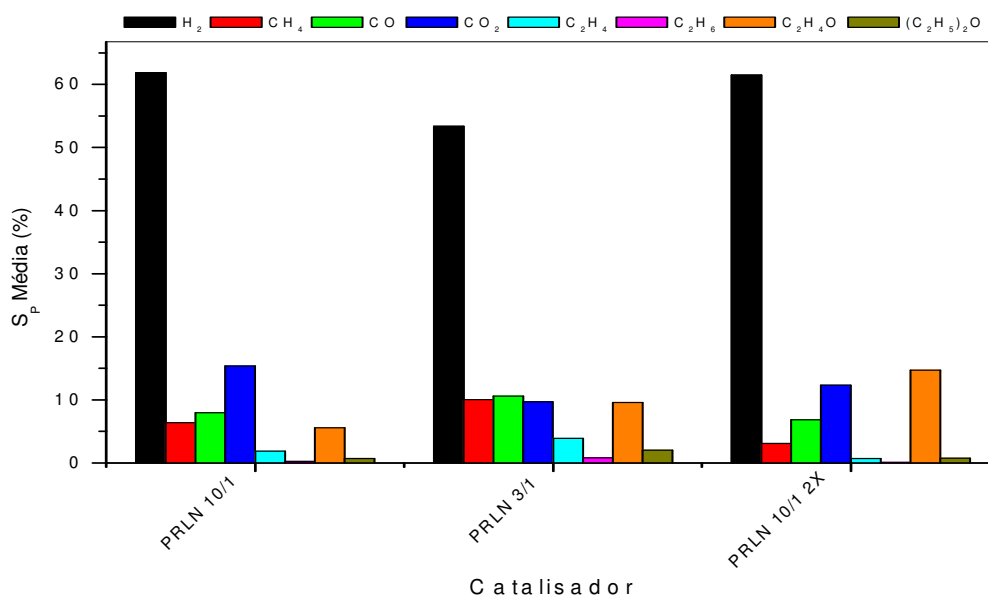


Figura 5.101 – Seletividade média a produto: Influência da razão molar e da vazão.

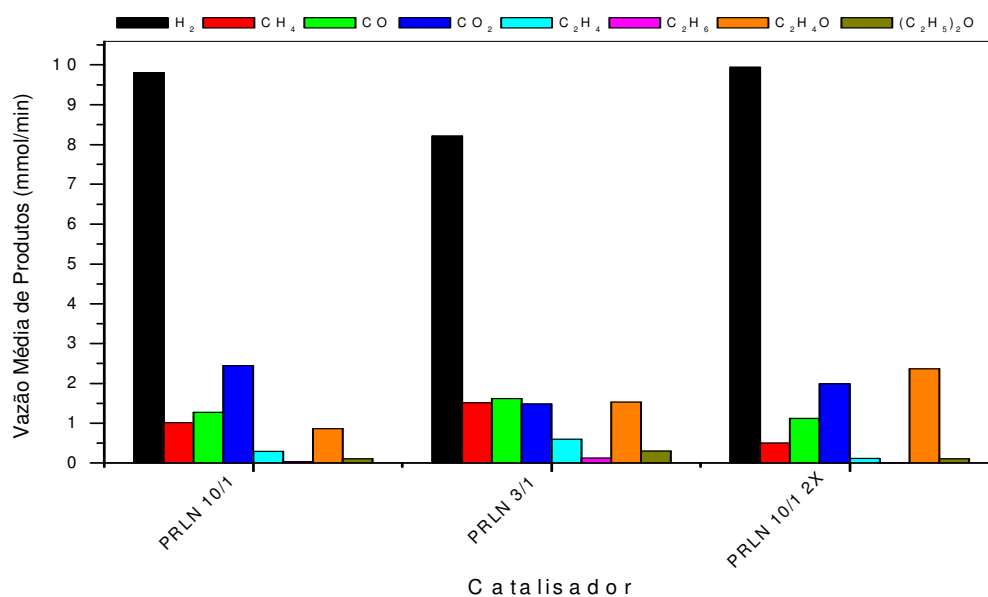


Figura 5.102 – Vazão média de produtos: Influência da razão molar e da vazão.

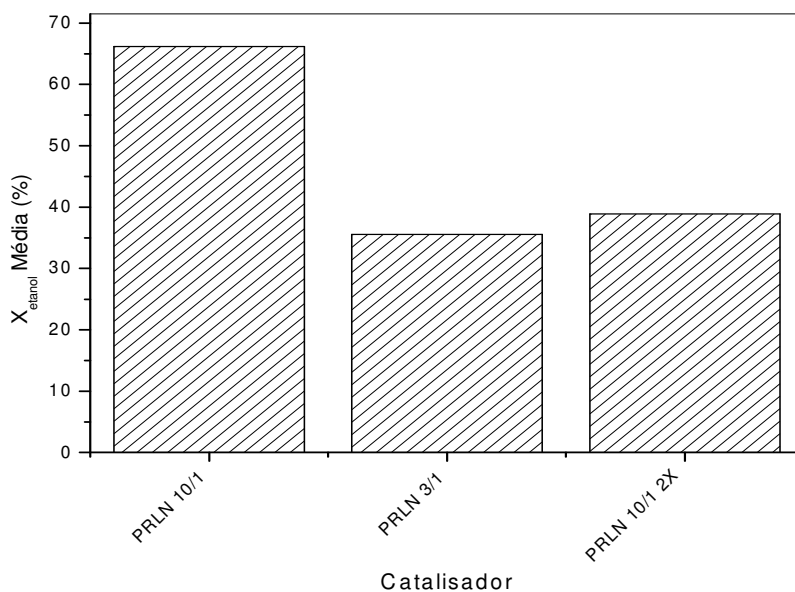


Figura 5.103 – Conversão média de etanol: Influência da razão molar e da vazão.

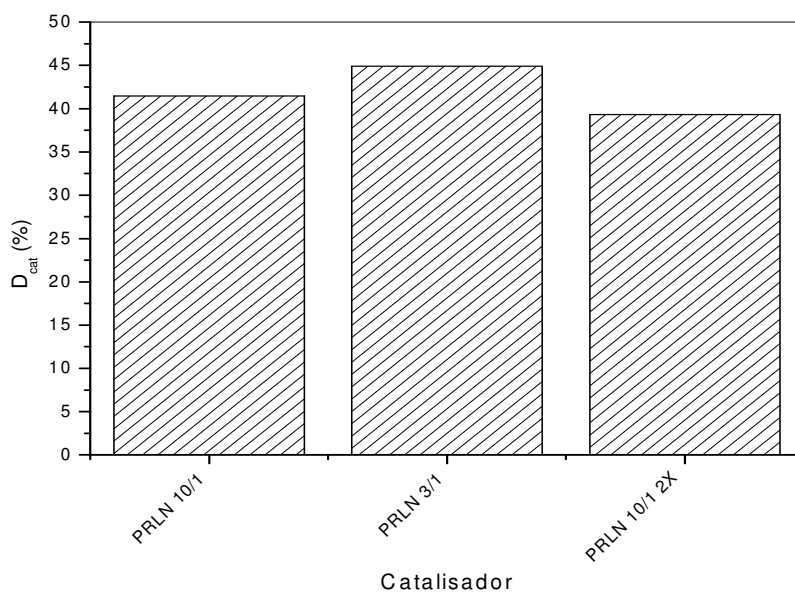


Figura 5.104 – Desativação do catalisador: Influência da razão molar e da vazão.

Por sua vez, o aumento da vazão da mistura reagente com razão molar H₂O/C₂H₅OH igual a 10/1 em duas vezes, com a conseqüente diminuição do tempo de contato, causou uma diminuição da conversão média de etanol da ordem de duas vezes

e uma pequena diminuição da desativação catalítica. A vazão média dos produtos e conseqüentemente a seletividade foram modificadas, sendo verificada a diminuição das seletividades a CH_4 , CO , CO_2 e C_2H_4 e o aumento da seletividade a acetaldeído. O aumento da diferença entre as seletividades a CH_4 e CO indica que sob estas condições tem-se o favorecimento da reação de reforma incompleta do etanol e/ou decomposição do etanol gerando coque, CO e H_2 , uma vez que o aumento da vazão causa a diminuição do tempo de contato entre os reagentes e a superfície catalítica impedindo a conversão de produtos intermediários do processo que acabam por ser maximizados na saída do reator. Assim, a ocorrência de reações como a reação reversa de deslocamento gás d'água é menos provável. Vale ressaltar que o aumento da vazão praticamente não produziu efeito sobre a desativação catalítica.

Portanto, a partir destes resultados, pode-se concluir que a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 10/1 e a razão W/F_{A0} igual a 17,16 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$)/mol aumentam a eficiência do processo de produção de hidrogênio via reação de reforma a vapor, gerando menor quantidade de subprodutos indesejáveis C_2 .

5.6 – Avaliação de estabilidade

A partir dos resultados obtidos com o catalisador PRLN, foram definidas as condições de operação de melhor desempenho para realização de um teste de longa duração, sendo que para tanto, foi realizada uma segunda síntese do catalisador PRLN, então denominada de PRLN2.

5.6.1 – Teste Catalítico de Longa Duração

Nas Figuras 5.105 a 5.107 são apresentados os resultados do teste catalítico de longa duração realizado com o catalisador PRLN2 à temperatura de 450 °C.

A partir da Figura 5.105 pode-se constatar uma boa atividade inicial à conversão de etanol, diminuindo com o tempo de teste catalítico até por volta de 38 h, tempo a partir do qual o catalisador passa a demonstrar estabilidade com a conversão de etanol mantendo-se em torno de 23%.

Os resultados de seletividade a produto (Figura 5.106) e de vazão (Figura 5.107) indicam uma mudança no comportamento catalítico após 26 h de reação. Até então, tem-se a produção de hidrogênio ocorrendo via reação de reforma a vapor, reforma incompleta, desidrogenação e decomposição do etanol. A partir de então, é observada a diminuição contínua da seletividade a CO_2 e o aumento das seletividades a acetaldeído e a eteno, indicando que a participação da reação de desidrogenação no processo de

produção de H₂ aumenta significativamente com a diminuição da participação das reações de reforma e além disso, que possivelmente parte do hidrogênio passa a ser produzido por uma seqüência de reações envolvendo a desidratação do etanol e a decomposição de parte do eteno.

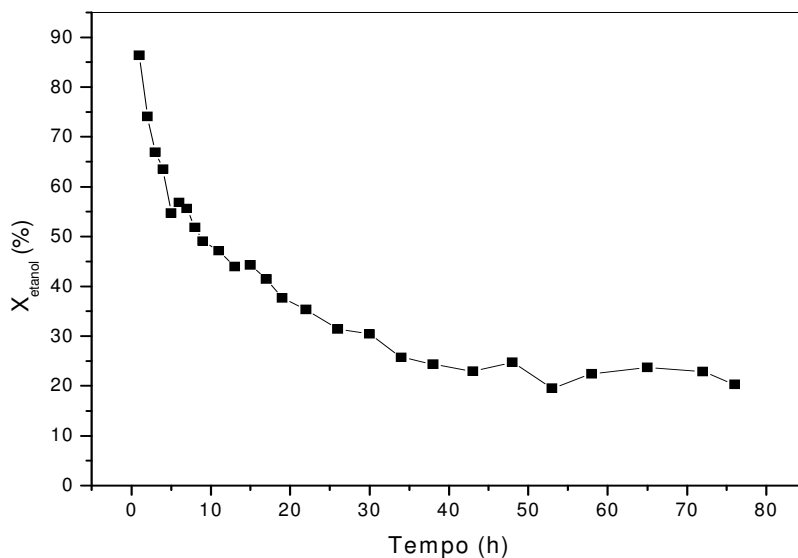


Figura 5.105 – Conversão de etanol sobre catalisador PRLN2.

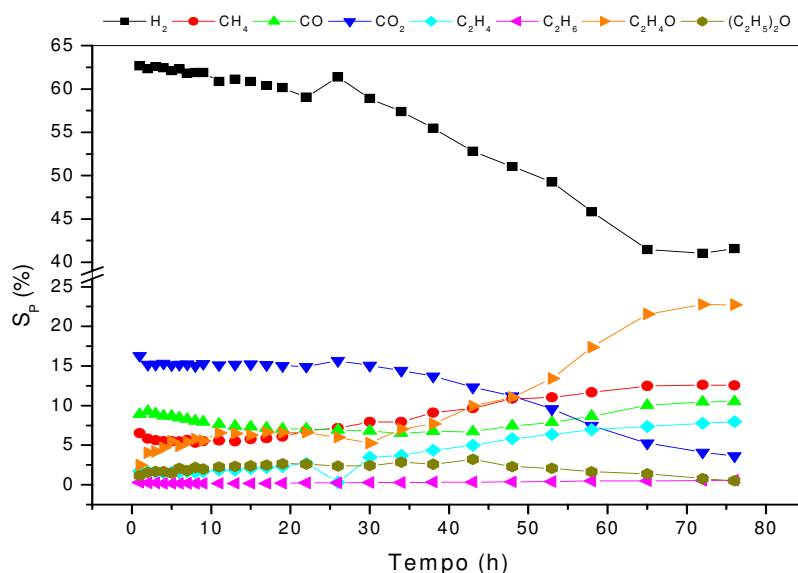


Figura 5.106 – Seletividade a produtos sobre catalisador PRLN2.

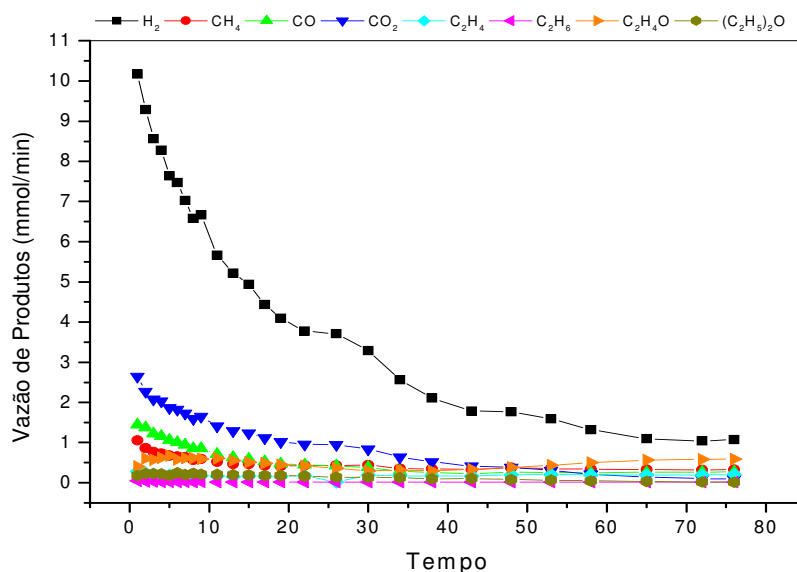


Figura 5.107 – Vazão de produtos sobre catalisador PRLN2.

A maior seletividade a CH₄ com relação a CO, também observada a partir de 26 h de teste, pode ser atribuída ao craqueamento de parte do eteno provocando o aumento da concentração de metano. A seletividade a etano aumentou levemente, o que também pode ser considerado um indicativo do processo de craqueamento do eteno.

A seletividade a éter etílico, embora sempre baixa, aumenta do início para o meio do teste diminuindo na metade final, e indicando domínio da reação de desidratação a eteno.

5.6.2 – Teste após reativação com vapor d’água a 450 °C

As Figuras 5.108 e 5.109 representam os resultados de conversão de etanol e seletividade a produto, respectivamente, para o catalisador PRLN2 utilizado no teste de longa duração após processo de reativação sob fluxo de vapor d’água a 450 °C.

A atividade inicial à conversão de etanol foi pouco menor que a observada com catalisador fresco, porém a desativação foi mais acentuada com o catalisador apresentando conversão de etanol em torno de 26% após oito horas de teste catalítico, valor muito próximo ao observado após as 76 h de teste com catalisador fresco.

Os resultados de seletividade a produto e de vazão de produto, este último apresentado na Figura 5.110, indicam a produção preferencial de hidrogênio ocorrendo via reações de reforma, desidrogenação e decomposição do etanol com pequenas

participações das reações de reforma incompleta do etanol e de decomposição do eteno. Após a reativação com vapor d'água, a seletividade a éter etílico foi sempre maior que a seletividade a eteno, indicando que a desidratação de etanol possa ocorrer preferencialmente com a formação de éter etílico, o que dificilmente pode ser confirmado devido ao consumo de eteno pelas reações de decomposição e craqueamento.

