



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ESTUDO DO CATALISADOR (10% Ni-1 % Cu) SUPORTADO  
NA OXIDAÇÃO PARCIAL INDIRETA DO ETANOL**

**ANDRÉIA CRISTINA FURTADO**

**Uberlândia – MG**

**Novembro/2004**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO CATALISADOR (10%Ni-1%Cu) SUPORTADO NA  
OXIDAÇÃO PARCIAL INDIRETA DO ETANOL**

**ANDRÉIA CRISTINA FURTADO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia química , área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG  
Novembro/2004

Aos meus pais, Antônio e Neusa, e à minha filha Paola  
que sempre estiveram me apoiando nos momentos mais  
difíceis e depositaram em mim toda sua confiança.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente e, sobretudo a Deus por ter me dado forças para chegar até o fim.

Ao amigo e orientador Prof. Dr. Ricardo Reis Soares pelo permanente incentivo e diretrizes seguras.

Às Prof<sup>as</sup>. Dr<sup>as</sup>. Nádia Regina C. F. Machado e Carla Eponina Hori pela presença na banca examinadora.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori pelas úteis sugestões de trabalho.

Aos meus amigos, Marcos Napolitano, Miriam Tokumoto, Rafael Dias, Gustavo Pacheco, Lucas, Titão, Demian Patrick, Vanessa, Priscila, Fabiano, Janaína, Lígia e Eliane, pelas horas compartilhadas no laboratório.

A todos os funcionários e docentes da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Àquelas pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao NUCAT/ (PEQ/COPPE/UFRJ) pela disponibilização do Difratorômetro de Raios-X e ao Engenheiro Ricardo Aderne, desta instituição, pelas análises de DRS no UV-vis.

Ao CNPQ pela bolsa de estudos concedida.

“Podemos escolher o que semear, mas somos  
obrigados a colher aquilo que plantamos”

Provérbio Chinês

## SUMÁRIO

|                       |      |
|-----------------------|------|
| Lista de figuras      | i    |
| Lista de tabelas      | iv   |
| Lista de abreviaturas | v    |
| Lista de símbolos     | vi   |
| Resumo                | vii  |
| Abstract              | viii |

|                     |          |
|---------------------|----------|
| <b>1-INTRODUÇÃO</b> | <b>1</b> |
|---------------------|----------|

|                                                                                  |          |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                   | <b>4</b> |
| 2.1-Células combustíveis (Fuel Cells) – Fundamento e aplicações                  | 4        |
| 2.2-Produção de H <sub>2</sub> a partir do metanol                               | 9        |
| 2.2.1-Reforma a vapor                                                            | 9        |
| 2.2.2-Reforma a vapor acoplada à reação de oxidação                              | 12       |
| 2.3- Produção de H <sub>2</sub> a partir do etanol                               | 14       |
| 2.3.1-Análise termodinâmica                                                      | 14       |
| 2.3.2-Reforma a vapor                                                            | 19       |
| 2.3.3-Oxidação parcial indireta                                                  | 32       |
| 2.4- Caracterização de catalisadores                                             | 36       |
| 2.4.1-Redução à temperatura programada (RTP)                                     | 36       |
| 2.4.2-Dessorção de H <sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-H <sub>2</sub> ) | 45       |
| 2.4.3-Difração de raios-X (DRX)                                                  | 49       |
| 2.4.4-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)                                | 54       |

|                                                   |           |
|---------------------------------------------------|-----------|
| <b>3-MATERIAIS E MÉTODOS</b>                      | <b>57</b> |
| 3.1-Gases e reagentes utilizados                  | 57        |
| 3.2-Preparação dos catalisadores                  | 57        |
| 3.3- Caracterização dos catalisadores             | 59        |
| 3.3.1-Volume de poros e área superficial total    | 59        |
| 3.3.1.1-Volume de poros - V <sub>p</sub>          | 59        |
| 3.3.1.2-Área superficial total - S <sub>BET</sub> | 59        |
| 3.3.2-Difração de raios-X (DRX)                   | 59        |

|                                                                                       |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.3.3-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....                                | 61     |
| 3.3.4-Redução à temperatura programada (RTP).....                                     | 62     |
| 3.3.5-Dessorção de H <sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-H <sub>2</sub> )..... | 62     |
| 3.3.6-Oxidação parcial indireta do etanol.....                                        | 63     |
| 3.3.6.1-Descrição da unidade reacional.....                                           | 63     |
| 3.3.6.2-Procedimento experimental.....                                                | 64     |
| 3.3.6.3-Parâmetros avaliados e metodologia de cálculo.....                            | 66     |
| <br><b>4-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                              | <br>69 |
| 4.1-Characterização dos catalisadores.....                                            | 69     |
| 4.1.1-Área superficial total e volume de poros.....                                   | 69     |
| 4.1.2-Difração de raios-X (DRX).....                                                  | 70     |
| 4.1.3-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....                                | 75     |
| 4.1.4-Redução à temperatura programada (RTP).....                                     | 79     |
| 4.1.5-Dessorção de H <sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-H <sub>2</sub> )..... | 87     |
| 4.2-Oxidação parcial indireta do etanol.....                                          | 90     |
| <br><b>5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>                                              | <br>95 |
| <br><b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                            | <br>97 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.1</b> – Princípio de operação da célula combustível PEM.                                                                                                                                                                                                                                                                    | 7  |
| <b>Figura 2.2</b> – Princípio de funcionamento da célula combustível SOFC.                                                                                                                                                                                                                                                              | 8  |
| <b>Figura 2.3</b> – Faixa de condições operacionais sob as quais carbono sólido é formado na reação de reforma do etanol. (GARCIA; LABORDE (1991)).                                                                                                                                                                                     | 15 |
| <b>Figura 2.4</b> – Influência da razão $\text{EtOH}/\text{O}_2$ , R1, na fração molar de hidrogênio na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).                                                                                                                                                                   | 17 |
| <b>Figura 2.5</b> – Influência da razão $\text{EtOH}/\text{O}_2$ , R1, na fração molar de monóxido de carbono na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).                                                                                                                                                          | 17 |
| <b>Figura 2.6</b> - Influência da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , R2, na fração molar de hidrogênio na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).                                                                                                                                                           | 18 |
| <b>Figura 2.7</b> - Influência da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , R2, na fração molar de monóxido de carbono na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).                                                                                                                                                  | 18 |
| <b>Figura 2.8</b> – Efeito da temperatura na conversão de reagentes e seletividade para os produtos. Tempo de residência de 1 mg min/mL e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 3,3 (COMAS et al. (2003)).                                                                                                                             | 28 |
| <b>Figura 2.9</b> – Efeito da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ na conversão do etanol e seletividade dos produtos na temperatura de 723 K e tempo de residência de 1 mg min/mL (COMAS et al. (2003)).                                                                                                                             | 29 |
| <b>Figura 2.10</b> – Conversão de etanol e água e seletividade versus temperatura ( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=3,7$ , $\text{O}_2/\text{EtOH}=0$ e $t_c=0,9$ min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).                                                                                                                                   | 33 |
| <b>Figura 2.11</b> – Conversão de etanol e água, seletividade para hidrogênio e metano, razão $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ e deposição de carbono versus razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ ( $T=600^\circ\text{C}$ , $\text{O}_2/\text{EtOH}=0$ e $t_c=0,9$ min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).                                 | 33 |
| <b>Figura 2.12</b> – Conversão de etanol e água, seletividades para hidrogênio e metano, razão $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ e deposição de carbono versus razão molar $\text{O}_2/\text{EtOH}$ ( $T=600^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=5,6$ e $t_c=0,9$ min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).                              | 34 |
| <b>Figura 2.13</b> – Influência do tempo de contato na conversão do etanol ( $t_{c1}=1,33$ , $t_{c2}=0,65$ e $t_{c3}=0,41$ min Kg/mol)( $T=600^\circ\text{C}$ $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=1,55$ e $\text{O}_2/\text{EtOH}=0,5$ )(KLOUZ et al. (2002)).                                                                              | 35 |
| <b>Figura 2.14</b> – Influência do tempo de contato na conversão da água, seletividades para hidrogênio e metano e razão $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ ( $T=600^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=1,55$ e $\text{O}_2/\text{EtOH}=0,5$ )(KLOUZ et al. (2002)).                                                               | 35 |
| <b>Figura 2.15</b> – Efeito do oxigênio na reforma do etanol, na temperatura de 773 K, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ de 3,3 e tempo de residência igual a 1 mg min/mL (COMAS et al. (2003)).                                                                                                                                   | 36 |
| <b>Figura 2.16</b> – Perfis de RTP dos catalisadores de Ni suportados em Aerosil 200 (a) $T_{\text{calc}}=673$ K, (b) $T_{\text{calc}}=873$ K e (c) $T_{\text{calc}}=1093$ K (HORI (1990)).                                                                                                                                             | 37 |
| <b>Figura 2.17</b> – RTP para (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ puro, (b) 2%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) 6%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (d) 10%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ e (e) 15%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CHARY et al. (2004)).                                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 2.18</b> – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores (a) 5%Ni/ $\text{ZrO}_2$ , (b) 5%Ni/ $\text{CeO}_2$ , (c) 5%Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , (d) 10%Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e (e) 1,5%Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (MOITINHO et al. (2001)). | 39 |
| <b>Figura 2.19</b> – Perfis de redução à temperatura programada dos suportes e da mistura física NiO+ $\text{ZrO}_2$ (MOITINHO et al. (2001)).                                                                                                                                                                                          | 40 |
| <b>Figura 2.20</b> – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Cu/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação (I), troca iônica (T) e precipitação (P) (MAROCHIO; MACHADO (1999)).                                                                       | 41 |