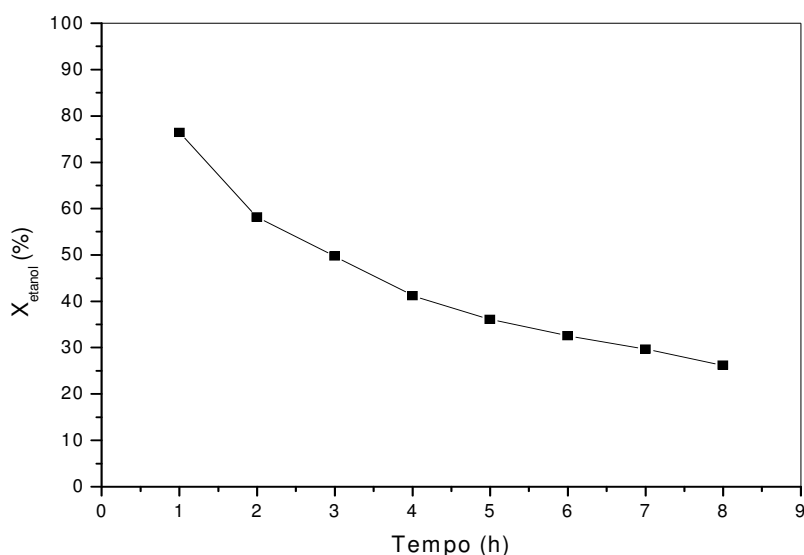


Figura 5.108 – Conversão de etanol sobre catalisador PRLN2 reativado com água.

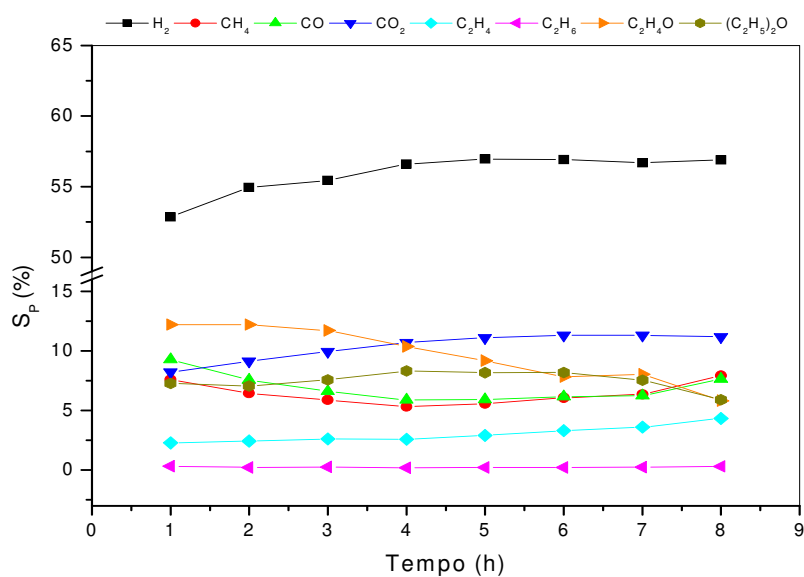


Figura 5.109 – Seletividade a produtos sobre catalisador PRLN2 reativado com água.

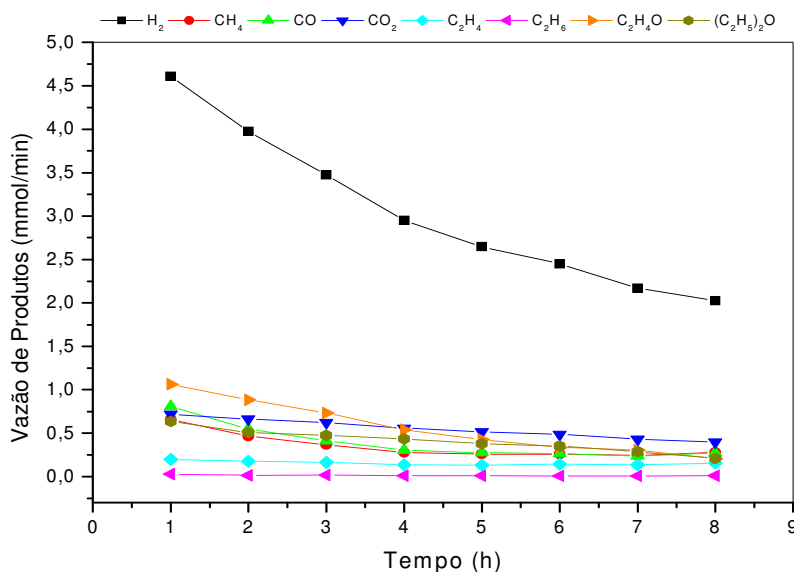


Figura 5.110 – Vazão de produtos sobre catalisador PRLN2 reativado com água.

Embora a conversão inicial de etanol após reativação seja alta e próxima ao valor observado para o catalisador fresco, a grande diferença de desempenho deve-se às mudanças observadas nas curvas de seletividade, de modo que, após a reativação, observa-se o aumento da seletividade a produtos condensáveis, acetaldeído e éter etílico, provocando uma grande diminuição na vazão de produtos gasosos.

5.7 – Teste Exploratório com Catalisador Comercial

Nas Figuras 5.111 e 5.112 são apresentados os resultados de conversão e seletividade a produto, respectivamente, para o teste realizado com catalisador automotivo comercial à temperatura de 450 °C, com razão molar H₂O/C₂H₅OH na mistura reagente igual a 10/1 e W/F_{A0} = 17,16 g_{cat} h/mol.

O catalisador mostrou-se muito estável durante as 8 horas de teste catalítico, não apresentando sinais de desativação e mantendo a conversão de etanol sempre em torno de 90%.

Os resultados de seletividade a produto, no entanto, revelaram que o catalisador tem grande potencial para a reação de desidratação do etanol, especificamente para a produção de eteno, uma vez que a seletividade a éter etílico inicialmente da ordem de 2,6% diminui com tempo atingindo valores inferiores a 0,5% e a seletividade a eteno varia

entre 38 e 68%. A seletividade a eteno aumentou gradativamente com o tempo de reação mantendo-se sempre maior que a seletividade a hidrogênio.

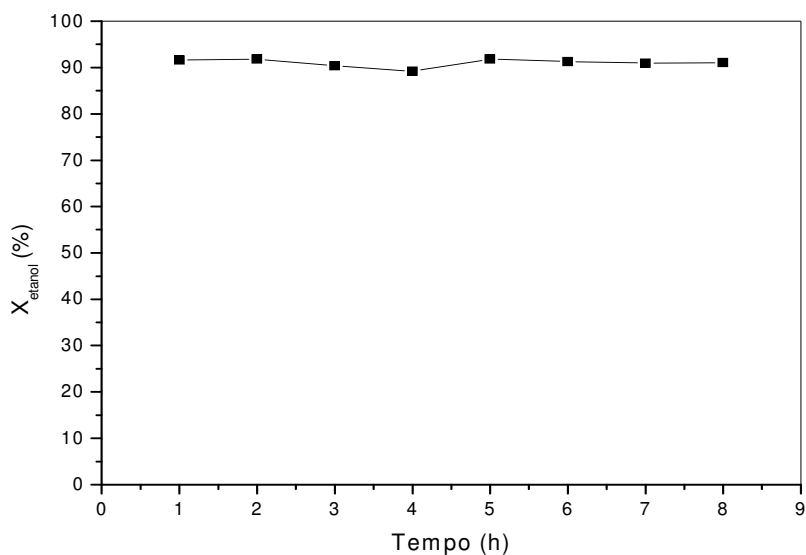


Figura 5.111 – Conversão de etanol sobre catalisador comercial DEG.

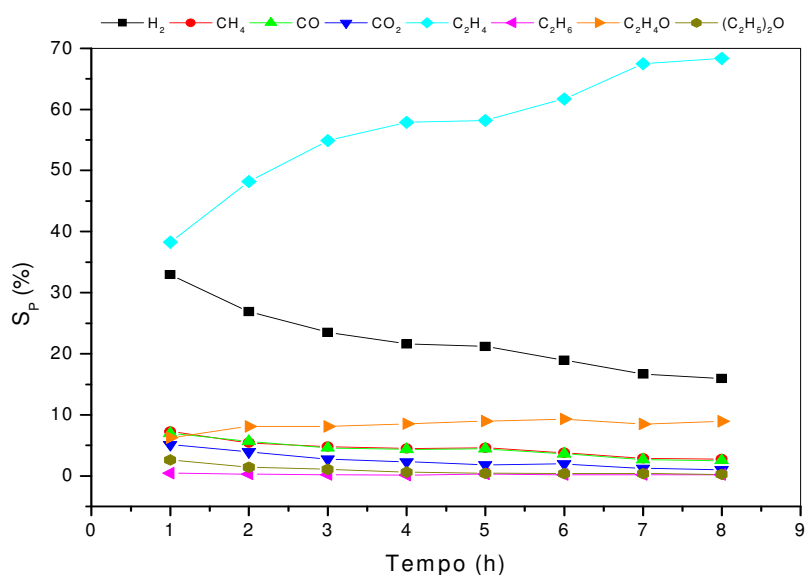


Figura 5.112 – Seletividade a produtos sobre catalisador comercial DEG.

Hidrogênio é produzido possivelmente via reações de desidrogenação, decomposição e reforma a vapor do etanol. A seletividade a CH₄ sempre maior que a

verificada para CO também indica a possibilidade de ocorrer o craqueamento de parte do eteno contribuindo para a maior seletividade a metano.

5.7.1 – Comparativo: PRLN X DEG

As Figuras 5.113 a 5.117 representam os resultados de comportamento médio dos testes catalíticos com catalisador PRLN e DEG.

O catalisador DEG apresentou conversão média de etanol acima de 90% com desativação inferior a 5% ao longo do teste catalítico. Embora muito mais ativo à conversão de etanol, o catalisador DEG não apresentou bom desempenho para a reação de reforma a vapor do etanol quando comparado ao catalisador PRLN.

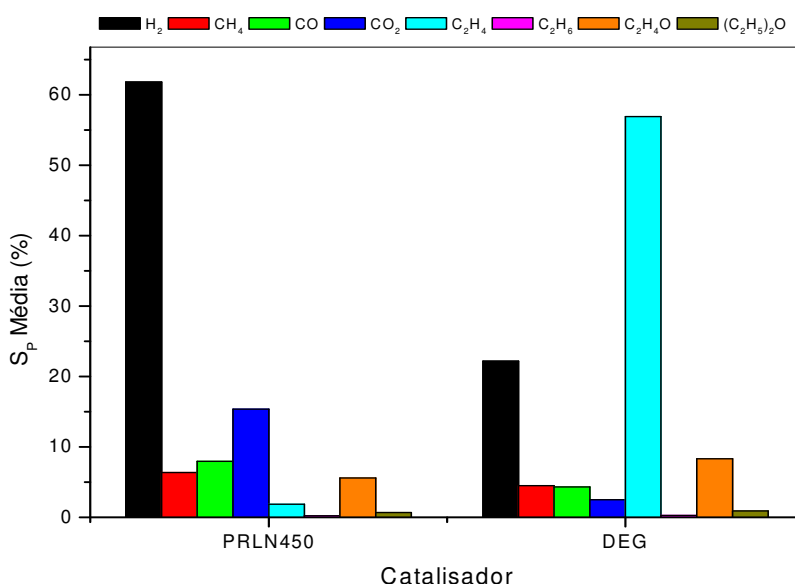


Figura 5.113 – Seletividade média a produtos.

O catalisador DEG mostrou-se muito seletivo a eteno, produto da reação de desidratação do etanol, apresentando seletividade a H₂ na faixa de 20 a 25%. As seletividades a CH₄ e CO da ordem de 5% e a acetaldeído próximo a 10% indicam atividade do catalisador para as reações de decomposição e desidrogenação do etanol, enquanto a pequena seletividade a CO₂ indica baixo potencial do catalisador para a reação de reforma a vapor. Cabe ressaltar que o catalisador DEG é um conversor catalítico automotivo indicado para motores a gasolina e que comumente sua temperatura de trabalho é superior aos 450 °C empregados no teste catalítico, o que

talvez justifique o seu desempenho ruim com etanol e a sua capacidade de produzir eteno de forma estável preferencialmente a produtos C₁.

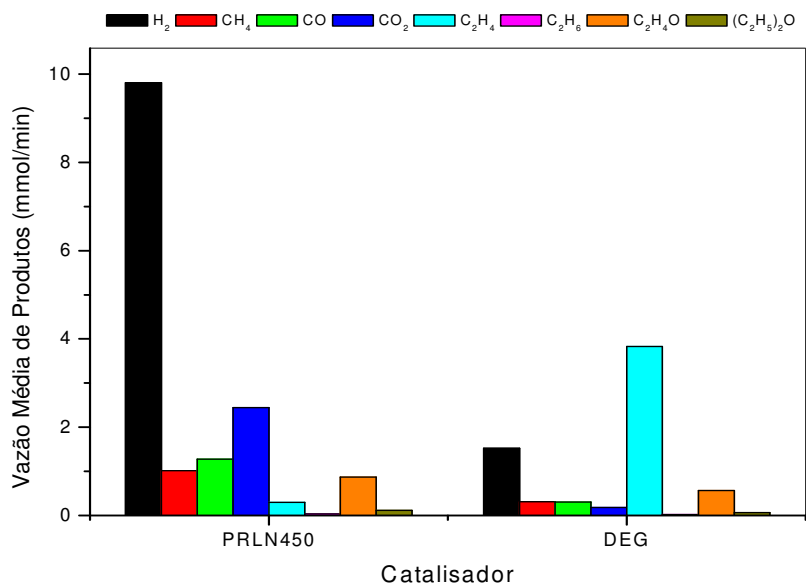


Figura 5.114 – Vazão média dos produtos.

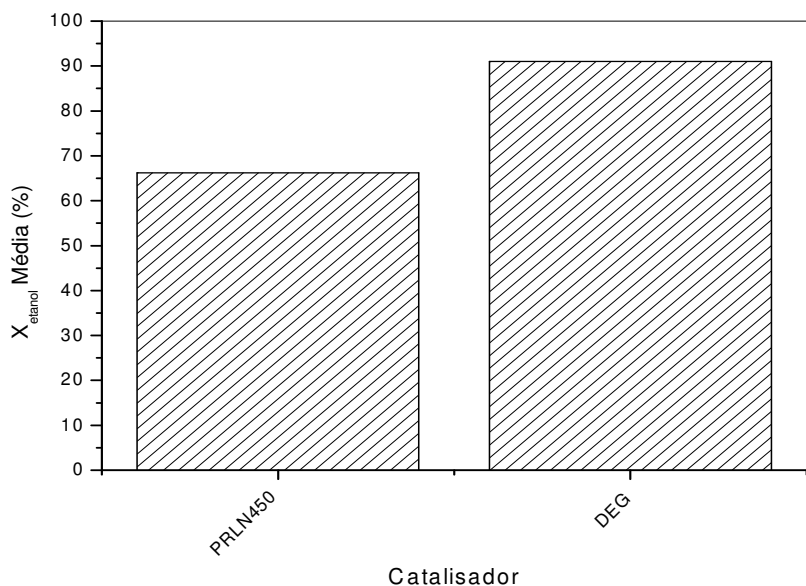


Figura 5.115 – Conversão média de etanol.

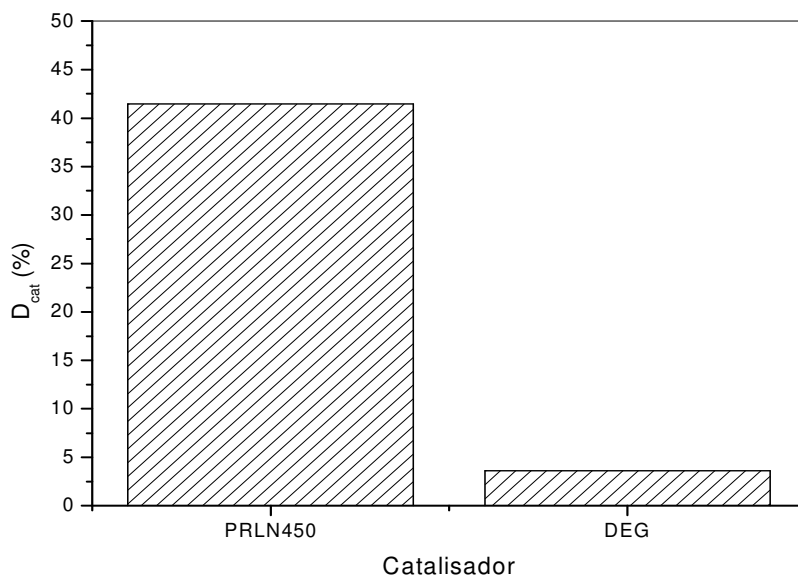


Figura 5.116 – Desativação dos catalisadores.

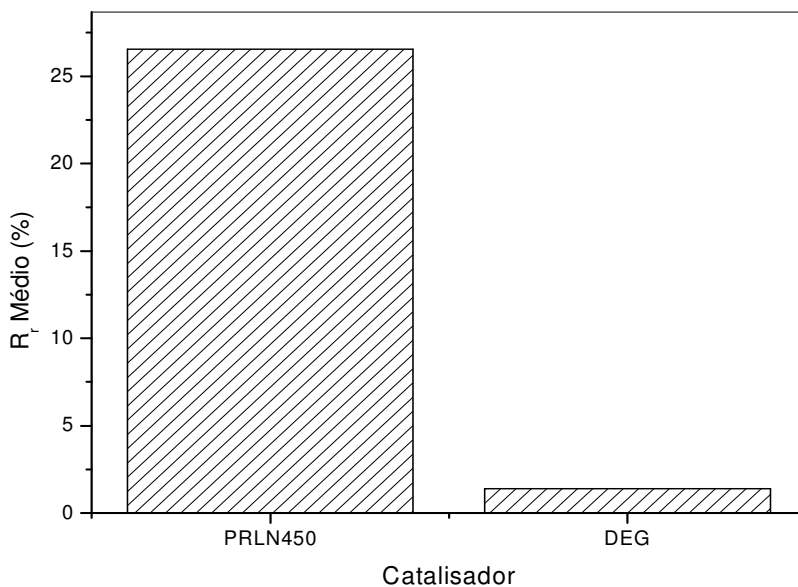


Figura 5.117 – Rendimento médio em reforma dos catalisadores.

6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados de caracterização dos catalisadores e dos testes catalíticos podemos concluir:

- Os resultados de FRX mostram que o processo de síntese produziu catalisadores com teores metálicos satisfatoriamente próximos aos teores nominais.
- Pd e Ru encontram-se bem dispersos, preferencialmente na superfície dos catalisadores enquanto Cu penetra a camadas mais internas do Nb₂O₅ ou é parcialmente recoberto por Nb₂O₅. Particularmente para os catalisadores com a presença combinada de Ru e Nb₂O₅ a técnica de EDX resultou em teores de Ru nulos, possivelmente interferindo nas medidas de Pd e Cu nos catalisadores bimetálicos, o que indica que a metodologia de análise aplicada não foi eficiente para a análise dos teores superficiais destes compostos.
- Os resultados de DRX indicam que os metais impregnados (Cu, Pd e Ru) encontram-se amorfos ou formam partículas muito pequenas e dispersas na superfície dos suportes com os perfis não apresentando picos de difração correspondentes a estes metais. Os perfis de DRX dos suportes mistos e os respectivos catalisadores não apresentaram picos de difração correspondentes à formação de ligas metálicas, evidenciando a soma dos efeitos individuais com a mistura dos sólidos.
- Em geral, a impregnação dos metais da fase ativa gerou alterações texturais com a diminuição da área superficial específica. A análise textural dos suportes mistos revelou a soma dos efeitos individuais, com os materiais apresentando propriedades intermediárias. Os catalisadores na sua forma óxida tem grandes semelhanças texturais, não havendo portanto, relação com o seu desempenho.
- As análises de RTP dos suportes evidenciaram a soma dos efeitos da mistura dos óxidos. Os perfis de RTP dos catalisadores bimetálicos e trimetálico demonstram a ocorrência de interações entre os metais. O Pd promove a redução dos demais metais deslocando seus picos de redução para temperaturas mais baixas e possivelmente causando a redução simultânea de partículas do suporte vizinhas via fenômeno “spillover” de hidrogênio. Ru e Cu são reduzidos simultaneamente, com o metal nobre promovendo redução do cobre a temperaturas mais baixas que a observada para o cobre sozinho.
- Pelos resultados de DTP-NH₃ foram observadas as alterações de acidez relativa e força ácida decorrentes da impregnação dos metais sobre os suportes e do emprego da mistura de óxidos, evidenciando a necessidade de técnicas de

caracterização para os materiais no estado “reduzido” uma vez que não foi possível a identificação de um padrão de comportamento dos materiais.

- Todos os suportes e catalisadores demonstraram atividade para a conversão de etanol e diferentes seletividades a 300 °C. Os metais, Cu, Pd e Ru aumentam significativamente a atividade dos suportes modificando sua seletividade.
- Em geral, as técnicas de caracterização empregadas não permitiram relacionar o desempenho catalítico à composição e estrutura química dos catalisadores. Embora seja corrente que a acidez seja prejudicial ao desempenho da reação de reforma a vapor do etanol por favorecer as reações de desidratação, os catalisadores que apresentaram acidez associada ao pico de dessorção de NH₃ a alta temperatura maior ou igual à acidez do pico a baixa temperatura foram os mais seletivos à produção de CO₂, sendo que quanto maior a acidez do segundo pico em relação ao primeiro, melhor o desempenho. Portanto, além da acidez a força ácida também influi na reação de reforma.
- A mistura de óxidos nos suportes mistos produz catalisadores mais ativos à conversão de etanol e modifica drasticamente a seletividade a produto, não sendo observada neste caso, a simples soma dos efeitos individuais e reforçando a necessidade de caracterizá-los no estado reduzido para uma melhor compreensão dos resultados.
- Sob as condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos, o processo de reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores testados envolve caminhos complexos, no entanto, evidenciando que acetaldeído, eteno, metano, monóxido de carbono e coque são produtos intermediários importantes, de modo que apenas o éter etílico pode ser considerado de fato um produto indesejado.
- Várias rotas, envolvendo reações entre os reagentes e os produtos intermediários, podem ser consideradas no processo completo de reforma a vapor do etanol, demonstrando que estudos termodinâmicos e cinéticos podem contribuir significativamente para o desenvolvimento do processo como um todo. Avaliar o desempenho catalítico na conversão dos produtos intermediários com vapor d’água pode representar um diferencial à luz dos resultados.
- O catalisador PRLN à temperatura de 450 °C apresentou resultados satisfatórios, mostrando-se adequado para a continuidade do estudo do processo de reforma a vapor e realçando a necessidade de um estudo mais amplo sobre os efeitos da sua composição e estrutura química na reação de reforma a vapor do etanol.
- Considerando os resultados obtidos, pode-se considerar que o objetivo principal deste trabalho foi atingido, contribuindo para o desenvolvimento do processo de

reforma a vapor do etanol e apresentando uma alternativa a catalisadores à base de Cu, Co e Ni.

7 – REFERÊNCIAS

- AGRELL, J., BIRGERSSON, H. e BOUTONNET, M., "Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation" **Journal of Power Sources**, 106, 249-257, 2002.
- ALBERTON, A. L., SOUZA, M. M. V. M. e SCHMAL, M., "Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts", **Catalysis Today**, 123, 257-264, 2007.
- ALEGRE, V. V., DA SILVA, M. A. P. e SCHMAL, M., "Catalytic combustion of methane over palladium alumina modified by niobia", **Catalysis Communications**, 7, 314-322, 2006.
- AMBIENTE BRASIL, "Fontes de Hidrogênio", Por: GOMES-NETO, E. H., <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=../energia/index.html&conteudo=../energia/celulacombustivel1.html>>. Acesso em 09/06/2005 às 19:36 h.
- ARAÚJO, A. S., "Catalisadores e Análise Térmica: TG/DTG e DTA", In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H. e MACHADO, F. J. (Ed), **2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos: UFSCar, 2001.
- AUPRÊTRE, F., DESCORME, C. e DUPREZ, D., "Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts", **Catalysis Communications**, 3, 263-267, 2002.
- AUPRÊTRE, F., DESCORME, C., DUPREZ, D., CASANAVE, D. e UZIO, D., "Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts", **Journal of Catalysis**, 233, 464-477, 2005.
- BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. e TICIANELLI, E. A., "Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol", **Journal of Power Sources**, 124, 99-103, 2003.
- BATISTA, M. S., SANTOS, R. K. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. e TICIANELLI, E. A., "High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts", **Journal of Power Sources**, 134, 27-32, 2004.
- BENITO, M., SANZ, J. L., ISABEL, R., PADILLA, R., ARJONA, R. e DAZA, L., "Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production", **Journal of Power Sources**, 151, 11-17, 2005.
- BETANCOURT, P., RIVES, A., HUBAUT, R., SCOTT, C. E. e GOLDWASSER, J., "A Study of the Ruthenium-Alumina System", **Applied Catalysis A: General**, 170, 307-314, 1998.
- BREEN, J. P., BURCH, R. e COLEMAN, H. M., "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications", **Applied Catalysis B: Environmental**, 39, 65-74, 2002.

- CAVALLARO, S. e FRENI, S., "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a preliminary kinetic investigation", **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 21, no. 6, 465-469, 1996.
- CAVALLARO, S., CHIODO, V., FRENI, S., MONDELLO, N. e FRUSTERI, R., "Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC", **Applied Catalysis A: General**, 249, 119-128, 2003.
- CHIN, Y., DAGLE, R., HU, J., DOHNALKOVA, A. C. e WANG, Y., "Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst", **Catalysis Today**, 77, 79-88, 2002.
- CHIN, Y., WANG, Y., DAGLE, R. A. e LI, X. S., "Methanol steam reforming over Pd/ZnO: Catalyst preparation and pretreatment studies", **Fuel Processind Technology**, 83, 193-201, 2003.
- COMAS, J., MARIÑO, F., LABORDE, M. e AMADEO, N., "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst", **Chemical Engineering Journal**, 98, 61-68, 2004a.
- COMAS, J., LABORDE, M. e AMADEO, N., "Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent", **Journal of Power Sources**, 138, 61-67, 2004b.
- CORDERO, R. L., "Caracterización de Catalizadores por TPR, TPO Y TPS", In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H. e MACHADO, F. J. (Ed), **2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos: UFSCar, 2001.
- CRACIUN, R., DANIELL, W. e KNÖZINGER, H., "The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming", **Applied Catalysis A: General**, 230, 153-168, 2002.
- DIAGNE, C., IDRIS, H. e KIENNEMANN, A., "Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts", **Catalysis Communications**, 3, 565-571, 2002.
- DIETZ, W. A., "Response Factors for Gas Chromatographic Analyses", **Journal of Gas Chromatograph**, pp. 68-71, February, 1967.
- FATSIKOSTAS, A. N., KONDARIDES, D. I. e VERYKIOS, X. E., "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", **Catalysis Today**, 75, 145-155, 2002.
- FATSIKOSTAS, A. N. e VERYKIOS, X. E., "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts", **Journal of Catalysis**, 225, 439-452, 2004.
- FEIO, L. S. F., HORI, C. E., DAMYANOVA, S., NORONHA, F. B., CASSINELLI, W. H., MARQUES, C. M. P. e BUENO, J. M., "The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, 316, 107-116, 2007.

- FISHTIK, I., ALEXANDER, A., DATTA, R. e GEANA, D., "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions", **International Journal of Hydrogen Energy**, 25, 31-45, 2000.
- FONSECA, A. e ASSAF, E. M., "Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors", **Journal of Power Sources**, 142, 154-159, 2005.
- FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N., SPADARO, L. e FRUSTERI, F., "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co", **Catalysis Communications**, 4, 259-268, 2003.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., SPADARO, L., CHIODO, V., BONURA, G., DONATO, S. e CAVALLARO, S., "H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts", **Catalysis Communications**, 5, 611-615, 2004a.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADARO, L., DI BLASI, O., BONURA, G. e CAVALLARO, S., "Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell", **Applied Catalysis A: General**, 270, 1-7, 2004b.
- FRUSTERI, F., FRENI, S., CHIODO, V., SPADARO, L., BONURA, G. e CAVALLARO, S., "Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC", **Journal of Power Sources**, 132, 139-144, 2004c.
- GALVITA, V. V., SEMIN, G. L., BELYAEV, V. D., SEMIKOLENOV, V. A., TSIKARAS, P. e SOBYANIN, V. A., "Synthesis gas production by steam reforming of ethanol", **Applied Catalysis A: General**, 220, 123-127, 2001.
- GARCIA, E. Y. e LABORDE, M. A., "Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis", **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 16, no. 5, 307-312, 1991.
- GAŠPAROVIČOVÁ, D., KRÁLIK, M., HRONEC, M., VALLUŠOVÁ, Z., VINEK, H. e CORAIN, B., "Supported Pd–Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 264, 93-102, 2007.
- GOULA, M. A., KONTOU, S. K. e TSIKARAS, P. A., "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst", **Applied Catalysis B: Environmental**, 49, 135-144, 2004.
- HOU, K. e HUGHES, R., "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst", **Chemical Engineering Journal**, 82, 311-328, 2001.
- Acesso em 03/11/2005 às 19:36 h.

- JOHNSTON, B., MAYO, M. C. e KHARE, A., "Hydrogen: the energy source for the 21st century", **Technovation**, 25, 569-585, 2005.
- KADDOURI, A. e MAZZOCCHIA, C., "A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming", **Catalysis Communications**, 5, 339-345, 2004.
- KUSAKABE, K., SOTOWA, K. I., EDA, T. e IWAMOTO, Y., "Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature", **Fuel Processing Technology**, 86, 319-326, 2004.
- LEE, J. K., KO, J. B. e KIM, D. H., "Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor", **Applied Catalysis**, 278, 25-35, 2004.
- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I. e VERYKIOS, X. E., "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, 43, 345-354, 2003.
- LLORCA, J., HOMS, N., SALES, J. e DE LA PISCINA, P. R., "Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming", **Journal of Catalysis**, 209, 306-317, 2002.
- LLORCA, J., DE LA PISCINA, P. R., DALMON, J. A., SALES, J. e HOMS, N., "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor", **Applied Catalysis B: Environmental**, 43, 355-369, 2003.
- LLORCA, J., HOMS, N., SALES, J., FIERRO, J. L. G. e DE LA PISCINA, P. R., "Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol", **Journal of Catalysis**, 222, 470-480, 2004.
- MARIÑO, F. J., CERRELLA, E. G., DUHALDE, S., JOBBAGY, M. e LABORDE, M. A., "Hydrogen from steam reforming of ethanol: Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 23, No. 12, 1095-1101, 1998.
- MARIÑO, F., BOVERI, M., BARONETTI, G. e LABORDE, M., "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni" **International Journal of Hydrogen Energy**, 26, 665-668, 2001.
- MARIÑO, F., BARONETTI, G., JOBBAGY, M. e LABORDE, M., "Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction", **Applied Catalysis A: General**, 238, 41-54, 2003.
- MAROCHIO, I. J., "Efeitos dos Métodos de Preparação de Catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃: Caracterização Reatividade Catalítica na Produção de H₂ a partir de Etanol", **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Maringá, setembro de 1999.

- MAS, V., KIPREOS, R., AMADEO, N. e LABORDE, M., “Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 21-28, 2006.
- MASTALIR, A., FRANK, B., SZIZYBALSKI, A., SOERIJANTO, H., DESHPANDE, A., NIEDERBERGER, M., SCHOMÄCKER, R., SCHLÖGL, R. e RESSLER, T., “Steam reforming of methanol over Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts: a kinetic study”, **Journal of Catalysis**, 230, 464-475, 2005.
- MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – BRASIL, “Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil – Versão Beta 2005”, <http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=2590>.
- MITSUI, T., TSUTSUI, K., MATSUI, T., KIKUCHI, R. e EGUCHI, K., “Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, 81, 56-63, 2008.
- MURADOV, N.Z. e VEZIROĞLU, T. N., “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 30, 225-237, 2005.
- NERI, G., MUSOLINO, M. G., MILONE, C., PIETROPAOLO, D. e GALVAGNO, S., “Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, 208, 307-316, 2001.
- NI, M., LEUNG, D. Y. C. e LEUNG, M. K. H., “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 32, 3238-3247, 2007.
- NORONHA, F. B., BALDANZA, M. A. S. e SCHMAL, M., “CO and NO Adsorption on Alumina–Pd–Mo Catalysts: Effect of the Precursor Salts”, **Journal of Catalysis**, 188, 270-280, 1999.
- NORONHA, F. B., BALDANZA, M. A. S., MONTEIRO, R. S., ARANDA, D. A. G., ORDINE, A. e SCHMAL, M., “The nature of metal oxide on adsorptive and catalytic properties of Pd/MeOx/Al₂O₃ catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, 210, 275-286, 2001.
- OGUCHI, H., NISHIGUCHI, T., MATSUMOTO, T., KANAI, H., UTANI, K., MATSUMURA, Y. e IMAMURA, S., “Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, 281, 69-73, 2005.
- OLIVEIRA, A. M., CRIZEL, L. E., SILVEIRA, R. S., PERGHER, B. B. C. e BAIBICH, I. M., “NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts”, **Catalysis Communications**, 8, 1293-1297, 2007.
- PAPAVASILIOU, J., AVGOUROPOULOS, G. e IONNIDES, T., “Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts”, **Catalysis Communications**, 6, 497-451, 2005.