- Figura 2.21** – RTP de CO para os catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> preparados por co-precipitação (PAPAVASILIOU et al. (2004)). 42
- Figura 2.22** – Efeito da temperatura de calcinação nos perfis de RTP de catalisadores Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MARIÑO et al. (1998)). 43
- Figura 2.23** – RTP com 5%H<sub>2</sub>/Ar (60 mL/min) para as amostras óxidas preparadas: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cu(1)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Cu(3)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Cu(5)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) Cu(7,5)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) Cu(10)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LEE et al. (2004)). 44
- Figura 2.24** – RTP dos catalisadores calcinados a 723 K por 5 horas sob fluxo de ar (CHOI; LEE (2001)). 44
- Figura 2.25** – RTP dos catalisadores Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> como uma função da carga de cobre (CHOI; LEE (2001)). 45
- Figura 2.26** – Perfis de TPD de 0,1 g do catalisador ( ) 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 500°C, (+) 17%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 230°C e (◇) 17%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 500°C (SMEDS et al. (1996)). 47
- Figura 2.27** – TPD de H<sub>2</sub> para catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub>. (●) 1,1%Ni/SiO<sub>2</sub> (15 m<sup>2</sup>/g), (▲) 4,3%Ni/SiO<sub>2</sub> (15 m<sup>2</sup>/g), (■) 4,5%Ni/SiO<sub>2</sub> (15 m<sup>2</sup>/g) e (○) 4,5%Ni/SiO<sub>2</sub> (255 m<sup>2</sup>/g) (BOUDJAHM et al. (2003)). 48
- Figura 2.28** – TPD para (a) 2%Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) 6%Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (c) 10%Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e (d) 15%Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CHARY et al. (2004)). 49
- Figura 2.29** – DRX dos catalisadores preparados pelo método sol-gel comparados ao catalisador impregnado ICN: (a) 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d) 25%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KIM et al. (2000)). 51
- Figura 2.30** – Difrátogramas das amostras óxidas preparadas: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-1Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Ni-5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Ni-7,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) Ni-10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LEE et al. (2004)). 52
- Figura 2.31** – DRX das amostras reduzidas a 750°C por 3 horas: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-1Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Ni-5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Ni-7,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) Ni-10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LEE et al. (2004)). 53
- Figura 2.32** – DRX dos catalisadores reduzidos como uma função da carga de cobre: (■) Ni (cúbico), (○) Cu (CHOI; LEE (2001)). 54
- Figura 2.33** – Perfis de DRS para os catalisadores (a) 5%Ni/ZrO<sub>2</sub>, (b) 5%Ni/CeO<sub>2</sub>, (c) 5%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, (d) 10%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e (e) 1,5%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (MOITINHO et al. (2001)). 55
- Figura 2.34** – DRS-UV-vis de (a) precursor e (b) catalisador 10%Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado (TURCO et al. (2004)). 56
- Figura 3.1** – Representação do aparato montado para a realização dos testes catalíticos. 1-cilindro de ar sintético super seco, 2-válvulas reguladoras de pressão, 3-válvula micrométrica para controle de fluxo, 4-saturadores ligados em série, 5-banhos térmicos para controle de temperatura, 6-forno com reator catalítico, 7-válvula de injeção do cromatógrafo gasoso. 63
- Figura 3.2** – Cromatograma típico da oxidação parcial indireta do etanol. Condições cromatográficas utilizadas: (gás de arraste: argônio, vazão do gás de arraste: 20 mL/min., programação da rampa de temperatura utilizada no aquecimento da coluna: 7 minutos a 35°C seguido por aquecimento até 240°C a uma taxa de 15°C/min, permanecendo a 240°C por 10 minutos). 64
- Figura 4.1** – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas. 70
- Figura 4.2** – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> (50), calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas. 72

|                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.3</b> – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em $\text{SiO}_2$ (200), calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas.                                                                                     | 73 |
| <b>Figura 4.4</b> – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas.                                                                                 | 74 |
| <b>Figura 4.5</b> – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em $\text{CeZrO}_2$ , calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas.                                                                                        | 75 |
| <b>Figura 4.6</b> – DRS-UV-vis para os catalisadores $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a 400°C por 4 horas.                                                                                           | 76 |
| <b>Figura 4.7</b> – DRS-UV-vis para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a 400°C por 4 horas.                                                                                           | 77 |
| <b>Figura 4.8</b> – DRS-UV-vis para os catalisadores bimetálicos suportados, calcinados a 400°C por 4 horas.                                                                                                                                           | 78 |
| <b>Figura 4.9</b> – Perfis de RTP do $\text{CuO}$ e $\text{NiO}$ mássicos.                                                                                                                                                                             | 80 |
| <b>Figura 4.10</b> - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3$ .                                                                                                                                                           | 80 |
| <b>Figura 4.11</b> - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Aerosil 50.                                                                                                                                                                         | 82 |
| <b>Figura 4.12</b> - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em Aerosil 200.                                                                                                                                                                        | 82 |
| <b>Figura 4.13</b> - Perfis de RTP dos catalisadores suportados em $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .                                                                                                                                                           | 84 |
| <b>Figura 4.14</b> – Perfis de RTP dos catalisadores suportados em $\text{CeZrO}_2$ .                                                                                                                                                                  | 85 |
| <b>Figura 4.15</b> – Perfis de dessorção de $\text{H}_2$ à temperatura programada.                                                                                                                                                                     | 88 |
| <b>Figura 4.16</b> – Conversão do etanol, para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.                            | 91 |
| <b>Figura 4.17</b> – Seletividade para a formação de $\text{H}_2$ , para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.  | 91 |
| <b>Figura 4.18</b> – Seletividade para a formação de $\text{CO}_2$ , para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes. | 92 |
| <b>Figura 4.19</b> – Seletividade para a formação de $\text{CO}$ , para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes.   | 92 |
| <b>Figura 4.20</b> – Seletividade para a formação de $\text{CH}_4$ , para os diversos catalisadores utilizados, reduzidos a 600°C por 3 horas, com temperatura de reação de 400°C, 10 mg de catalisador utilizado, e vazão de 50 mL/min dos reagentes. | 93 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 2.1</b> – Dispersão das partículas de níquel como função do método de preparação e carga de cobre (CHOI; LEE (2001)). | 47 |
| <b>Tabela 4.1</b> – Caracterização textural dos suportes utilizados.                                                            | 69 |
| <b>Tabela 4.2</b> – Área superficial dos catalisadores estudados.                                                               | 69 |
| <b>Tabela 4.3</b> – Consumo de H <sub>2</sub> e grau de redução dos catalisadores estudados.                                    | 86 |
| <b>Tabela 4.4</b> – Moles de hidrogênio desorvido durante a TPD.                                                                | 88 |
| <b>Tabela 4.5</b> – Dispersão das partículas de níquel.                                                                         | 89 |
| <b>Tabela 4.6</b> – Dispersão das partículas de níquel por DRX.                                                                 | 90 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

BET – Braunauer, Emmet e Teller.

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

DAFC – Direct Alcohol Fuel Cell.

DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa.

DRX – Difração de Raios-X.

PEM – Protom Exchange Membrane.

SMSI – Strong Metal-Support Interaction.

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell.

TOF – Turn Over Frequency.

TPD – Dessorção à Temperatura Programada.

RTP – Redução à Temperatura Programada.

UV-vis – Ultra Violeta-Visível.

XPS – X-ray Photoelectronic Spectroscopy.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$e^-$  - elétron

$r_{SR}$  – taxa da reação de reforma a vapor

$k_0$  – constante da taxa de reação

$R$  – constante dos gases

$T$  – temperatura

$P_i$  – pressão parcial do elemento  $i$

$w$  – massa de catalisador utilizado

$\lambda$  - comprimento de onda dos raios-X

$\theta$  - ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração

$D_{Ni}$  – dispersão das partículas de níquel metálico

$d$  – diâmetro das partículas de níquel metálico

$n_i$  – número de moles do elemento  $i$

$y_i$  – fração molar do elemento  $i$

$P_{EtOH}^{sat}$  – pressão de vapor do etanol

$A, B, C$  – constantes da equação de Antoine

$X_i$  – conversão do elemento  $i$

$F_T$  – fluxo molar total

$A_i$  – área do elemento  $i$ , obtido por cromatografia

$f_i$  – fator de resposta do elemento  $i$

$S_i$  – seletividade do elemento  $i$

## RESUMO

No presente trabalho, a reação de oxidação parcial indireta do etanol para produção de  $H_2$  para células combustíveis foi estudada em catalisadores 10%Ni-1%Cu (%mássica) sobre diferentes suportes ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ -50,  $SiO_2$ -200,  $Nb_2O_5$  e  $CeZrO_2$ ). Os catalisadores foram preparados por co-impregnação, partindo de solução aquosa dos respectivos nitratos, secos e calcinados. As fases óxidas desses catalisadores foram caracterizadas por DRS UV-vis, DRX, RTP e área superficial BET, enquanto análises de DRX dos catalisadores reduzidos-passivados e TPD- $H_2$  foram utilizadas para identificar as fases e, principalmente, para calcular a dispersão das fases metálicas presentes. Depois de reduzidos a  $600^\circ C$  (3h) sob fluxo de  $H_2$  puro, os testes catalíticos eram realizados a  $400^\circ C$  usando 10 mg de catalisador e 50 mL/min de uma mistura reacional contendo ar, etanol e água –  $EtOH/O_2 = H_2O/EtOH = 2$ . Os resultados revelaram a presença da fase NiO em todas as amostras calcinadas e uma forte interação desta com o suporte, formando espécies óxidas de difícil redução, inclusive com a formação provável de  $NiAl_2O_4$  e de  $NiNb_2O_6$  não-estequiométrico. Os perfis de TPD- $H_2$  apresentaram duas regiões de dessorção, a primeira associada ao hidrogênio quimissorvido em Ni e a segunda atribuída ao  $H_2$  armazenado e dessorvido do suporte por spillover, mais significativos em suportes redutíveis e de alta área superficial. As conversões de etanol obtidas foram superiores a 70%. Os catalisadores suportados em  $CeZrO_2$  e  $Al_2O_3$  apresentaram maior seletividade a  $H_2$ , CO e  $CO_2$ , apesar do primeiro ter sido o menos ativo para a conversão do etanol. A presença de acetaldeído e eteno indicam que a oxidação parcial de etanol ao primeiro produto constitui no passo inicial para a produção de  $H_2$  e  $CO_2$  nas condições estudadas.

Palavras-chave: Oxidação parcial indireta, Etanol, Ni-Cu,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $CeZrO_2$ .

## ABSTRACT

In the present work, the reaction of indirect partial oxidation of the ethanol for production of  $H_2$  for fuel cells was studied in catalysts 10%Ni-1%Cu (% mass) on different supports ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ -50,  $SiO_2$ -200,  $Nb_2O_5$  and  $CeZrO_2$ ). The catalysts were prepared by co-impregnation, leaving from aqueous solution of the respective nitrates, dry and calcined. The oxide phases of those catalysts were characterized by UV-vis DRS, DRX, RTP and superficial area BET, while analyses of DRX of the reduced-passivated catalysts and TPD- $H_2$  were used to identify the phases and, mainly, to calculate the dispersion of the present metallic phases. After being reduced to 600°C (3h) under flow of pure  $H_2$ , the catalytic tests were realized to 400°C using 10 mg of catalyst and 50 mL/min of a reactional mixture containing air, ethanol and water -  $EtOH/O_2 = H_2O/EtOH = 2$ . The results revealed the presence of the phase NiO in all of the calcined samples and a strong interaction of this with the support, forming oxide species of difficult reduction, including the probable formation of  $NiAl_2O_4$  and of non-stoichiometric  $NiNb_2O_6$ . The profiles of TPD- $H_2$  presented two desorption areas, the first associated to the hydrogen quimisorbed in Ni and the second attributed to stored  $H_2$  and desorbed from the support by spillover, more significant in reductable supports and of high superficial area. The conversions of obtained ethanol were superior to 70%. The catalysts supported in  $CeZrO_2$  and  $Al_2O_3$  showed larger selectivity to  $H_2$ , CO and  $CO_2$ , in spite of the first has shown the least active for the conversion of the ethanol. The acetaldehyde and eteno presences indicate that the partial oxidation of ethanol to the first product constitute the initial step for  $H_2$  and  $CO_2$  production in the studied conditions.

Key-words: Indirect partial oxidation, Ethanol, Ni-Cu,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $CeZrO_2$ .

## 1-INTRODUÇÃO

O interesse pela redução da emissão de poluentes de fontes móveis (veículos automotores) e estacionárias (indústrias) tornou-se crescente, nas últimas décadas, em virtude da preocupação com a qualidade do ar nas regiões mais industrializadas do planeta, levando os governos de vários países a regulamentar as emissões desses poluentes.

Aliada à constante preocupação com os efeitos ambientais, a redução de reservas de fontes energéticas, como o petróleo, torna crescente a busca por fontes alternativas e não-poluentes de energia. Dessa maneira, o hidrogênio deverá ser a maior fonte de energia no futuro, oferecendo uma contribuição não-polvente ao meio ambiente, já que este é um combustível limpo, tendo a água como produto de combustão, eficiente e de custo atrativo para a demanda de energia. Além disso, o hidrogênio é uma importante matéria-prima para a indústria química, e sofrerá um aumento na demanda de 10 a 15%, ao ano, nos próximos cinco anos (MACHADO et al. (1999)).

Contribuindo para o aumento na demanda de hidrogênio, as indústrias automotivas vêm investindo em programas de pesquisa para o desenvolvimento de protótipos que possam ser comercializados. O veículo será movido a energia elétrica, produzida por células combustíveis (fuel cells), que são conversores eletroquímicos que produzem eletricidade pela oxidação direta do hidrogênio.

Vale ressaltar ainda, que além da redução da emissão de poluentes, o uso de células combustíveis propiciará um aumento ainda maior de nossa matriz energética, pelo simples fato de economizar cerca de duas vezes mais combustível com as células combustíveis do que com os motores pistonados, uma vez que a eficiência termodinâmica teórica de conversão de energia elétrica a mecânica é cerca de duas vezes maior do que a de energia térmica a mecânica.

Embora o protótipo que usa hidrogênio puro liquefeito como combustível esteja em um estágio de desenvolvimento superior aos demais modelos, esse gás apresenta problemas de geração, estoque e distribuição. Vasos pressurizados ocupam espaço em um veículo, aumentam seu peso e diminuem a eficiência do combustível. Pesquisa-se uma possibilidade – o estoque de hidrogênio em nanofibras de carbono – oferecendo uma alternativa, mas tanto a produção do gás quanto a sua distribuição ainda apresentam dificuldades (TRIMM; ÖNSAN (2001)).

Devido a estas desvantagens, as indústrias automotivas vêm trabalhando para o desenvolvimento de protótipos, onde o hidrogênio é gerado internamente pela reação catalítica de reforma de um combustível com vapor de água. Dentre os vários combustíveis que podem ser convertidos a hidrogênio, álcoois são os candidatos mais promissores, porque são facilmente decompostos na presença de água e geram uma mistura rica em  $H_2$  adequada para alimentar as células combustíveis.

Neste sentido, a reforma do metanol vem sendo rigorosamente estudada em anos recentes (LINDSTRÖM; PETTERSSON (2001), ZHANG; SHI (2003)), como alternativa para a produção de hidrogênio, principalmente por poder ser abastecido como líquido. As principais vantagens desse processo são: inexistência de reações indesejadas, facilidade de separação dos produtos da reação, obtenção de hidrogênio com alta pureza em condições brandas de operação; mas os principais inconvenientes da utilização deste álcool são a alta toxicidade e produção baseada essencialmente em combustíveis de fontes não-renováveis (principalmente gás natural), aumentando assim o teor de carbono fóssil na atmosfera.

No Brasil e países sul-americanos, o uso de etanol, uma fonte de matéria-prima renovável, como combustível provedor de  $H_2$  é altamente recomendável devido à existência de grandes áreas de plantação de cana-de-açúcar e de uma infra-estrutura de abastecimento e produção deste combustível. Além disso, trata-se de uma tecnologia que gera energia sem aumento líquido de  $CO_2$  na atmosfera, uma vez que o mesmo será futuramente consumido pela biomassa (KLOUZ et al. (2002)).

Todavia, a produção de hidrogênio pelo processo de reforma catalítica do metanol ou etanol depende, dentre outros fatores, do catalisador empregado. A atividade e seletividade dos catalisadores metálicos suportados dependem da estrutura física e química dos componentes ativos, bem como dos diferentes métodos de preparação, os quais influenciam drasticamente nas propriedades catalíticas.

Assim, vários sistemas catalíticos têm sido estudados para a reforma a vapor do etanol, como por exemplo,  $Cu/X$  ( $X = Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, ZnO, MgO$ ) (HAGA et al. (1997), AUPRÊTRE et al. (2002)),  $Cu/Nb_2O_5$  (MAROCHIO; MACHADO (1999), MACHADO et al. (1999)),  $Y/Al_2O_3$  ( $Y = Cu, Ni, Cr$ ) (LUENGO et al. (1992), MARIÑO et al. (2004)). Estes sistemas, além de produzir o hidrogênio necessário para alimentar as células combustíveis, produziram também vários sub-produtos através de reações paralelas, tais como  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4O$  e  $(C_2H_5)_2O$ . Portanto, conclui-se que, independente da concepção final do veículo movido à célula combustível, com reformador interno ou não, a busca por catalisadores mais eficientes é altamente relevante.