- PEPPLEY, B. A., AMPHLETT, J. C., KEARNS, L. M. e MANN, R. F., “Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network” **Applied Catalysis A: General**, 179, 21-29, 1999a.
- PEPPLEY, B. A., AMPHLETT, J. C., KEARNS, L. M. e MANN, R. F., “Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model” **Applied Catalysis A: General**, 179, 31-49, 1999b.
- P.I. 0.205.922-3 – “Produção de catalisadores para a geração de hidrogênio através da reforma do etanol”, **Revista da Propriedade Industrial**, 1747, 29/06/2004.
- PORTAL CÉLULA A COMBUSTÍVEL, “O Hidrogênio”, Por: GOMES-NETO, E. H., <<http://www.celulaacombustivel.com.br/ohidrogenio/prodh2.htm>>. Acesso em 01/03/2005 às 17,58 h.
- PROFETI, L. P. R., TICIANELLI, E. A. e ASSAF, E. M., “Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals”, **Journal of Power Sources**, 175, 482-489, 2008.
- PURNAMA, H., RESSLER, T., JENTOF, R. E., SOERIJANTO, H., SCHLÖGL, R., SCHOMÄCKER, R., “CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst”, **Applied Catalysis A: General**, 259, 89-94, 2004.
- RAMÍREZ-CABRERA, E., LAOSIRIPOJANA, N., ATKINSON, A. e CHADWICK, D., “Methane conversion over Nb-doped ceria”, **Catalysis Today**, 78, 433-438, 2003.
- RIZZO, R. C. P., “Produção de H₂ a partir de Reforma do Etanol: Avaliação do Método de Preparação do Catalisador Cu/Nb₂O₅ e da Razão Molar Água/Etanol”, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Maringá, Março de 2002.
- SAAVEDRA, A., “Catalisadores e Difração de Raios X”, In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H. e MACHADO, F. J. (Ed), **2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**, São Carlos: UFSCar, 2001.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A., “Princípios de Análise Instrumental”, 5ª Edição, **Bookman – Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química**, Porto Alegre, 2002.
- SONG, H., ZHANG, L., WATSON, R. B., BRADEN, D. e OZKAN, U. S., “Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts”, **Catalysis Today**, 129, 346-354, 2007.
- SUN, J., QIU, X., WU, F., ZHU, W., WANG, W. e HAO, S., “Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 1075-1081, 2004.

- TAKEZAWA, N. e IWASA, N., "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals", **Catalysis Today**, 36, 45-56, 1997.
- TRIMM, D. L., "Design of Industrial Catalysts", **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam, Netherlands, 1980.
- VASUDEVA, K., MITRA, N., UMASANKAR, P. e DHINGRA, S. C., "Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis", **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 21, No. 1, 13-18, 1996.
- YONG-FENG, L., XIN-FA, D. e WEI-MING, L., "Effects of ZrO₂-promoter on catalytic performance of CuZnAlO catalysts for production of hydrogen by steam reforming of methanol", **International Journal of Hydrogen Energy**, 29, 1617-1621, 2004.
- YUE, B., ZHOU, R., WANG, Y. e ZHENG, X., "Effect of rare earths (La, Pr, Nd, Sm and Y) on the methane combustion over Pd/Ce–Zr/Al₂O₃ catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 295, 31-39, 2005.
- WANG, Z., LIU, Q., YU, J., WU, T. e WANG, G., "Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods", **Applied Catalysis A: General**, 239, 87-94, 2003.
- WANG, Y., CHIN, Y. H., ROZMIAREK, R. T., JOHNSON, B. R., GAO, Y., WATSON, J., TONKOVICH, A. Y. L. e VANDER WIEL, D. P., "Highly active and stable Rh/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming", **Catalysis Today**, 98, 575-581, 2004.

APÊNDICE A

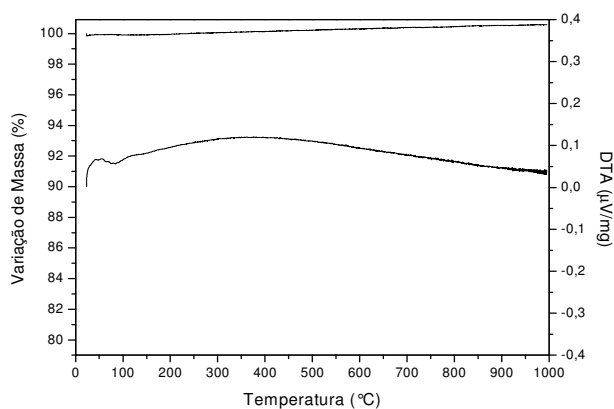


Figura A.1 – Perfil de TG/ATD do CeO₂.

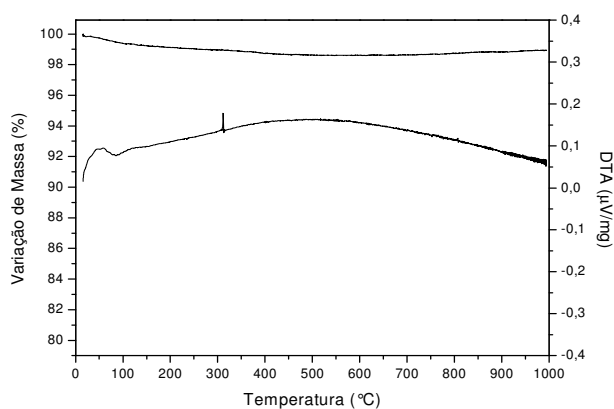


Figura A.2 – Perfil de TG/ATD do TiO₂.

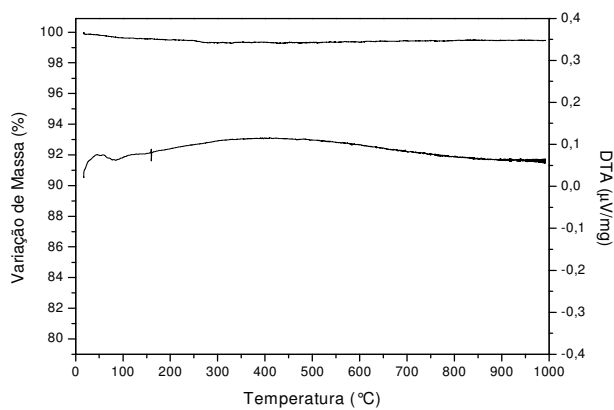


Figura A.3 – Perfil de TG/ATD do suporte misto CeO₂-Nb₂O₅.

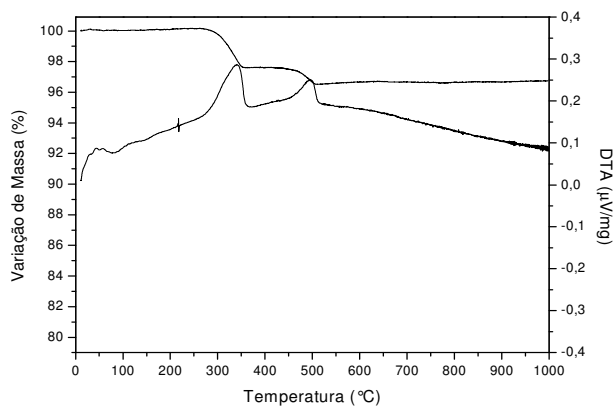


Figura A.4 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $CeO_2-La_2O_3$.

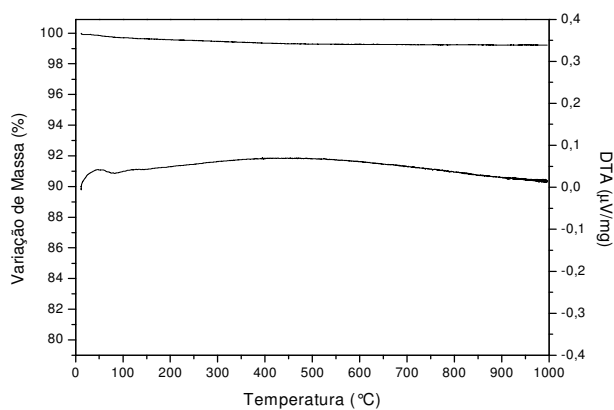


Figura A.5 – Perfil de TG/ATD do suporte misto CeO_2-TiO_2 .

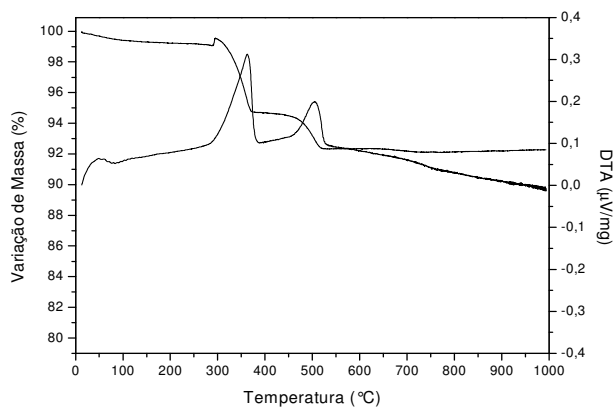


Figura A.6 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $La_2O_3-Nb_2O_5$.

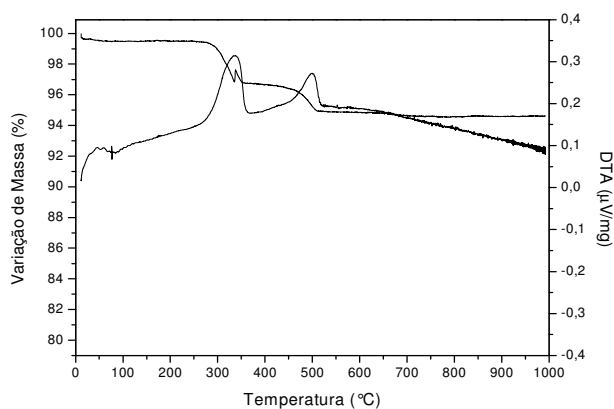


Figura A.7 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

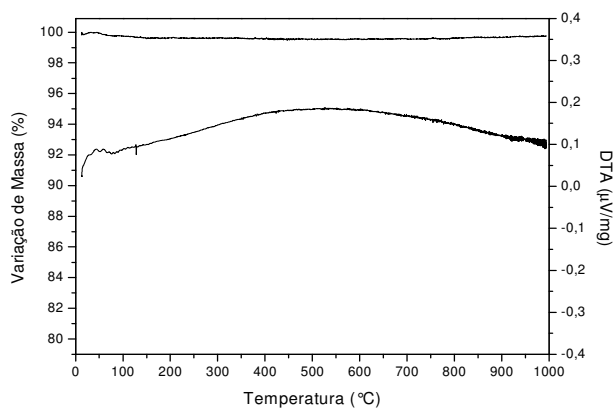


Figura A.8 – Perfil de TG/ATD do suporte misto $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

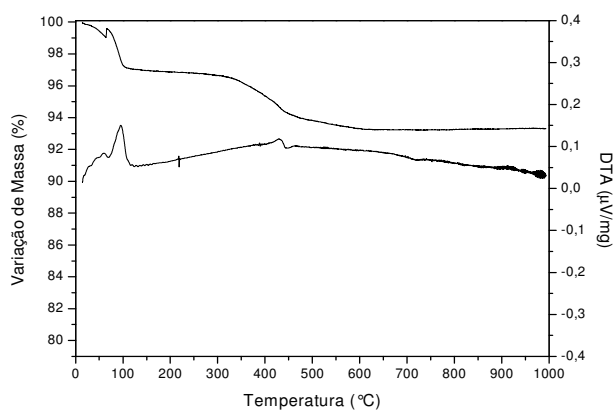


Figura A.9 – Perfil de TG/ATD do catalisador CN.

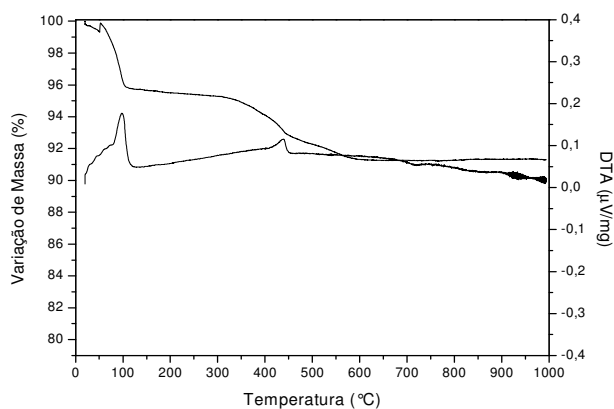


Figura A.10 – Perfil de TG/ATD do catalisador PCN.

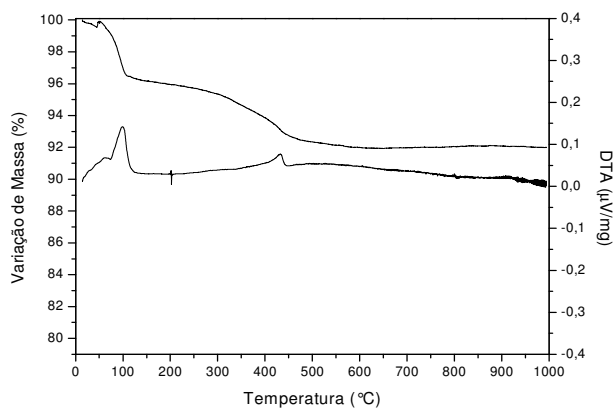


Figura A.11 – Perfil de TG/ATD do catalisador RCN.

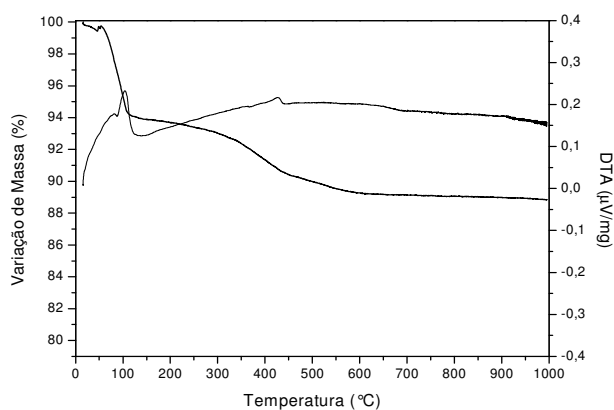


Figura A.12 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCN.

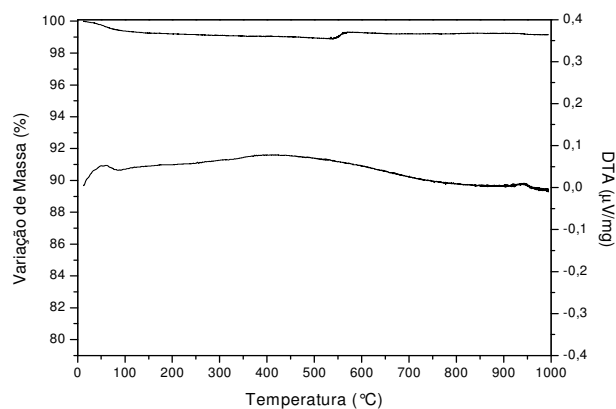


Figura A.13 – Perfil de TG/ATD do catalisador PN.

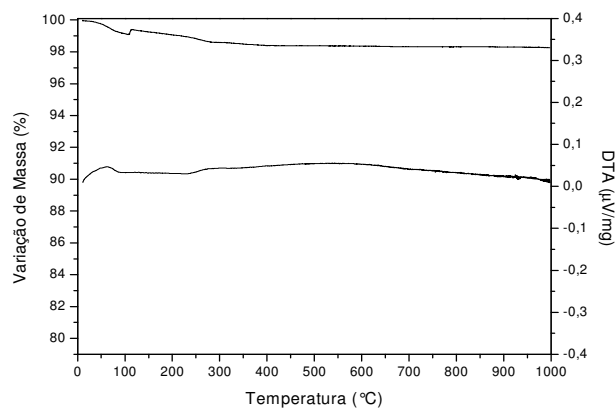


Figura A.14 – Perfil de TG/ATD do catalisador RN.

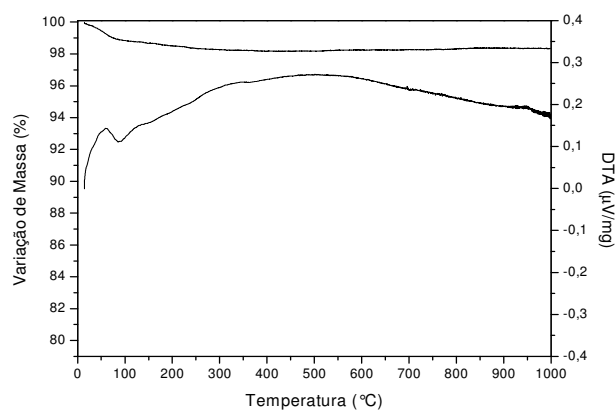


Figura A.15 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRN.