Entretanto, como a reforma do metanol, a reforma do etanol é altamente endotérmica e, portanto, são necessárias temperaturas elevadas para que conversões satisfatórias sejam mantidas. Isto torna necessário o uso de baterias para que a energia adicional seja fornecida, inviabilizando o uso de conversores catalíticos, pois estes são para fornecer energia e não para consumi-la. Uma das formas de solucionar este problema é através da realização de uma oxidação parcial de parte do combustível, produzindo CO e H<sub>2</sub>, seguida pela reação de deslocamento de água, que converterá o CO em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (processo autotérmico).

Existem vários trabalhos descrevendo a oxidação parcial indireta do metanol, como os de TRIMM; ÖNSAN (2001) e PAPAVALIOU et al. (2004), mas poucos trabalhos se referem à oxidação parcial indireta do etanol. A maioria deles (CAVALLARO; FRENI (1996), FISHTIK et al. (2000) e SILVA Jr et al. (2001)) trata de análises termodinâmicas da viabilidade e da otimização do processo.

Pode-se destacar entre esses trabalhos, aquele realizado na FEQUI/UFU por SILVA Jr et al. (2001), para verificar-se a viabilidade do processo, observando-se que o mesmo alcança seletividades ótimas a H<sub>2</sub>, aliada a conversões totais de etanol em temperaturas em torno de 700°C e razões de alimentação EtOH/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O/EtOH próximas a 2.

Na busca de um melhor conhecimento do processo catalítico de oxidação parcial indireta do etanol, o grupo do professor Mirodatos analisou (KLOUZ et al. (2002) e patente No 99.08083) o efeito de diversas variáveis de processo, tais como temperatura, razões de carga, velocidade espacial, na reação de oxidação parcial indireta do etanol em catalisadores bimetálicos Ni-Cu suportados em SiO<sub>2</sub>, sendo que o catalisador mais eficiente continha 16,7% de Ni e 1,67% de Cu.

Entretanto, a natureza do suporte não foi abordada neste trabalho e em nenhum outro. Porém, sabe-se da influência do suporte em reações de reforma do etanol (LUENGO et al. (1992), BREEN et al. (2002)). Além disso, a busca de sistemas catalíticos mais eficientes a temperaturas mais brandas de reação é recomendável, uma vez que com o uso de reatores com membranas de paládio, seletivas à permeação de H<sub>2</sub>, pode-se alcançar uma alta eficiência do processo a um baixo custo energético. Tal resultado vem sendo obtido em sistemas que utilizam o metanol e estudado pelo nosso grupo em parceria com a Universidade de Zaragoza (Projeto Capes MECD 041/03).

Portanto, o objetivo da presente dissertação é estudar catalisadores bimetálicos Ni-Cu com razão de metal Ni/Cu igual a 10, contendo 10% de Ni e 1% de Cu, sobre diferentes suportes na reação de oxidação parcial indireta do etanol.

## 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1-Células combustíveis (Fuel Cells) – Fundamento e aplicações

Devido a problemas causados pela poluição ambiental, resultante da emissão de poluentes de fontes móveis e estacionárias, com atenção especial voltada aos poluentes automotivos, uma vez que legislações e acordos objetivam a redução de emissão destes, aliado a crises energéticas causadas, principalmente, em alguns países, pela escassez das fontes energéticas, torna-se viável o desenvolvimento das chamadas células combustíveis.

As células combustíveis (fuel cells) são conversores eletroquímicos que produzem energia elétrica diretamente, a partir da oxidação de um combustível, tendo apenas água como produto final. Trata-se de uma reação química sem combustão, realizada com eficiência energética superior à obtida com o gerador convencional. Estas são uma fonte limpa de energia para aplicações móveis ou estacionárias, como energia para indústrias e iluminação pública, e representam uma alternativa atrativa ao uso do petróleo e combustíveis à base de carvão. Devido a sua alta eficiência e condições controladas de trabalho, as células combustíveis têm um baixo nível de emissão de contaminantes.

As grandes vantagens dos carros equipados com células combustíveis são (LINDSTROM; PETTERSSON (2001)):

- Quando alimentados com hidrogênio, o nível de poluição é praticamente zero;
- Não emitem ruídos;
- São mais compactos e eficientes;
- Utilizam a conversão de energia elétrica para mecânica (mais eficiente que a conversão de energia térmica para mecânica);
- Utilizam um combustível que pode ser produzido a partir de fontes renováveis.

A tecnologia das células combustíveis é uma das mais proeminentes soluções consideradas pelas indústrias automotivas para a substituição dos atuais sistemas de combustão. Para um veículo movido à célula combustível alcançar o alto desempenho dos atuais veículos, um rápido e grande fornecimento de hidrogênio com nenhum sub-produto, a não ser o CO<sub>2</sub>, deve ser obtido.

A necessidade dessa alta seletividade para hidrogênio surge da sensibilidade das células combustíveis com membrana permeadora de prótons, que são facilmente desativadas

quando monóxido de carbono é introduzido no sistema. Portanto, a forma mais segura de fornecimento de hidrogênio seria o estoque deste gás puro em cilindros pressurizados. Porém, esta solução apresenta inúmeros problemas (LINDSTROM; PETTERSSON (2001)):

- O fornecimento de hidrogênio para as estações de reabastecimento;
- Os problemas mecânicos envolvidos no reabastecimento de veículos;
- O alto peso envolvido com o tamanho dos cilindros de estoque;
- A falta de segurança ao carregar um cilindro de alta pressão de hidrogênio.

Estes problemas levaram as indústrias a pesquisar sistemas para o estoque de hidrogênio ou combustíveis alternativos, a partir dos quais hidrogênio pode ser gerado. A reforma de um combustível líquido armazenado a bordo do veículo é a solução mais aceita na produção de hidrogênio para células combustíveis. O combustível, para ser usado, precisa atender aos seguintes critérios (LINDSTROM; PETTERSSON (2001)):

- Estar no estado líquido a pressões moderadas;
- Estar facilmente disponível em estações de abastecimento;
- Apresentar alta razão H/C;
- Baixa periculosidade para o transporte;
- Baixo custo.

Quando um reformador é projetado, os seguintes critérios devem ser observados (LINDSTROM; PETTERSSON (2001)):

- Leveza e compactabilidade, devido ao espaço limitado disponível em automóveis;
- Qualidade do gás produzido, uma vez que as células combustíveis são particularmente sensíveis, especialmente ao monóxido de carbono;
- Habilidade de produzir altas taxas do gás hidrogênio para a partida e aceleração do veículo;
- Responder a mudanças na demanda de hidrogênio.

O processador de combustível deve ser projetado próximo a um reformador catalítico, sendo necessário que o catalisador apresente as seguintes características (LINDSTROM; PETTERSSON (2001)):

- Alta atividade, podendo, assim, ter um reformador leve e compacto;
- Alta seletividade;
- Operar a baixas temperaturas, para se obter respostas rápidas em todas as condições de reação;
- Resistência mecânica a vibrações;

- Longo período de atividade, para evitar regeneração freqüente ou troca de catalisador;
- Boas propriedades térmicas, alta condutividade e resistência à sinterização;
- Baixo custo e alta disponibilidade.

Existe um grande interesse no desenvolvimento de novos tipos de catalisadores utilizados no reformador para a transformação de compostos orgânicos em hidrogênio. Normalmente, este tipo de conversão é dividida em dois passos, o primeiro consiste na oxidação de parte do material orgânico para produzir calor, que no próximo passo será usado como fonte de energia para a reforma a vapor. O desenvolvimento de um catalisador eficiente é a chave do sucesso do sistema de células combustíveis para a geração de hidrogênio. Usualmente, o catalisador usado para esse tipo de reação deve ser ativo para a reforma a vapor e para a combustão, uma vez que essas duas reações acontecem no mesmo reator. Em muitos casos, após estas reações, é necessário eliminar o CO que é um veneno para a célula. Isto é comumente feito através da reação de deslocamento de água.

Existem basicamente dois protótipos de células combustíveis que podem ser usados com etanol ou outros combustíveis, a PEM (Protom Exchange Membrane) e a SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). A PEM é uma célula combustível composta por uma membrana permeadora de prótons, enquanto a SOFC é um tipo particular de célula combustível, que apresenta uma membrana eletrolítica sólida, exibindo alta condutividade dos íons de oxigênio e baixa condutividade eletrônica e por isso, nesta célula, pode-se operar em altas temperaturas (900-1000°C).

As diferentes tecnologias de célula combustível têm basicamente o mesmo princípio. São compostas por dois eletrodos porosos: o ânodo (terminal negativo) e o cátodo (terminal positivo), cada um revestido num dos lados por uma camada de catalisador de platina ou níquel que acelera as reações químicas entre o oxigênio e o hidrogênio, e separados por um eletrólito (material impermeável que permite movimento aos íons positivos – prótons - entre os eletrodos).