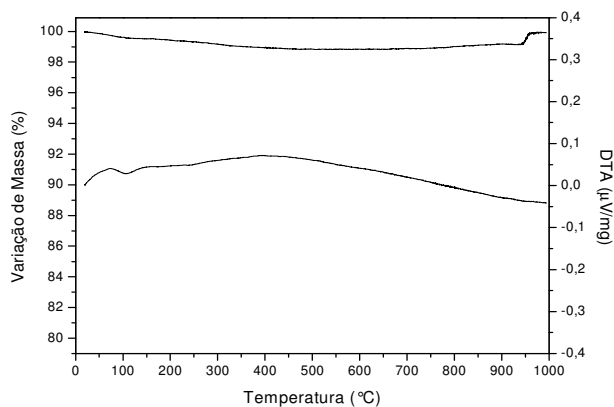


Figura A.16 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCe.

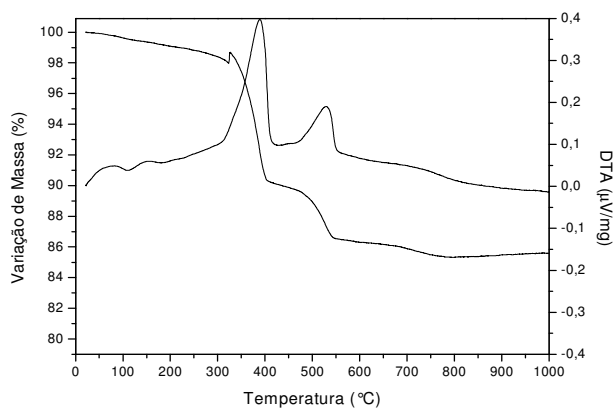


Figura A.17 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRL.

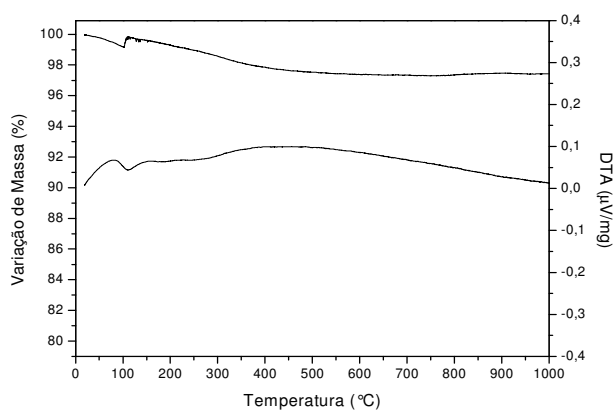


Figura A.18 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRT.

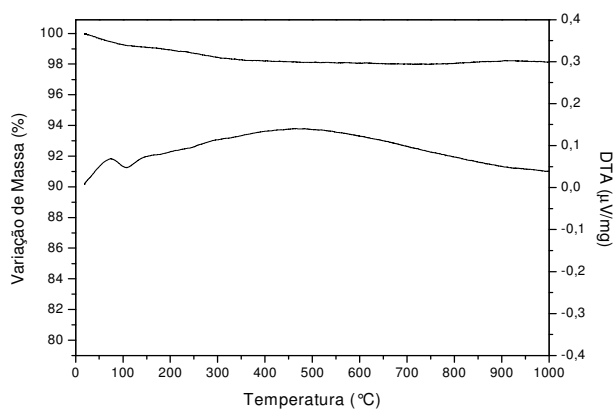


Figura A.19 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeN.

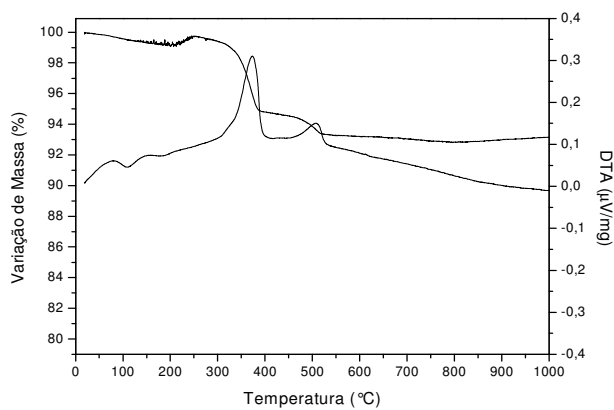


Figura A.20 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeL.

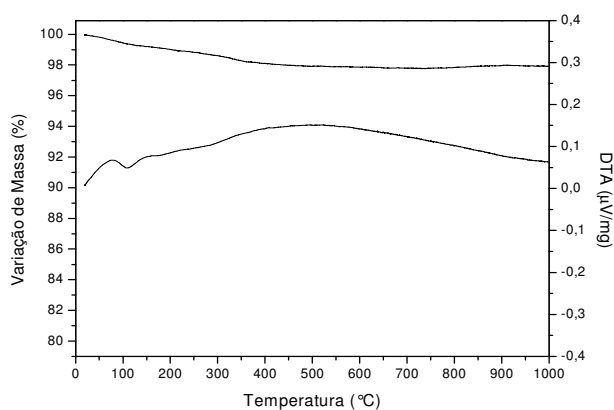


Figura A.21 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRCeT.

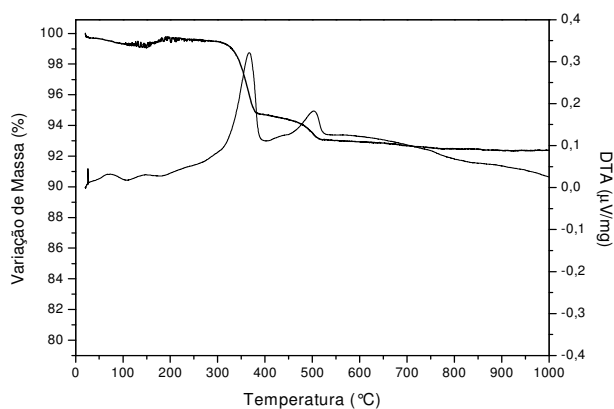


Figura A.22 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRLN.

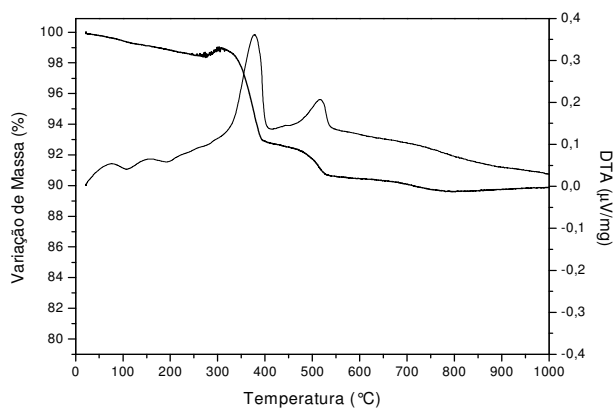


Figura A.23 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRLT.

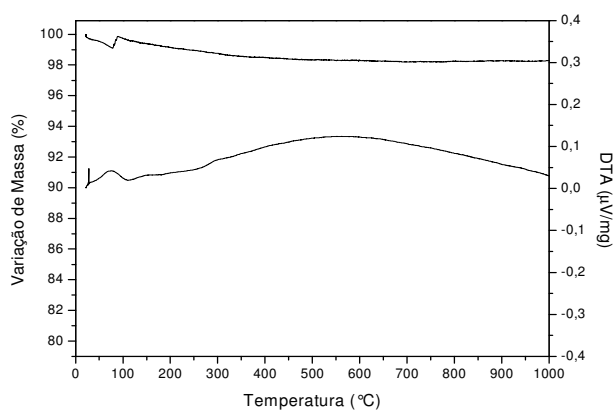


Figura A.24 – Perfil de TG/ATD do catalisador PRNT.

APÊNDICE B

Tabelas dos Difractogramas dos Suportes e dos Catalisadores: ângulos de difração (2θ); distâncias interplanares (d) e intensidade relativa dos principais picos.

Tabela B.1 – Dados de DRX do suporte Nb₂O₅.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,68	3,92	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,54	3,13	84,78	
36,80	2,44	35,22	
46,28	1,96	21,89	
50,68	1,80	14,93	
55,32	1,66	22,69	
58,92	1,57	7,46	

Tabela B.2 – Dados de DRX do catalisador CN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,64	3,93	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,48	3,13	91,12	
36,68	2,45	42,05	
46,28	1,96	23,51	
50,52	1,81	16,88	
55,30	1,66	25,46	
58,82	1,57	8,39	

Tabela B.3 – Dados de DRX do catalisador PCN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,74	3,91	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,52	3,13	85,53	
36,76	2,44	38,78	
46,42	1,96	23,54	
50,62	1,80	15,33	
55,44	1,66	22,86	
58,78	1,57	7,71	

Tabela B.4 – Dados de DRX do catalisador RCN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,66	3,92	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,44	3,14	89,85	
36,70	2,45	41,04	
46,32	1,96	22,95	
50,48	1,81	15,89	
55,32	1,66	22,95	
58,84	1,57	8,30	

Tabela B.5 – Dados de DRX do catalisador PRCN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,68	3,92	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,46	3,14	83,87	
36,72	2,45	39,42	
46,34	1,96	21,65	
50,52	1,81	14,81	
55,34	1,66	21,73	
58,82	1,57	7,98	

Tabela B.6 – Dados de DRX do catalisador PN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,68	3,92	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,56	3,13	86,50	
36,78	2,44	37,41	
46,22	1,96	22,19	
50,90	1,79	16,72	
55,24	1,66	25,29	
58,92	1,57	7,29	

Tabela B.7 – Dados de DRX do catalisador RN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,62	3,93	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,46	3,14	81,84	
36,72	2,45	35,80	
46,18	1,97	21,12	
50,58	1,80	14,68	
55,30	1,66	22,07	
58,66	1,57	7,50	

Tabela B.8 – Dados de DRX do catalisador PRN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,74	3,91	100,00	Nb ₂ O ₅ Hexagonal JCPDS 28-0317
28,60	3,12	86,21	
36,82	2,44	39,20	
46,28	1,96	21,40	
50,54	1,81	14,81	
55,38	1,66	22,33	
59,14	1,56	6,79	

Tabela B.9 – Dados de DRX do suporte CeO₂.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
28,60	3,12	100,00	CeO ₂ Cúbico JCPDS 34-0394
33,12	2,70	27,47	
47,52	1,91	49,36	
56,38	1,63	37,33	
59,12	1,56	7,10	
69,46	1,35	7,05	
76,74	1,24	14,84	
79,14	1,21	9,47	

Tabela B.10 – Dados de DRX do catalisador PRCe.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
28,60	3,12	100,00	CeO ₂ Cúbico JCPDS 34-0394
33,12	2,70	28,94	
47,52	1,91	49,13	
56,38	1,63	36,90	
59,12	1,56	6,90	
69,46	1,35	6,95	
76,74	1,24	12,50	
79,12	1,21	8,27	

Tabela B.11 – Dados de DRX do suporte La₂O₃.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
15,68	5,65	32,32	² La(OH) ₃
26,18	3,40	30,80	¹ La ₂ O ₃
27,32	3,26	25,06	² La(OH) ₃
28,02	3,18	33,96	² La(OH) ₃
29,18	3,06	38,88	¹ La ₂ O ₃
30,02	2,98	100,00	¹ La ₂ O ₃
31,64	2,83	6,79	² La(OH) ₃
36,16	2,48	3,63	² La(OH) ₃
39,56	2,28	48,01	¹ La ₂ O ₃
42,26	2,14	4,33	² La(OH) ₃
46,12	1,97	29,63	¹ La ₂ O ₃
47,14	1,93	4,57	² La(OH) ₃
48,70	1,87	16,16	² La(OH) ₃
49,98	1,82	3,98	² La(OH) ₃
52,18	1,75	26,70	¹ La ₂ O ₃
53,76	1,71	4,57	¹ La ₂ O ₃
55,48	1,66	25,53	¹ La ₂ O ₃
56,02	1,64	15,11	¹ La ₂ O ₃
60,42	1,53	3,75	¹ La ₂ O ₃
62,28	1,49	6,09	¹ La ₂ O ₃
64,14	1,45	4,45	² La(OH) ₃
65,18	1,43	2,58	² La(OH) ₃
66,94	1,40	4,10	¹ La ₂ O ₃
69,80	1,35	3,40	² La(OH) ₃
72,16	1,31	8,55	¹ La ₂ O ₃
73,44	1,29	2,93	¹ La ₂ O ₃
75,32	1,26	11,01	¹ La ₂ O ₃
77,74	1,23	4,33	² La(OH) ₃
79,22	1,21	8,31	¹ La ₂ O ₃

¹ JCPDS card # 05-0602 (hexagonal).

² JCPDS card # 36-1481 (hexagonal).

Tabela B.12 – Dados de DRX catalisador PRL.

Ângulo (2 θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
14,38	6,16	16,99	n. i.
15,68	5,65	82,83	La(OH) ₃
21,06	4,22	13,27	n. i.
21,60	4,11	20,53	n. i.
22,16	4,01	15,75	n. i.
26,06	3,42	32,21	La ₂ O ₃
26,90	3,31	56,11	n. i.
27,34	3,26	72,39	La(OH) ₃
27,98	3,19	100,00	La(OH) ₃
29,06	3,07	24,25	La ₂ O ₃
30,36	2,94	29,20	n. i.
31,44	2,85	29,38	n. i.
36,12	2,49	12,39	La(OH) ₃
37,16	2,42	15,58	n. i.
38,12	2,36	10,09	n. i.
39,54	2,28	54,34	La ₂ O ₃ e La(OH) ₃
40,68	2,22	10,27	n. i.
42,30	2,14	16,46	La(OH) ₃
43,54	2,08	9,20	n. i.
44,42	2,04	11,86	n. i.
46,04	1,97	10,97	La ₂ O ₃
47,10	1,93	20,00	La(OH) ₃
47,54	1,91	21,42	n. i.
48,72	1,87	51,15	La(OH) ₃
50,02	1,82	18,23	n. i.
55,30	1,66	23,19	La ₂ O ₃
56,30	1,63	12,21	n. i.
56,40	1,63	12,74	La ₂ O ₃
57,74	1,60	9,03	La(OH) ₃
59,00	1,57	7,26	La(OH) ₃
63,04	1,47	8,32	n. i.
64,16	1,45	13,10	La(OH) ₃
65,34	1,43	8,67	n. i.
69,84	1,35	10,62	La(OH) ₃
70,82	1,33	7,79	La(OH) ₃
73,22	1,29	6,37	La(OH) ₃
73,62	1,29	6,73	La ₂ O ₃
75,96	1,25	9,73	La(OH) ₃
76,52	1,24	10,27	La(OH) ₃
77,46	1,23	13,63	La(OH) ₃
77,66	1,23	13,45	La(OH) ₃

n. i. = não identificado

Tabela B.13 – Dados de DRX do suporte TiO₂.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
27,52	3,24	100,00	TiO ₂ Rutile (Tetragonal) JCPDS 21-1276
36,14	2,49	41,13	
39,30	2,29	7,08	
41,32	2,19	21,68	
44,12	2,05	8,05	
54,38	1,69	50,67	
56,70	1,62	16,32	
62,84	1,48	7,75	
64,12	1,45	8,12	
69,08	1,36	16,47	

Tabela B.14 – Dados de DRX do catalisador PRT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
27,52	3,24	100,00	TiO ₂ Rutile (Tetragonal) JCPDS 21-1276
36,14	2,49	43,79	
39,28	2,29	7,15	
41,30	2,19	21,44	
44,10	2,05	7,89	
54,38	1,69	52,75	
56,70	1,62	17,01	
62,80	1,48	7,47	
64,12	1,45	8,43	
69,08	1,36	17,65	

Tabela B.15 – Dados de DRX do suporte CeN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,62	3,93	15,38	Nb ₂ O ₅
28,56	3,13	100,00	CeO ₂ e Nb ₂ O ₅
33,10	2,71	26,11	CeO ₂
36,64	2,45	6,19	Nb ₂ O ₅
46,30	1,96	3,82	Nb ₂ O ₅
47,50	1,91	43,86	CeO ₂
50,66	1,80	2,82	Nb ₂ O ₅
55,28	1,66	4,15	Nb ₂ O ₅
56,34	1,63	33,68	CeO ₂
59,10	1,56	7,74	CeO ₂
69,42	1,35	6,75	CeO ₂
76,72	1,24	12,67	CeO ₂
79,10	1,21	8,85	CeO ₂

Tabela B.16 – Dados de DRX do catalisador PRCeN.