Algumas células utilizam eletrólitos líquidos e outras sólidas, mas em ambas somente cargas positivas atravessam o eletrólito. A fuel cell que apresenta a membrana permeadora de prótons, a PEM, compõe-se basicamente dos dois eletrodos (ânodo e cátodo) e a membrana que é permeável à passagem dos prótons  $H^+$ . O hidrogênio é alimentado no ânodo onde ocorre a oxidação do combustível a  $2H^+$  e  $2e^-$  (elétrons), sendo que estes últimos percorrerão o circuito externo produzindo a corrente contínua. Os dois prótons  $H^+$  passarão pela membrana PEM, formando o circuito interno. No cátodo ocorre a reação do oxigênio (ar atmosférico) com os prótons  $H^+$ , liberando calor e produzindo água. Em síntese, a partir do ar

atmosférico e hidrogênio produz-se corrente elétrica, calor e água. Um esquema do funcionamento da célula combustível é apresentado na Figura 2.1 e a reação química que ocorre é indicada pela Equação 1.

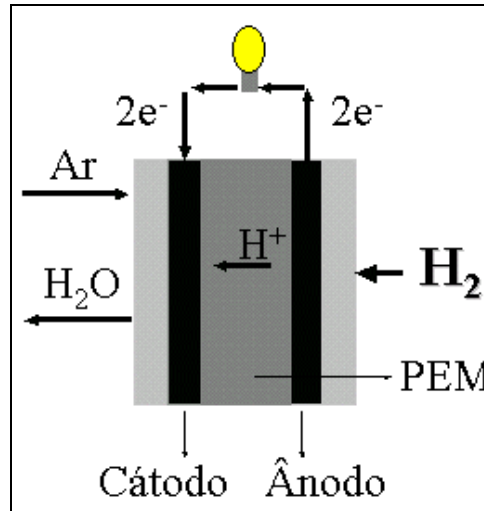
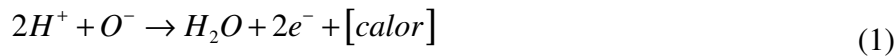


**Figura 2.1** – Princípio de operação da célula combustível PEM.



Em contrapartida, as células termelétricas de óxido sólidas (SOFC) usam uma combinação de cerâmica de metal (como cálcio ou zircônio) e óxidos (quimicamente,  $O_2$ ) como eletrólito. A SOFC é atualmente a célula combustível de alta temperatura em desenvolvimento e pode ser operada em uma faixa de temperatura de 600°C a 1000°C, permitindo usar vários combustíveis. Para operar nestas temperaturas, o eletrólito é um material sólido (óxido sólido), isso é, condutor de íons de oxigênio ( $O_2^{-}$ ).

O princípio de funcionamento da SOFC difere da PEM, pois no cátodo das SOFCs as moléculas de oxigênio (ar atmosférico) são quebradas em íons de oxigênio, com absorção de quatro elétrons, conforme Equação 2. Os íons de oxigênio permeiam o eletrólito e se combinam com o hidrogênio no ânodo da célula, liberando quatro elétrons (Equação 3). Os elétrons percorrem um circuito externo produzindo energia elétrica e calor como sub-produto. A temperatura operacional muito alta da SOFC tem vantagens e desvantagens. A alta temperatura permite tolerar combustíveis relativamente impuros, como esses obtidos da gaseificação de carvão ou gases de processo industrial e outras fontes, porém, as altas temperaturas requerem materiais mais caros de construção. Um esquema do funcionamento da SOFC é apresentado na Figura 2.2



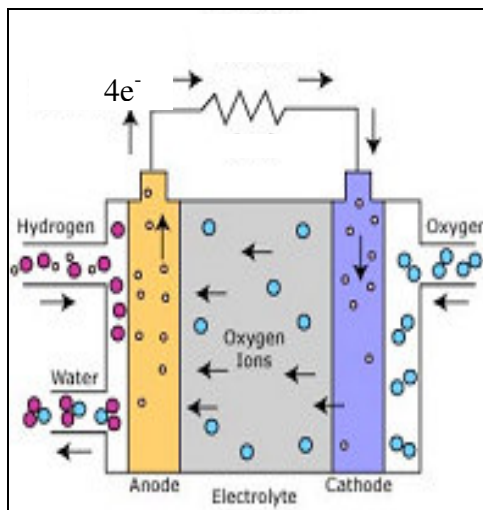
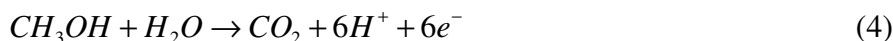


**Figura 2.2** – Princípio de funcionamento da célula combustível SOFC.

Além das células combustíveis movidas a hidrogênio, várias companhias automotivas em todo o mundo estão trabalhando no desenvolvimento das células termelétricas de reforma. Neste tipo de célula combustível não é usado o conversor catalítico e o combustível é injetado diretamente no ânodo da célula. Sua temperatura operacional varia de 50°C a 100°C sendo ideal para aplicações de tamanho médio. Seu eletrólito é um polímero ou um líquido alcalino. Este tipo de célula combustível teve sua operação negligenciada antes dos anos 90, porque sua eficiência estava abaixo de 25%. O combustível é eletro-oxidado a CO<sub>2</sub>, no ânodo da célula, através da reação representada pela Equação 4:



no cátodo o oxigênio (usualmente do ar) é reduzido a água ou vapor (Equação 5):



Além das várias tecnologias de células combustíveis, existem várias fontes de hidrogênio a serem utilizadas, tais como a gasolina, o gás natural, o óleo diesel, o etanol, o metanol, o lixo urbano e rural, a água, entre outros, onde se pode extrair e utilizar o hidrogênio para reagir com o oxigênio do ar. Entretanto, os combustíveis mais utilizados para a produção de H<sub>2</sub> para aplicação em células combustíveis são o metanol, CH<sub>4</sub>, gasolina e diesel.

O uso da gasolina é popular devido à infra-estrutura de abastecimento e distribuição, porém, gasolina e diesel são combustíveis produzidos a partir de fontes não-renováveis,

liberando gás carbônico para a atmosfera e aumentando assim o efeito estufa. Neste caso, o metanol é uma alternativa viável como fornecedor de hidrogênio para aplicação em células combustíveis, pois tem uma alta relação H/C e nenhuma ligação C-C, o que torna o processo de reforma a vapor deste álcool energeticamente favorável. A ausência da ligação C-C também torna possível a reforma do metanol sem formação de fuligem.

Entretanto, no caso do Brasil e países sul-americanos, o uso do etanol como combustível fornecedor de  $H_2$  é viável devido à existência de grandes áreas de plantação de cana-de-açúcar e de uma infra-estrutura de abastecimento e produção deste combustível. Além disso, o etanol tem um conteúdo energético mais alto e um nível de toxicidade menor que o metanol.

## **2.2-Produção de $H_2$ a partir do metanol**

### **2.2.1-Reforma a vapor**

JIANG et al. (1993) estudaram a reforma a vapor do metanol sobre catalisadores contendo cobre, tais como Cu-Cr, Cu-Zn, Cu-Fe, Cu-Co e Cu-Ni, em temperaturas entre 170 e 260°C. Os autores observaram que a mistura desses óxidos resultaram em catalisadores mais ativos e seletivos para a reação do que os catalisadores compostos do óxido simples, nos quais se aceita que cobre é o centro ativo e seletivo para a reação metanol/água, verificando-se ainda que a sequência de reação envolvida no processo de reforma a vapor do metanol se inicia com a decomposição do metanol em CO e  $H_2$ , seguida pela reação de deslocamento de água

Além disso, JIANG et al. (1993), procurando verificar a influência do método de preparação dos catalisadores na reforma a vapor do metanol, testaram catalisadores preparados por co-impregnação e impregnação e compararam estes com o catalisador comercial,  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ , usualmente utilizado na síntese do metanol. As amostras foram reduzidas antes do teste catalítico a 240°C, com 40 mL/min. de uma mistura contendo 5-10% de  $H_2/N_2$  por um período de 4 horas. O estudo inicial foi focado na comparação de diferentes catalisadores e eles observaram que o Cu era o componente ativo, sendo a maior conversão do metanol apresentada pelo catalisador comercial. Além disto, para estas amostras não foi observada nenhuma desativação após 10 horas de reação, tendo  $CO_2$  e  $H_2$  como produtos principais. Vale ressaltar que as medidas cinéticas realizadas, na faixa de temperatura

estudada, mostraram que uma expressão da taxa que mais se adequou aos dados experimentais foi:

$$r_{SR} = k_0 * e^{\frac{-105 \text{ KJ/mol}}{RT}} * P_{MeOH}^{0,26} * P_{H_2O}^{0,03} * P_{H_2}^{-0,2} \quad (6)$$

A pressão parcial do monóxido de carbono teve pequeno efeito na taxa de reação, sugerindo que a reforma do metanol não envolve a reação de deslocamento de água.