Ângulo (2 θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,60	3,93	13,21	Nb ₂ O ₅
28,54	3,13	100,00	CeO ₂ e Nb ₂ O ₅
33,06	2,71	26,58	CeO ₂
36,66	2,45	5,31	Nb ₂ O ₅
46,16	1,97	3,27	Nb ₂ O ₅
47,48	1,91	45,41	CeO ₂
50,68	1,80	2,22	Nb ₂ O ₅
55,20	1,66	3,01	Nb ₂ O ₅
56,32	1,63	35,16	CeO ₂
59,08	1,56	7,75	CeO ₂
69,40	1,35	6,87	CeO ₂
76,68	1,24	12,84	CeO ₂
79,06	1,21	8,58	CeO ₂

Tabela B.17 – Dados de DRX do suporte CeL.

Ângulo (2 θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
15,70	5,64	19,16	La(OH) ₃
26,16	3,41	9,99	La ₂ O ₃
27,34	3,26	13,17	La(OH) ₃
28,04	3,18	19,62	La(OH) ₃
28,58	3,12	100,00	CeO ₂
29,20	3,06	10,45	La ₂ O ₃
30,04	2,97	28,88	La ₂ O ₃
31,72	2,82	3,81	La(OH) ₃
33,12	2,70	27,79	CeO ₂
36,12	2,49	1,91	La(OH) ₃
39,56	2,28	18,98	La ₂ O ₃
42,26	2,14	2,54	La(OH) ₃
46,16	1,97	9,17	La ₂ O ₃
47,54	1,91	48,41	CeO ₂
48,72	1,87	9,54	La(OH) ₃
49,96	1,83	1,82	La(OH) ₃
52,20	1,75	8,27	La ₂ O ₃
55,48	1,66	8,99	La ₂ O ₃
56,40	1,63	37,60	CeO ₂ e La(OH) ₃
59,14	1,56	7,63	CeO ₂
60,38	1,53	1,45	La ₂ O ₃
62,32	1,49	2,09	La ₂ O ₃
64,16	1,45	2,54	La(OH) ₃
69,48	1,35	7,27	CeO ₂
72,18	1,31	2,91	La ₂ O ₃
75,38	1,26	3,72	La ₂ O ₃

76,78	1,24	14,44	CeO ₂
77,62	1,23	3,18	La(OH) ₃
79,14	1,21	11,63	CeO ₂

Tabela B.18 – Dados de DRX do catalisador PRCeL.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
15,66	5,66	4,27	La(OH) ₃
25,98	3,43	5,55	La ₂ O ₃
28,58	3,12	100,00	CeO ₂
30,20	2,96	4,39	La ₂ O ₃
33,12	2,70	25,48	CeO ₂
36,14	2,49	1,67	La(OH) ₃
39,56	2,28	3,07	La ₂ O ₃
42,56	2,12	1,83	La(OH) ₃
45,90	1,98	1,51	La ₂ O ₃
47,50	1,91	45,24	CeO ₂
48,74	1,87	3,69	La(OH) ₃
50,06	1,82	2,10	La(OH) ₃
55,44	1,66	2,25	La ₂ O ₃
56,38	1,63	32,97	CeO ₂
59,10	1,56	6,21	CeO ₂
69,46	1,35	6,29	CeO ₂
76,74	1,24	12,39	CeO ₂
79,12	1,21	7,88	CeO ₂

Tabela B.19 – Dados de DRX do suporte CeT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
27,56	3,24	17,26	TiO ₂
28,68	3,11	100,00	CeO ₂
33,20	2,70	30,07	CeO ₂
36,24	2,48	7,34	TiO ₂
47,60	1,91	52,03	CeO ₂
54,44	1,69	8,37	TiO ₂
56,44	1,63	41,21	CeO ₂ e TiO ₂
59,22	1,56	7,66	CeO ₂
69,52	1,35	6,89	CeO ₂ e TiO ₂
76,82	1,24	15,13	CeO ₂
79,20	1,21	9,40	CeO ₂

Tabela B.20 – Dados de DRX do catalisador PRCeT.

Ângulo (2 θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
27,44	3,25	12,49	TiO ₂
28,54	3,13	100,00	CeO ₂
33,06	2,71	27,85	CeO ₂
36,08	2,49	5,68	TiO ₂
41,22	2,19	3,15	TiO ₂
47,48	1,91	48,71	CeO ₂
54,32	1,69	6,67	TiO ₂
56,34	1,63	38,55	CeO ₂ e TiO ₂
59,08	1,56	7,10	CeO ₂
69,40	1,35	7,21	CeO ₂ e TiO ₂
76,70	1,24	13,99	CeO ₂
79,06	1,21	8,57	CeO ₂

Tabela B.21 – Dados de DRX do suporte LN.

Ângulo (2 θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
15,76	5,62	92,43	La(OH) ₃
22,72	3,91	41,44	Nb ₂ O ₅
27,40	3,26	72,61	La(OH) ₃
28,08	3,18	100,00	La(OH) ₃
28,58	3,12	39,10	Nb ₂ O ₅
31,74	2,82	17,66	La(OH) ₃
36,84	2,44	16,58	Nb ₂ O ₅
39,60	2,28	54,41	La(OH) ₃
42,34	2,13	12,61	La(OH) ₃
46,22	1,96	12,07	Nb ₂ O ₅
47,24	1,92	11,89	La(OH) ₃
48,72	1,87	47,03	La(OH) ₃
50,08	1,82	11,53	La(OH) ₃
55,38	1,66	23,06	La(OH) ₃
56,44	1,63	12,97	La(OH) ₃
57,96	1,59	5,95	La(OH) ₃
59,00	1,57	7,93	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
64,12	1,45	12,97	La(OH) ₃
69,96	1,34	10,09	La(OH) ₃
70,96	1,33	8,29	La(OH) ₃
73,12	1,29	3,60	La(OH) ₃
76,58	1,24	6,67	La(OH) ₃
77,68	1,23	12,43	La(OH) ₃

Tabela B.22 – Dados de DRX do catalisador PRLN.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
14,18	6,25	18,38	n . i.
15,66	5,66	73,52	La(OH) ₃
22,68	3,92	92,56	Nb ₂ O ₅
26,02	3,42	49,45	La ₂ O ₃
27,36	3,26	65,43	La(OH) ₃
28,04	3,18	100,00	La(OH) ₃
28,56	3,13	91,68	Nb ₂ O ₅
30,22	2,96	34,79	La ₂ O ₃
31,14	2,87	35,01	n . i.
33,96	2,64	12,25	n . i.
36,72	2,45	39,39	Nb ₂ O ₅
38,64	2,33	11,60	n . i.
39,58	2,28	49,89	La ₂ O ₃ e La(OH) ₃
42,58	2,12	19,04	La(OH) ₃
44,56	2,03	15,32	n . i.
46,26	1,96	26,48	Nb ₂ O ₅ e La ₂ O ₃
47,24	1,92	20,79	La(OH) ₃
48,78	1,87	45,30	n . i.
49,98	1,82	25,38	La(OH) ₃
50,74	1,80	26,04	Nb ₂ O ₅
55,32	1,66	38,73	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
56,38	1,63	22,32	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
58,74	1,57	13,79	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
63,96	1,46	16,19	La(OH) ₃
69,94	1,35	12,25	La(OH) ₃
70,98	1,33	14,22	La(OH) ₃
76,54	1,24	12,04	La(OH) ₃
77,70	1,23	16,19	La(OH) ₃

n . i. = não identificado

Tabela B.23 – Dados de DRX do catalisador PRLN2.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
14,14	6,26	25,35	n . i.
15,64	5,67	46,18	La(OH) ₃
16,94	5,23	24,65	n . i.
17,48	5,07	24,65	n . i.
18,38	4,83	26,74	n . i.
19,34	4,59	29,51	n . i.
19,70	4,51	26,39	n . i.
20,68	4,30	29,17	n . i.
20,90	4,25	30,21	n . i.
22,60	3,93	89,24	Nb ₂ O ₅
23,44	3,80	34,72	n . i.

24,02	3,70	28,82	n . i.
25,34	3,51	32,64	n . i.
25,96	3,43	56,60	La ₂ O ₃
27,36	3,26	63,19	La(OH) ₃
28,00	3,19	86,11	La(OH) ₃
28,52	3,13	100,00	Nb ₂ O ₅
30,16	2,96	47,92	La ₂ O ₃
31,16	2,87	44,44	n . i.
32,66	2,74	17,01	n . i.
33,42	2,68	18,75	n . i.
36,66	2,45	42,71	Nb ₂ O ₅
39,48	2,28	40,63	La ₂ O ₃ e La(OH) ₃
42,58	2,12	21,53	La(OH) ₃
44,34	2,04	19,79	n . i.
44,74	2,03	21,18	n . i.
46,24	1,96	30,56	Nb ₂ O ₅ e La ₂ O ₃
47,20	1,93	23,96	La(OH) ₃
47,66	1,91	26,04	n . i.
48,68	1,87	43,06	La(OH) ₃
49,92	1,83	29,17	La(OH) ₃
50,64	1,80	31,25	Nb ₂ O ₅
55,24	1,66	42,01	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
56,08	1,64	26,04	Nb ₂ O ₅ e La ₂ O ₃
58,86	1,57	17,01	Nb ₂ O ₅ e La(OH) ₃
63,96	1,46	19,44	n . i.
64,14	1,45	17,01	La(OH) ₃
70,88	1,33	17,36	La(OH) ₃
75,88	1,25	15,28	La(OH) ₃
76,44	1,25	15,63	La(OH) ₃
77,18	1,24	18,40	La(OH) ₃
77,66	1,23	17,01	La(OH) ₃

n . i. = não identificado

Tabela B.24 – Dados de DRX do suporte LT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
15,74	5,63	34,52	La(OH) ₃
26,22	3,40	33,06	La ₂ O ₃
27,52	3,24	60,32	TiO ₂
28,10	3,18	34,19	La(OH) ₃
29,22	3,06	40,00	La ₂ O ₃
30,06	2,97	100,00	La ₂ O ₃
31,76	2,82	7,26	La(OH) ₃
36,16	2,48	20,81	TiO ₂
39,64	2,27	42,26	La ₂ O ₃
41,34	2,18	9,84	TiO ₂

42,36	2,13	4,52	La(OH) ₃
46,16	1,97	28,71	La ₂ O ₃
47,16	1,93	5,48	La(OH) ₃
48,84	1,86	16,61	La(OH) ₃
52,24	1,75	27,42	La ₂ O ₃
53,86	1,70	5,48	La ₂ O ₃
54,42	1,69	22,74	TiO ₂
55,52	1,66	25,65	La ₂ O ₃
56,08	1,64	13,55	La ₂ O ₃
56,72	1,62	8,39	TiO ₂
60,42	1,53	4,52	La ₂ O ₃
62,34	1,49	6,45	La ₂ O ₃
64,14	1,45	8,06	TiO ₂ e La(OH) ₃
69,10	1,36	8,23	TiO ₂
69,92	1,35	6,77	TiO ₂ e La(OH) ₃
72,18	1,31	8,39	La ₂ O ₃
75,38	1,26	11,45	La ₂ O ₃
77,68	1,23	4,68	La(OH) ₃
79,22	1,21	8,39	La ₂ O ₃

Tabela B.25 – Dados de DRX do catalisador PRLT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
14,52	6,10	14,79	n . i.
15,66	5,66	39,75	La(OH) ₃
17,22	5,15	6,20	n . i.
18,66	4,76	6,04	n . i.
19,74	4,50	6,04	n . i.
22,04	4,03	17,17	n . i.
22,24	4,00	13,20	n . i.
23,70	3,75	7,15	n . i.
25,96	3,43	31,64	La ₂ O ₃
27,46	3,25	100,00	TiO ₂
27,96	3,19	51,83	La(OH) ₃
29,88	2,99	19,71	La ₂ O ₃
30,26	2,95	27,50	n . i.
31,16	2,87	27,34	n . i.
33,68	2,66	7,63	n . i.
33,92	2,64	6,68	n . i.
36,12	2,49	37,04	TiO ₂
37,14	2,42	12,24	n . i.
39,48	2,28	26,07	La ₂ O ₃ e La(OH) ₃
41,24	2,19	18,44	TiO ₂
42,30	2,14	12,40	La(OH) ₃
44,08	2,05	12,40	TiO ₂
45,84	1,98	10,49	La ₂ O ₃

48,06	1,89	16,38	La(OH) ₃
48,68	1,87	26,07	La(OH) ₃
49,10	1,86	19,08	n . i.
50,08	1,82	14,79	La(OH) ₃
51,94	1,76	7,47	La ₂ O ₃
54,34	1,69	39,27	TiO ₂
55,18	1,66	15,90	La(OH) ₃
56,62	1,63	17,33	TiO ₂
58,32	1,58	5,41	La(OH) ₃
59,22	1,56	5,09	La(OH) ₃
60,34	1,53	4,13	La ₂ O ₃
60,94	1,52	4,45	n . i.
62,80	1,48	10,97	TiO ₂
64,08	1,45	11,29	TiO ₂ e La(OH) ₃
65,34	1,43	6,68	TiO ₂
67,70	1,38	6,04	La ₂ O ₃
69,02	1,36	14,63	TiO ₂
69,88	1,35	10,17	TiO ₂ e La(OH) ₃
71,88	1,31	4,93	La ₂ O ₃
73,38	1,29	5,25	TiO ₂
75,62	1,26	7,31	La ₂ O ₃
76,60	1,24	7,79	TiO ₂
77,84	1,23	9,22	La(OH) ₃
77,94	1,23	7,31	La(OH) ₃

n . i. = não identificado

Tabela B.26 – Dados de DRX do suporte NT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,68	3,92	93,12	Nb ₂ O ₅
27,48	3,25	100,00	TiO ₂
28,54	3,13	74,01	Nb ₂ O ₅
36,14	2,49	42,69	TiO ₂
36,76	2,44	36,32	Nb ₂ O ₅
41,30	2,19	20,65	TiO ₂
44,08	2,05	9,64	TiO ₂
46,22	1,96	17,90	Nb ₂ O ₅
50,80	1,80	16,35	Nb ₂ O ₅
54,38	1,69	49,91	TiO ₂
55,28	1,66	22,38	Nb ₂ O ₅
56,64	1,63	19,10	TiO ₂
62,78	1,48	8,95	TiO ₂
64,08	1,45	12,91	TiO ₂
69,06	1,36	15,66	TiO ₂

Tabela B.27 – Dados de DRX do catalisador PRNT.

Ângulo (2θ)	D (Å)	I/I ₀	Identificação
22,60	3,93	100,00	Nb ₂ O ₅
27,44	3,25	93,73	TiO ₂
28,48	3,13	80,70	Nb ₂ O ₅
36,08	2,49	41,63	TiO ₂
41,24	2,19	20,06	TiO ₂
46,22	1,96	21,29	Nb ₂ O ₅
50,68	1,80	15,68	Nb ₂ O ₅
54,30	1,69	49,05	TiO ₂
55,32	1,66	21,10	Nb ₂ O ₅
56,62	1,63	19,58	TiO ₂
64,06	1,45	11,31	TiO ₂
69,00	1,36	18,35	TiO ₂

APÊNDICE C

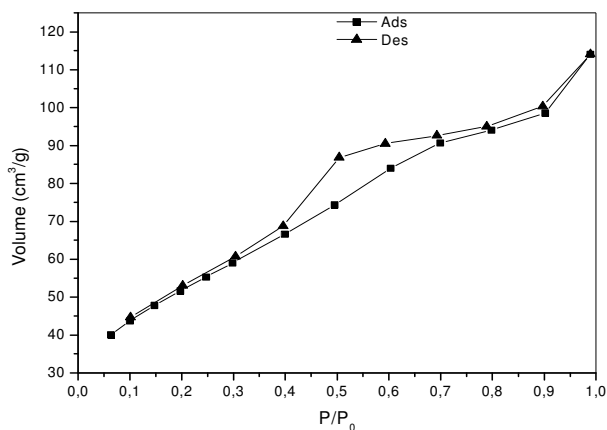


Figura C.1 – Isotermas de Ads/Des do HY-340 sem tratamentos.

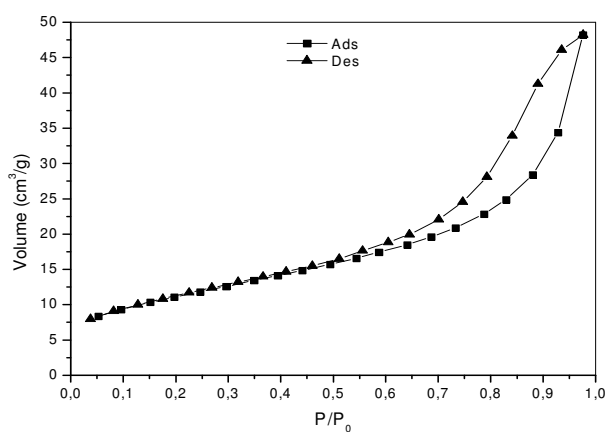


Figura C.2 – Isotermas de Ads/Des do Nb₂O₅ calcinado.