LINDSTROM; PETTERSSON (2001) testaram catalisadores de cobre suportados em óxido de alumínio, além de estudar a influência da adição de promotores como o cromo (Cr), zinco (Zn) e zircônio (Zr). Todos os catalisadores usados continham 10% de material ativo sobre o suporte alumina e foram preparados por impregnação úmida dos pellets do suporte. Após a impregnação os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar a 350°C por 6 horas. Através dos testes catalíticos, os autores verificaram que catalisadores com grande quantidade de cobre são mais seletivos para a formação de CO<sub>2</sub> e mais ativos para a produção de hidrogênio, independente da temperatura analisada (180-300°C). Além disso, a utilização dos catalisadores ternários Cu/Cr/Zr e Cu/Cr/Zn melhorou a seletividade para o dióxido de carbono que os catalisadores binários Cu/Cr, Cu/Zn e Cu/Zr. Todas as reações foram feitas utilizando-se 15 gramas de catalisador que foram reduzidos antes do teste com 10% de uma mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 240°C por 2 horas. A reação do metanol com água foi feita com uma razão molar de alimentação dos reagentes H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH de 1, diluída com nitrogênio e uma velocidade espacial de 17000 h<sup>-1</sup>.

Analizando a concentração de hidrogênio, LINDSTROM; PETTERSSON (2001) obtiveram valores acima de 60% trabalhando a baixas temperaturas, em catalisadores com grandes quantidades de cobre e utilizando-se Zr como promotor. Assim, os autores concluíram que grandes quantidades de cobre favorecem a produção de hidrogênio, exceto nos catalisadores Cu/Zn, devido ao fato do zinco não promover a dispersão do cobre quando este metal se apresenta em grandes quantidades. Além disso, podem se formar aglomerados em virtude da grande quantidade do metal, levando à redução da área superficial de cobre e conseqüente queda na atividade catalítica. Entretanto, a adição de Cr aumentou a atividade catalítica, principalmente a altas temperaturas.

ZHANG; SHI (2003), num trabalho mais recente, testaram a reação de reforma a vapor do metanol sobre catalisadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por CeO<sub>2</sub> preparados por co-precipitação e calcinados em mufla a 500°C por 3 horas. Os efeitos da quantidade de óxido de cério, temperatura de reação, velocidade espacial do metanol e razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH na atividade catalítica foram analisadas. Todos os testes catalíticos foram conduzidos numa faixa

de temperatura de 180-280°C com 500 mg de catalisador que foi reduzido com uma mistura de 5% $\text{H}_2$ /Ar numa vazão de 80 mL/min. a 300°C por 3 horas. Os autores observaram que a adição do  $\text{CeO}_2$  ao catalisador aumentou a atividade e a estabilidade da reação, uma vez que o  $\text{CeO}_2$  melhorou a dispersão do cobre na superfície do catalisador e evitou a sinterização ou a aglomeração dos cristais de cobre, tornando-os menores, como observado através de análises de DRX. Além disso, a conversão do metanol também aumentou com o aumento da temperatura de reação e da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  de alimentação. Através deste estudo ZHANG; SHI (2003) concluíram que a alta atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores promovidos pelo  $\text{CeO}_2$  foi resultado de uma maior dispersão do cobre e menor tamanho dos cristais do metal.

Em um outro estudo, utilizando catalisadores  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , agora realizado por PAPAVALIOU et al. (2004), a reforma do metanol foi realizada com um excesso de vapor, isto é,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1,5$ , uma vez que estudos anteriores comprovaram que quantidades estequiométricas de vapor e metanol resultavam numa baixa conversão de metanol e reduzida estabilidade catalítica. O catalisador preparado apresentou uma área superficial de 36  $\text{m}^2/\text{g}$  com tamanho dos cristais de  $\text{CeO}_2$  de 12,9 nm, além de apresentar uma razão  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ce})$  igual a 0,1. As amostras foram pré-tratadas sob um fluxo de 20% $\text{O}_2$ /He (em volume) a 400°C por 30 minutos e os testes catalíticos utilizaram 0,3 gramas de catalisador, com uma vazão da mistura reagente igual a 70 mL/min. ( $W/F=0,257 \text{ g s cm}^{-3}$ ). O excesso de água na alimentação do reformador levou a um deslocamento da reação de *shift* para a produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , resultando numa baixa quantidade de CO no produto final. Entretanto, a seletividade para o monóxido de carbono aumentou com a temperatura de reação devido à termodinâmica da reação de deslocamento de água.

Um grande número de catalisadores para a reforma a vapor do metanol é apresentado na literatura. Entre esses, há um crescente interesse no uso de catalisadores  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ , que também são usados na reação reversa, isto é, síntese de metanol a partir de gás de síntese. Entretanto, como a atividade catalítica desses catalisadores não é alta, modificações como a adição de promotores e a combinação com um componente efetivo são propostas (SHISHIDO et al. (2004)).

Com base nesses trabalhos, SHISHIDO et al. (2004) compararam a atividade catalítica dos catalisadores  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  e  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados pelos métodos de co-precipitação e precipitação homogênea usando hidrólise da uréia, e calcinados a 300°C por 3 horas. Os testes catalíticos foram feitos utilizando-se 200 mg de catalisador que foram reduzidos a 350°C por 20 minutos em 14,3% $\text{H}_2$ / $\text{N}_2$ . A composição gasosa da alimentação foi

MeOH/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>=10/20/30 mL/min. Em todas as reações, o gás efluente continha H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> como produtos principais, além de uma pequena quantidade de CO. Nenhum outro produto, tais como dimetil éter e metano, foram obtidos nos catalisadores testados. Além disso, SHISHIDO et al. (2004) observaram que a conversão do metanol e a taxa de produção de hidrogênio aumentaram com a temperatura de reação.

Embora a carga de cobre fosse a mesma nos catalisadores Cu/ZnO preparados por co-precipitação e precipitação homogênea com razão de metal Cu/Zn=30/70, a conversão do metanol e a taxa de produção de hidrogênio foram menores no catalisador preparado por co-precipitação. Entretanto, os valores do TOF, isto é, o número de moléculas de metanol convertido por sítio superficial de metal, foram semelhantes, sugerindo que as propriedades do sítio ativo foram pouco afetadas pelo método de preparação. O melhor desempenho dos catalisadores preparados por precipitação homogênea foi atribuído à maior dispersão do Cu metálico e à maior acessibilidade do vapor e metanol às partículas do mesmo.

Dos resultados obtidos, SHISHIDO et al. (2004) observaram que o catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou atividade catalítica elevada em relação ao catalisador Cu/ZnO, ambos preparados através da precipitação homogênea, além de maiores valores de área BET e área superficial de cobre. Isto indicou que a agregação do Cu foi inibida pela adição das espécies Al<sup>3+</sup>. O valor do TOF para o catalisador contendo alumina também foi maior que no sistema Cu/ZnO, sugerindo que as propriedades do sítio ativo também foram influenciadas pela presença das espécies Al<sup>3+</sup>. Em adição a estas observações, a estabilidade do catalisador Cu/ZnO foi melhorada pela adição do Al<sup>3+</sup>.

### **2.2.2-Reforma a vapor acoplada à reação de oxidação**

JIANG (1992) apud TRIMM; ÖNSAN (2001) testaram um sistema a dois leitos para a oxidação parcial indireta do metanol, consistindo de um leito do catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguido por um leito de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ficou evidente que a temperatura do leito de oxidação e do leito de reforma era muito dependente da razão molar ar/metanol e água/metanol. Além disso, a presença da água permitiu o controle da temperatura em valores menores que aqueles relevantes à sinterização do metal.

Embora o sistema constituído por dois leitos permitisse o conhecimento de fatores importantes para o processo, tal sistema não é muito eficiente, então, MA et al. (1996) mostraram que duas funções catalíticas sobre o mesmo suporte ofereciam um melhor resultado. Os autores consideraram a otimização do processo para uso em pressões elevadas

ou atmosféricas. Eles constataram que a pressão não exerceu grande influência sobre a reação como a exercida pela temperatura. Conversão e seletividade foram elevadas a altas temperaturas, mas novamente a variação desta foi limitada pela sinterização no caso de catalisadores contendo cobre.

Considerando os diferentes processos envolvidos na oxidação parcial, duas opções devem ser consideradas:

- i) Combinação de combustão-reforma através de leitos consecutivos de catalisadores de metal nobre e cobre, respectivamente;
- ii) Incorporação de oxigênio durante a reforma a vapor sobre catalisadores de cobre.

Metais nobres do Grupo VIII, tais como paládio e platina vêm demonstrando serem ativos na transformação do metanol, apesar de serem menos seletivos na reforma a vapor, levando a produtos de decomposição, CO e H<sub>2</sub>, preferencialmente. Assim, a combustão catalítica do metanol e de produtos originados de veículos movidos a metanol tem sido estudada sobre fios de Pt, sobre Rh, Pd, Pt e Ag suportados, e sobre catalisadores à base de Cu-Cr, conforme relatam TRIMM; ÖNSAN (2001). Essa combustão catalítica foi estudada sobre catalisadores de Pt e Cu suportados, na ausência e presença de água. Diferenças consideráveis foram observadas entre catalisadores oxidados e reduzidos. Catalisadores à base de Pt e Cu apenas apresentaram atividade à aproximadamente 200°C quando no estado oxidado. Ambos os catalisadores oxidaram metanol a baixas temperaturas quando foram pré-reduzidos. A principal dificuldade encontrada no uso de catalisadores de cobre resultou da sinterização do mesmo em temperaturas em torno de 330°C, o que não ocorreu com os catalisadores de platina.