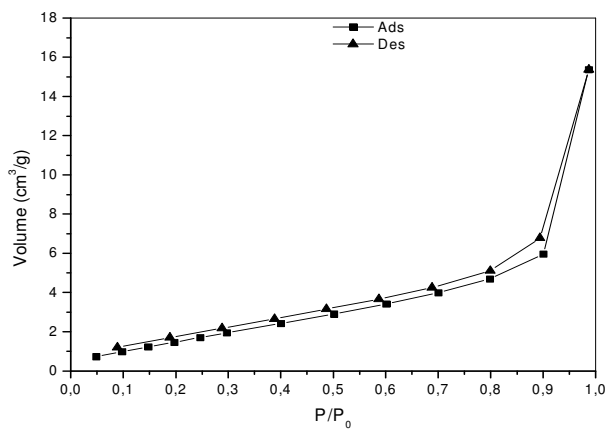


Figura C.3 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂ sem tratamentos.

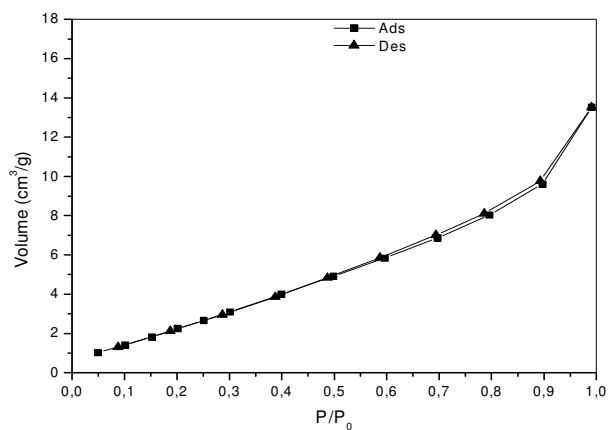


Figura C.4 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃ sem tratamentos.

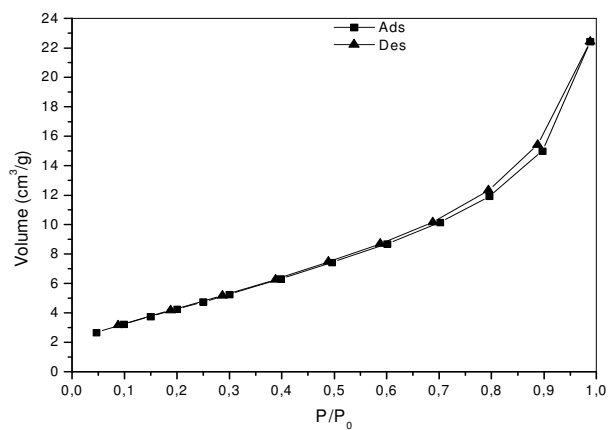


Figura C.5 – Isotermas de Ads/Des do TiO₂ sem tratamentos.

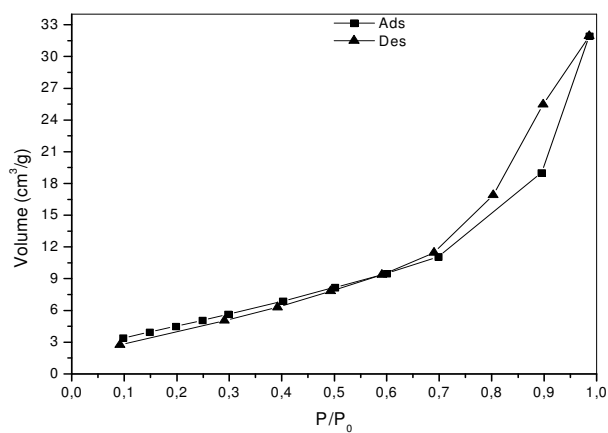


Figura C.6 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-Nb₂O₅ sem tratamentos.

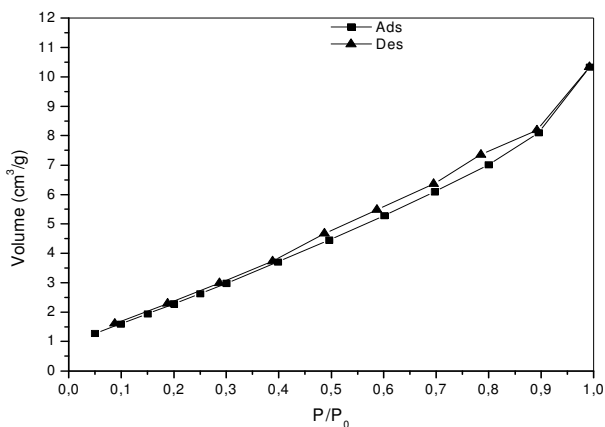


Figura C.7 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-La₂O₃ sem tratamentos.

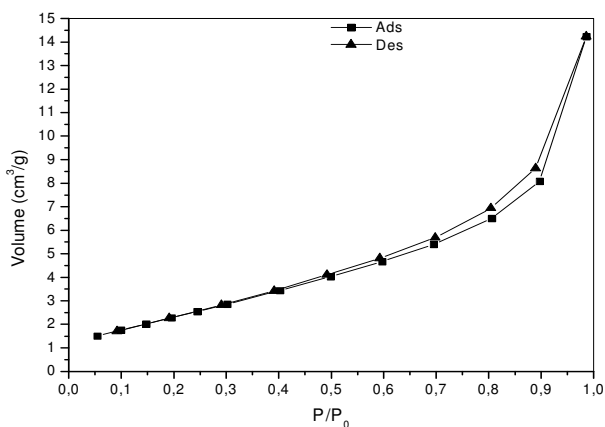


Figura C.8 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-TiO₂ sem tratamentos.

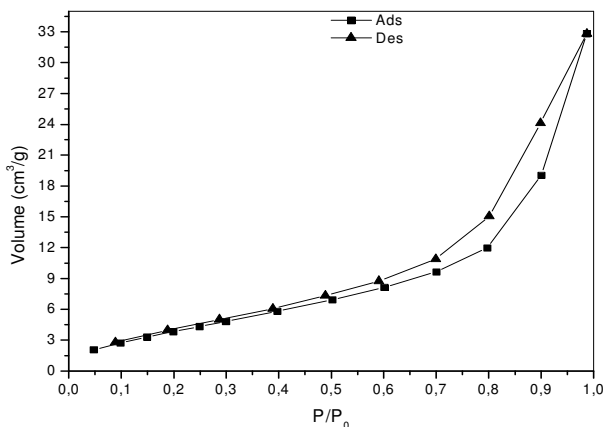


Figura C.9 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃-Nb₂O₅ sem tratamentos.

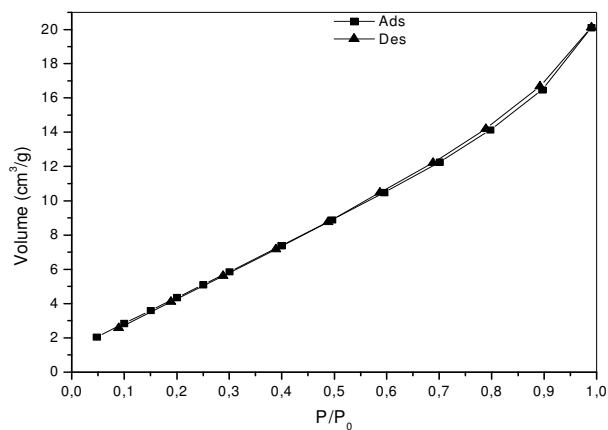


Figura C.10 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃-TiO₂ sem tratamentos.

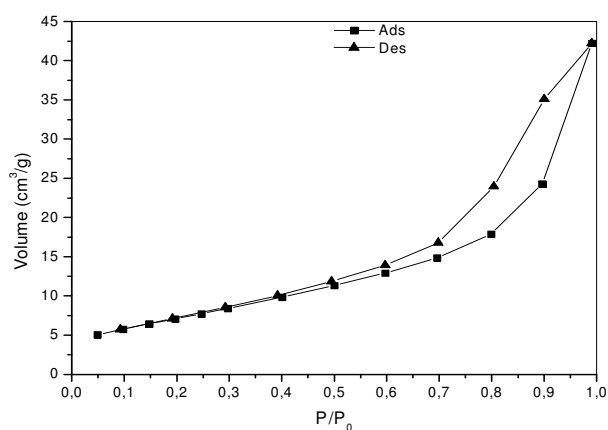


Figura C.11 – Isotermas de Ads/Des do Nb₂O₅-TiO₂ sem tratamentos.

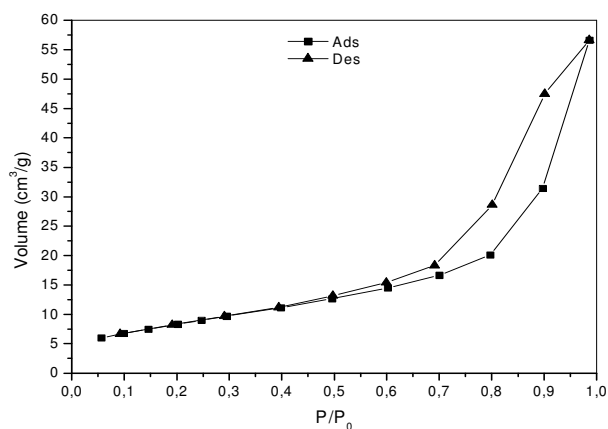


Figura C.12 – Isotermas de Ads/Des do Nb₂O₅ calcinado e granulado.

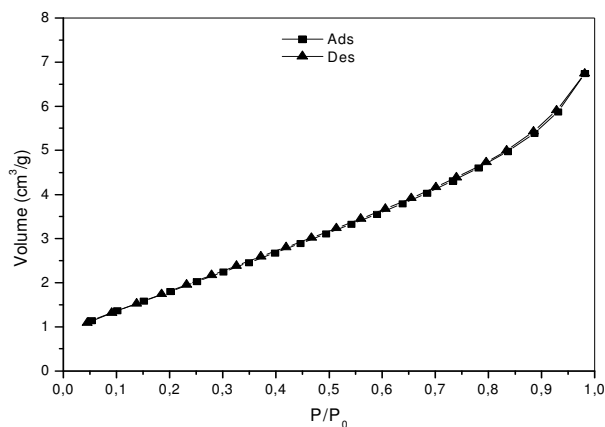


Figura C.13 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂ calcinado e granulado.

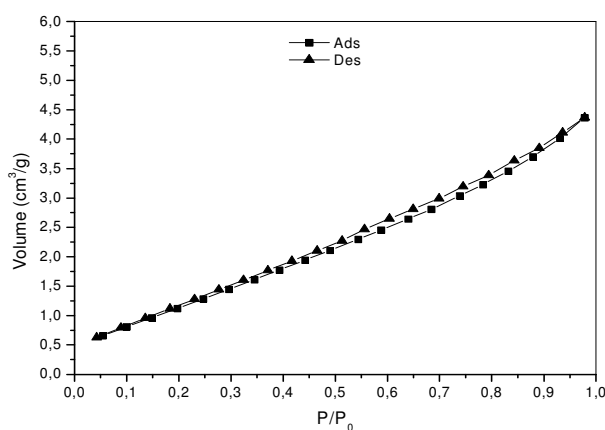


Figura C.14 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃ calcinado e granulado.

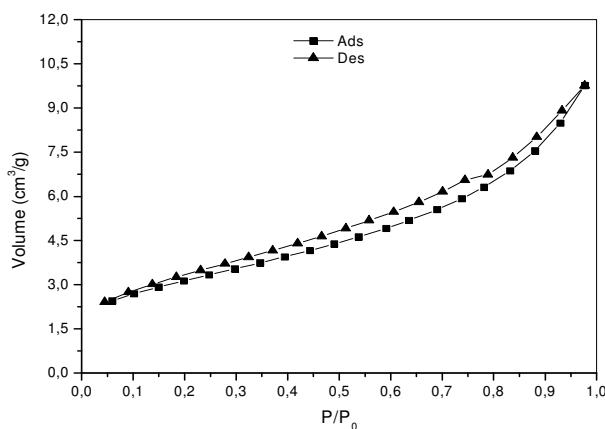


Figura C.15 – Isotermas de Ads/Des do TiO₂ calcinado e granulado.

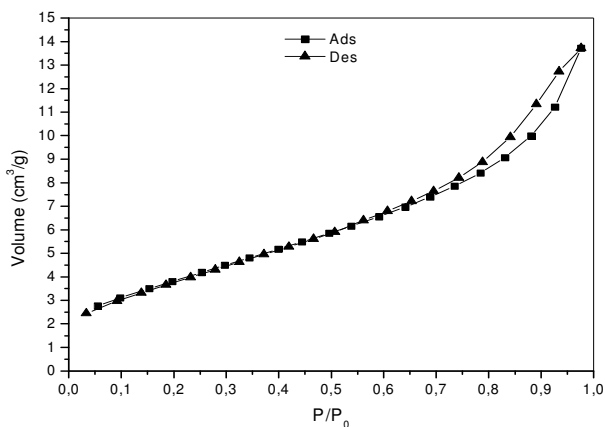


Figura C.16 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-Nb₂O₅ calcinado e granulado.

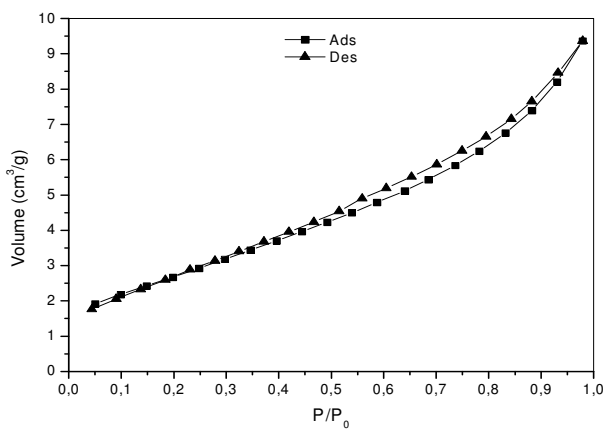


Figura C.17 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-La₂O₃ calcinado e granulado.

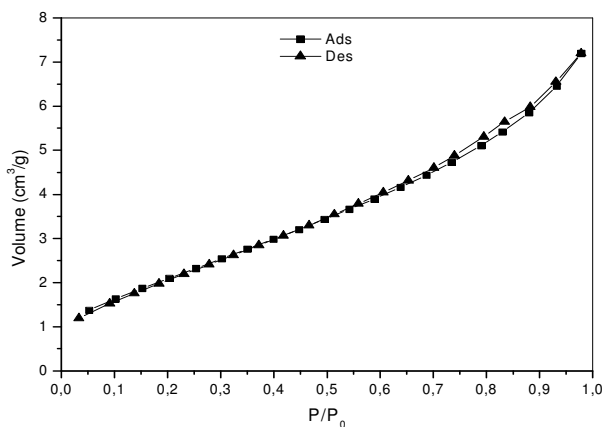


Figura C.18 – Isotermas de Ads/Des do CeO₂-TiO₂ calcinado e granulado.

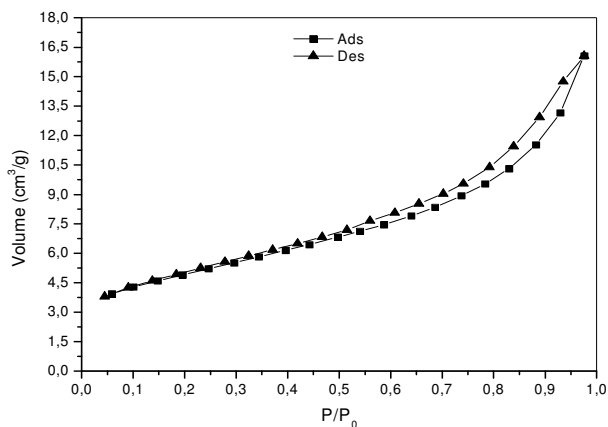


Figura C.19 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃-Nb₂O₅ calcinado e granulado.

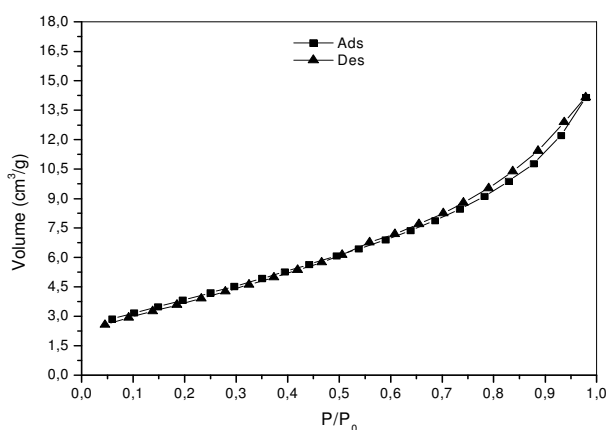


Figura C.20 – Isotermas de Ads/Des do La₂O₃-TiO₂ calcinado e granulado.