Ao contrário do que ocorre com catalisadores de cobre, catalisadores de paládio têm sua atividade e seletividade a hidrogênio melhoradas com a elevação da temperatura de reação. Uma seletividade para hidrogênio de 96%, a aproximadamente 270°C, foi observada sobre o catalisador 1%Pd/ZnO estudado por IWASA et al. (1993), que obtiveram monóxido de carbono e hidrogênio como produtos principais, possivelmente resultantes da decomposição direta do metanol.

CUBEIRO; FIERRO (1998) estudaram a produção de hidrogênio em catalisadores de Pd/ZnO. Uma seletividade a hidrogênio de aproximadamente 80%, com uma conversão de metanol de também 80%, na ausência de água, foi relatada, sendo observados valores mais elevados quando a água é introduzida no reator. Dessa maneira, o principal interesse no trabalho desses autores foi o uso do catalisador Pd/ZnO, estável a elevadas temperaturas, nas

quais catalisadores de Cu sinterizavam (aproximadamente 330°C). Além disso, catalisadores de Pd foram ativos a baixas temperaturas.

PAPAVASILIOU et al. (2004) realizaram também uma comparação da atividade e seletividade, tanto para a reforma a vapor quanto para a oxidação parcial indireta do metanol em catalisadores CuO/CeO<sub>2</sub>. Sob condições autotérmicas, o comportamento catalítico foi melhorado, podendo ser explicado pelo fato que o oxigênio alimentado foi inicialmente consumido para a combustão de parte do metanol, gerando calor na direção do fluxo. Porém, na presença do oxigênio, nenhum hidrogênio foi observado no produto gasoso, indicando que ou não ocorre reforma do metanol na presença do oxigênio ou o hidrogênio produzido pela reforma foi consumido pela oxidação, uma vez que CuO/CeO<sub>2</sub> é ativo para a oxidação de H<sub>2</sub> em temperaturas inferiores a 220°C.

## **2.3-Produção de H<sub>2</sub> a partir do etanol**

### **2.3.1-Análise termodinâmica**

A reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio envolve um sistema complexo de múltiplas reações. A pureza do hidrogênio pode ser afetada por muitas reações indesejadas. Entretanto, o rendimento para a produção do hidrogênio depende de variáveis de processo tais como: pressão, temperatura e razão molar dos reagentes. Com o objetivo de maximizar a produção de hidrogênio, é necessário conhecer o efeito destas variáveis na composição dos produtos. Usualmente, o primeiro passo para tal investigação é uma análise termodinâmica do processo.

Visando obter as condições operacionais adequadas para a reforma do etanol, o equilíbrio termodinâmico envolvido na reação foi estudado por GARCIA; LABORDE (1991) em uma ampla faixa de condições operacionais: pressão 1-9 atm, temperatura 127-527°C e razão H<sub>2</sub>O/EtOH de alimentação 0:1-10:1. Sob todas as condições analisadas, a conversão do etanol foi superior a 99,9%, que pode ser considerada conversão completa. Os autores observaram também que a produção de hidrogênio aumentou com a temperatura, sendo sua produção significativa acima de 277°C e com um crescimento acentuado em temperaturas superiores a 377°C. Com o aumento da razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH de alimentação, a produção de H<sub>2</sub> também sofreu aumento, devido à elevação da razão H/C alimentada. Já para a pressão, o inverso foi observado, pois o aumento da pressão ocasionou redução na quantidade de hidrogênio produzida. As condições que favoreceram a produção de hidrogênio provocaram

queda na produção de metano, produto que compete com o  $H_2$  pelos átomos de hidrogênio, reduzindo assim a produção deste. Já os compostos oxigenados CO e  $CO_2$  são considerados impurezas porque não competem pelos átomos de hidrogênio. Assim como na produção de  $H_2$ , a produção de CO aumentou com a temperatura e a redução da pressão, porém apresentou comportamento diferente ao hidrogênio frente à razão  $H_2O/EtOH$  de alimentação. Na temperatura de reação de  $400^\circ C$  e razão de alimentação  $H_2O/EtOH$ , os rendimentos para  $H_2$ ,  $CH_4$  e CO foram 12, 35 e 3%, respectivamente.

Os autores também analisaram a possibilidade da formação de coque e as quatro possíveis reações consideradas são apresentadas a seguir:



Eles estabeleceram as condições operacionais sob as quais o carbono sólido foi formado, concluindo que, trabalhando-se à pressão atmosférica e alta temperatura, uma razão  $H_2O/EtOH$  de alimentação maior que 2 preveniu a formação de carbono sólido, responsável pela desativação do catalisador, conforme apresentado na Figura 2.3.

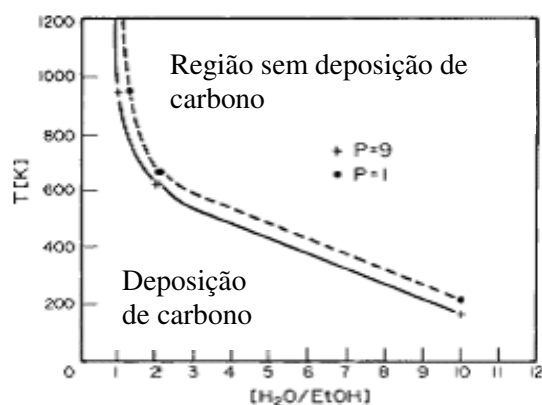


**Figura 2.3** – Faixa de condições operacionais sob as quais carbono sólido é formado na reação de reforma do etanol. (GARCIA; LABORDE (1991)).

VASUDEVA et al. (1996) também realizaram uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Os autores verificaram as condições para a formação de  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO e  $CO_2$ , já observadas por GARCIA; LABORDE (1991) além dos compostos oxigenados, acetaldeído e etileno, e considerando a formação de

carbono sólido. Eles observaram conversão completa de etanol e apenas traços de acetaldeído e etileno na mistura de equilíbrio, em todas as condições de temperatura (530-930°C) e razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH de alimentação (0:1, 2:1, 10:1, 20:1) analisadas. As quantidades de CH<sub>4</sub> e CO produzidas diminuíram substancialmente com o aumento da razão H<sub>2</sub>O/EtOH, e o aumento da temperatura diminuiu a seletividade para CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e elevou a quantidade de CO produzido. Já um aumento da pressão provocou uma queda na produção de hidrogênio, ao mesmo tempo em que favoreceu a produção de CH<sub>4</sub> e CO.

A termodinâmica da decomposição do etanol em CO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub> foi analisada por CAVALLARO; FRENI (1996) sob uma larga faixa de condições operacionais. Eles observaram que altas pressões reduziram a produção de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, enquanto o aumento da temperatura resultou em efeito oposto. Compostos oxigenados (acetaldeído, ácido acético, etc) também foram produzidos em temperaturas inferiores a 600 K, tendo-se assim, redução do rendimento a hidrogênio. Estes resultados também foram observados por FISHTIK et al. (2000), que verificaram que em temperaturas em torno de 427-527°C e alta razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH (maior que a razão estequiométrica, 3), a reação de reforma foi predominante e a formação de produtos indesejados, CO e CH<sub>4</sub>, minimizada. Com pequena quantidade de água e independente da temperatura, reações de decomposição do etanol (Equações 11 e 12) foram predominantes.



A primeira dessas reações foi predominante a baixas temperaturas, enquanto a segunda foi favorecida por altas temperaturas. Com o aumento da quantidade de água, a reforma a vapor do etanol tornou-se a principal reação, além de também favorecer a reação de deslocamento de água e a reforma do metano. Em relação à sensibilidade para a produção de hidrogênio, os autores concluíram que (1) um aumento na pressão pode levar ao decréscimo da quantidade de H<sub>2</sub> produzido, (2) um aumento na quantidade de água pode elevar a produção de H<sub>2</sub> e (3) sendo uma função da temperatura, a quantidade de hidrogênio pode ter um valor máximo.

IOANNIDES (2001) estudou o efeito dos parâmetros operacionais no rendimento a hidrogênio da reforma do etanol. Ele concluiu que uma razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH maior que a estequiométrica resultou em uma reduzida eficiência na produção do hidrogênio, porque aumentou a entalpia necessária à evaporação da água.

SILVA Jr et al. (2001) realizaram uma análise termodinâmica da produção de  $H_2$  usando uma mistura reacional contendo etanol, água e ar através do método da minimização da energia livre de Gibbs. Inicialmente, eles estudaram o efeito da oxidação parcial acoplada à reforma utilizando uma razão  $H_2O/EtOH$  de alimentação igual a 3 (quantidade estequiométrica), conforme resultado apresentado na Figura 2.4, e observaram que na temperatura de reação de  $400^\circ C$  o rendimento para hidrogênio é maior na reforma (20%) do que quando se adiciona oxigênio na alimentação ( $EtOH/O_2=2$ ) (17%). Com relação ao monóxido de carbono, como verificado pelos resultados da Figura 2.5, tanto na reforma quanto na oxidação acoplada à reforma, os autores obtiveram apenas traços de CO.