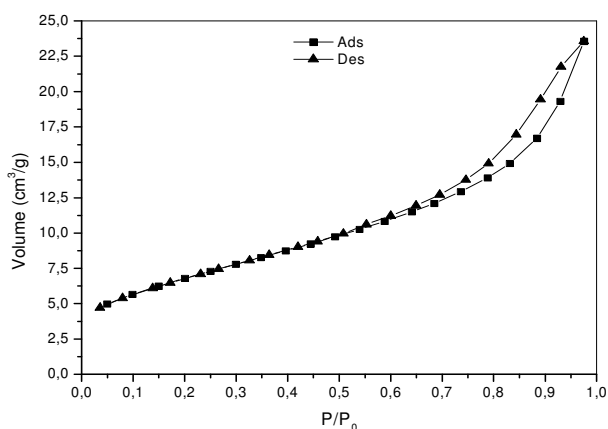


Figura C.21 – Isotermas de Ads/Des do Nb₂O₅-TiO₂ calcinado e granulado.

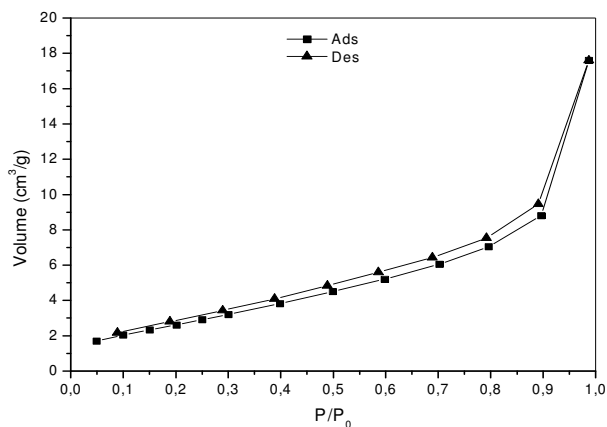


Figura C.22 – Isotermas de Ads/Des do catalisador CN granulado.

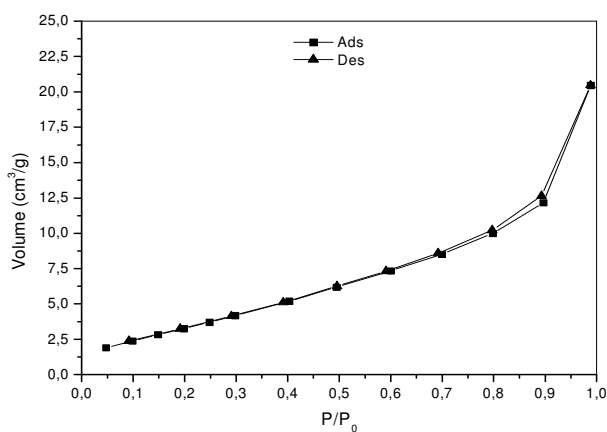


Figura C.23 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PCN granulado.

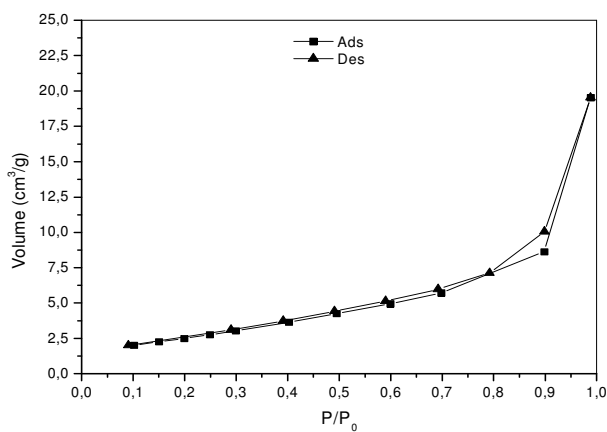


Figura C.24 – Isotermas de Ads/Des do catalisador RCN granulado.

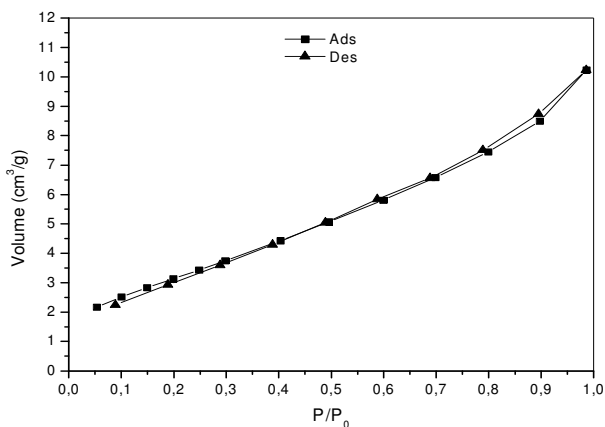


Figura C.25 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCN granulado.

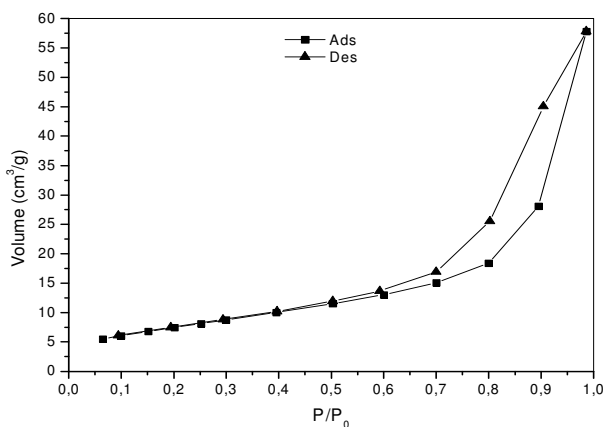


Figura C.26 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PN granulado.

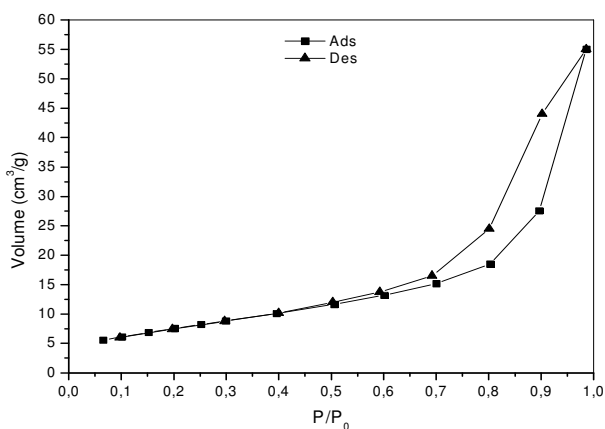


Figura C.27 – Isotermas de Ads/Des do catalisador RN granulado.

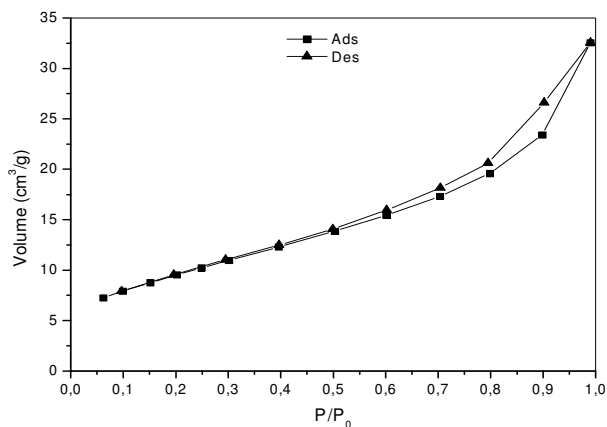


Figura C.28 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRN granulado.

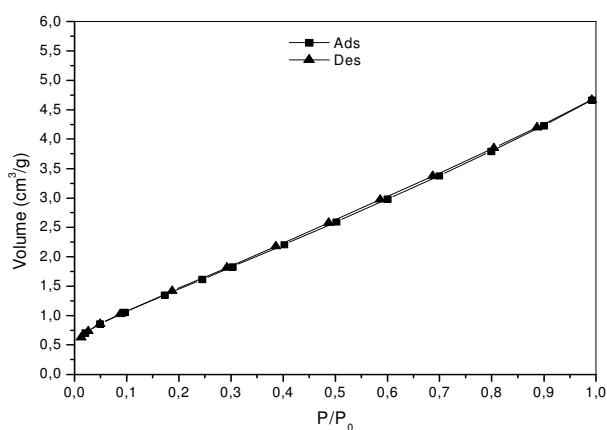


Figura C.29 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCe granulado.

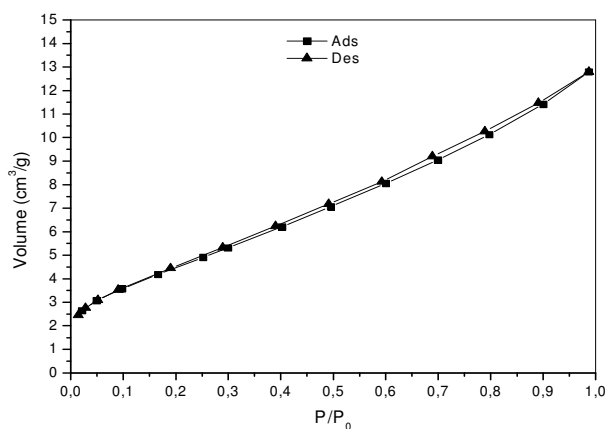


Figura C.30 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRL granulado.

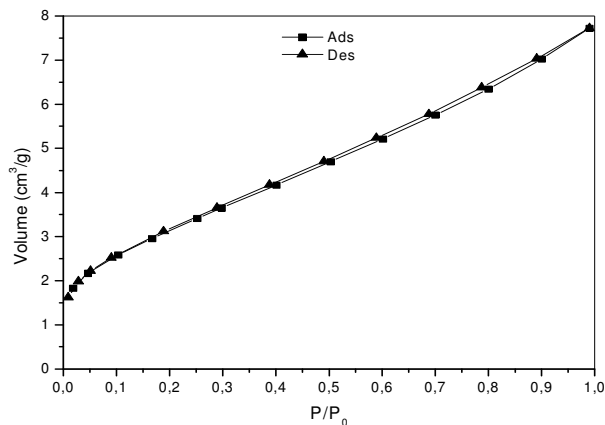


Figura C.31 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRT granulado.

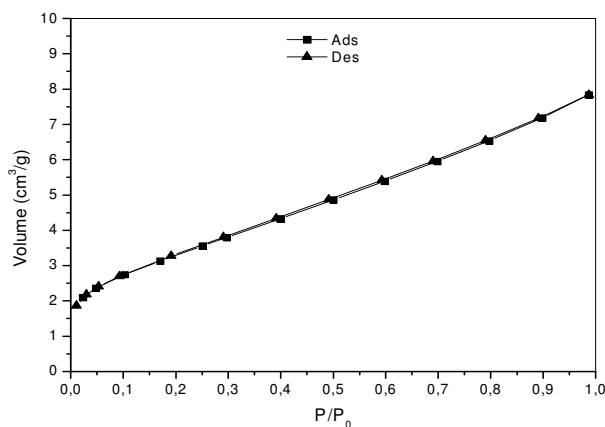


Figura C.32 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeN granulado.

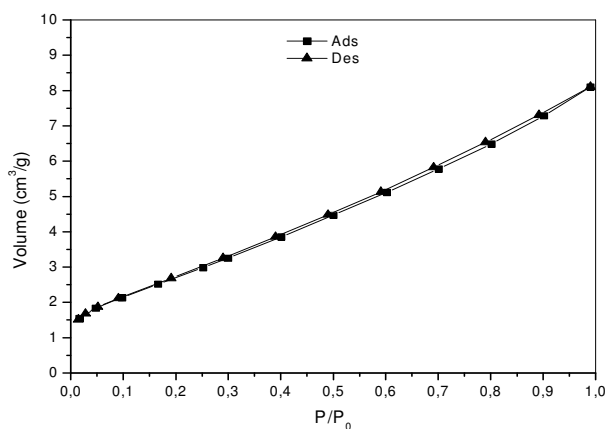


Figura C.33 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeL granulado.

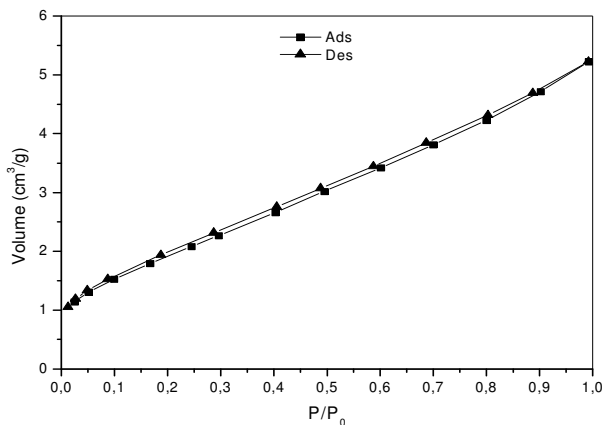


Figura C.34 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRCeT granulado.

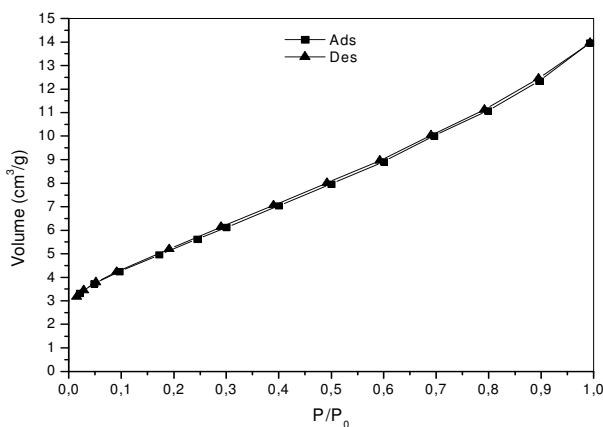


Figura C.35 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLN granulado.

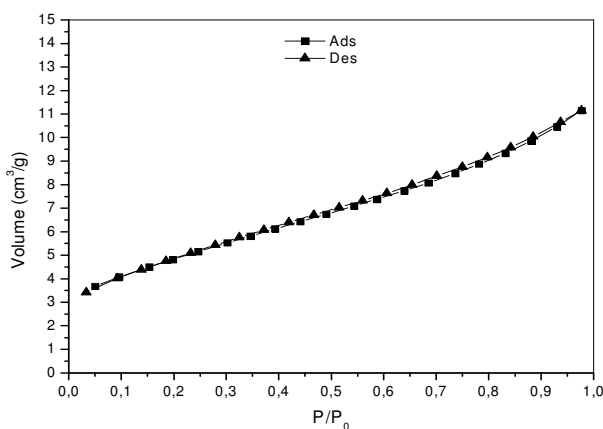


Figura C.36 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLN2 granulado.

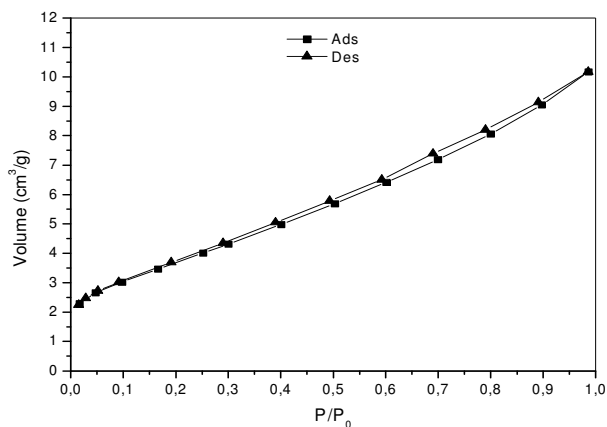


Figura C.37 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRLT granulado.

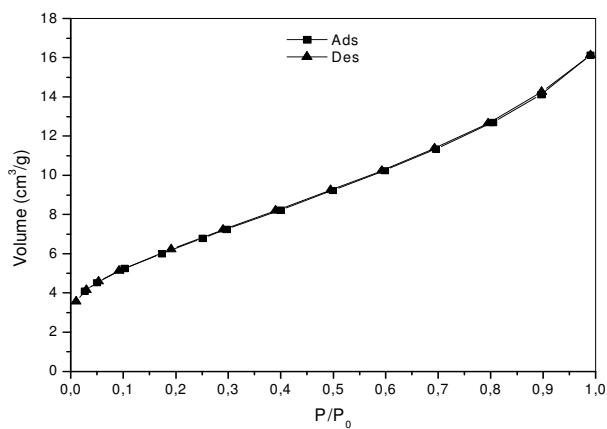


Figura C.38 – Isotermas de Ads/Des do catalisador PRNT granulado.