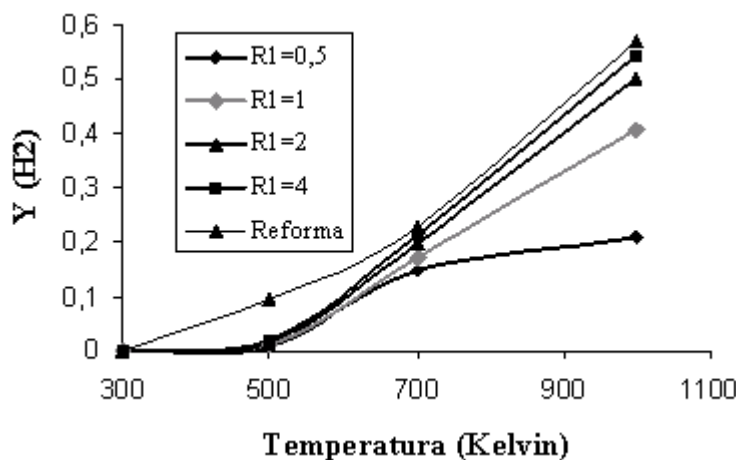


**Figura 2.4** – Influência da razão  $EtOH/O_2$ ,  $R1$ , na fração molar de hidrogênio na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).

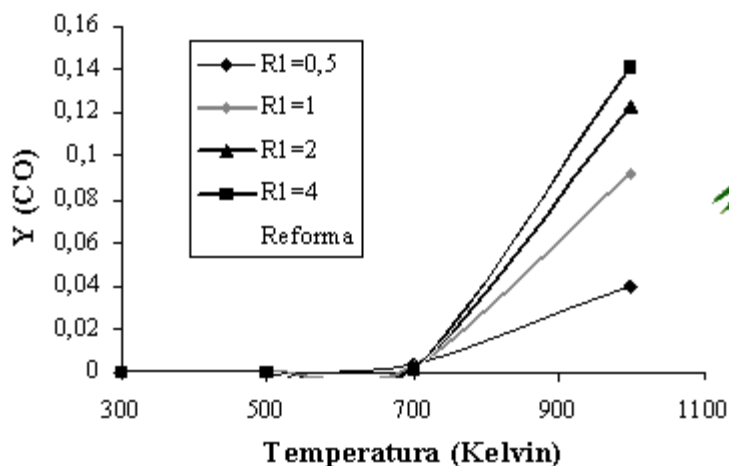


**Figura 2.5** – Influência da razão  $EtOH/O_2$ ,  $R1$ , na fração molar de monóxido de carbono na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).

Além disso, SILVA Jr et al. (2001) estudaram também a influência da adição de água na reação e verificaram rendimentos semelhantes de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 2.6, com uma razão  $H_2O/EtOH$  igual a 2 e novamente quantidades traço de CO, de acordo com os resultados apresentados na Figura 2.7. Outra observação feita por eles foi que a seletividade para a produção de  $H_2$  atingia um máximo, em torno de 40%, a  $700^\circ C$  e com razões de carga  $EtOH/O_2$  e  $H_2O/EtOH$  iguais a 2, com uma pequena exotermicidade.

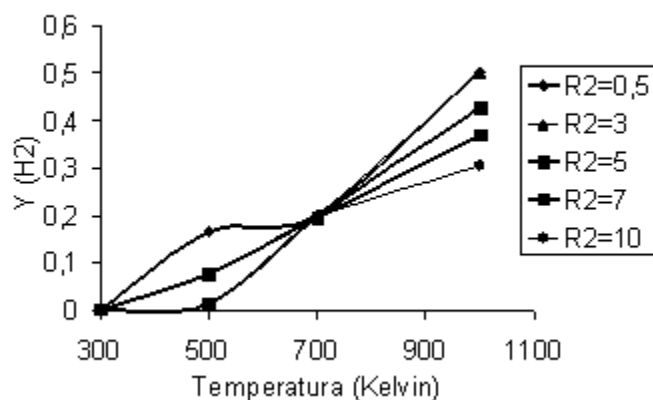


**Figura 2.6** - Influência da razão  $H_2O/EtOH$ ,  $R_2$ , na fração molar de hidrogênio na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).

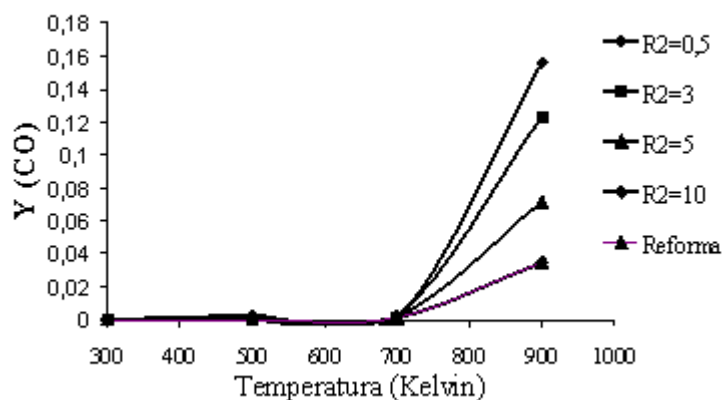


**Figura 2.7** - Influência da razão  $H_2O/EtOH$ ,  $R_2$ , na fração molar de monóxido de carbono na oxidação parcial indireta do etanol (SILVA Jr et al. (2001)).

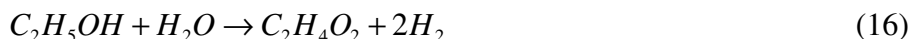
### 2.3.2-Reforma a vapor

A reação global para a produção do hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol corresponde à formação de 6 moles de H<sub>2</sub> por mol de etanol, conforme equação abaixo:



Esta reação, entretanto, ocorre em duas etapas distintas: (i) etapa endotérmica (reforma a vapor), na qual etanol é convertido a uma mistura gasosa de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O não reagida e (ii) etapa subsequente a baixa temperatura (reação de deslocamento de água), na qual CO reage com H<sub>2</sub>O para produzir H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Os produtos da reforma a vapor do etanol são: hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, acetaldeído, ácido acético e éter dietílico. Isto sugere que a reforma consiste das seguintes reações, conforme citado por KLOUZ et al. (2002):



Visando, então, estudar uma formulação catalítica adequada à reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio, LUENGO et al. (1992) testaram catalisadores contendo 4%Ni/0,75%Cu/0,25%Cr suportados em  $\alpha$ - e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formulação catalítica esta adotada com o objetivo de promover a quebra da ligação C-C do etanol, tentando inibir as reações de desidratação e desidrogenação. Os suportes utilizados apresentavam área BET de 9 e 79 m<sup>2</sup>/g, respectivamente e os catalisadores possuíam uma carga de 5% de metal. A preparação foi feita por deposição química dos metais sobre a alumina. Após a deposição, as amostras foram calcinadas a 600°C por 2 horas. Anterior à reação de reforma do etanol, as amostras foram reduzidas com 30 mL/min. de hidrogênio puro a 300°C por uma hora. A reforma do etanol a 400°C efetuada sobre o catalisador suportado em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando nitrogênio como diluente e razão H<sub>2</sub>O/EtOH igual a 0,5 com um WHSV de 2,5 h<sup>-1</sup> teve como produtos principais CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com 22, 6, 33 e 29%, respectivamente além de conversão completa do etanol. Entretanto, quando a reação foi realizada sobre o catalisador suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produtos indesejados resultantes da desidratação e desidrogenação do etanol foram produzidos devido à presença dos sítios ácidos do suporte e se obteve conversão de etanol em torno de 87%.

Um dos objetivos do trabalho de LUENGO et al. (1992) era verificar o efeito de cada metal constituinte do catalisador. Com as observações feitas e análises partindo de catalisadores de Ni puro com adição e variação do teor de Cu e/ou Cr, eles sugeriram que o Ni era responsável pela quebra da ligação C-C do etanol, enquanto Cu e Cr eram responsáveis pela subsequente oxidação do metanol formado. Porém, a altas temperaturas, a reação de deslocamento também ocorreu catalisada por Cu e Cr. A partir destes resultados, as seguintes reações, além da representada pela Equação 14, foram propostas:



O Ni catalisou as reações representadas pelas Equações 14 e 19, enquanto Cu e Cr catalisaram a reação da Equação 20. Entretanto, em temperaturas elevadas, metanol não foi mais produzido. Além disso, o aumento da quantidade de água produzida e a obtenção de CO<sub>2</sub> levaram os autores a sugerirem que, nestas condições, a oxidação foi completa e seguida da reação de deslocamento de água, também atribuída ao Cu e Cr.

Neste mesmo trabalho, LUENGO et al. (1992) também estudaram a influência da razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH de alimentação sobre os produtos. Com o aumento da razão H<sub>2</sub>O/EtOH, as frações molares de hidrogênio e dióxido de carbono sofreram um leve aumento, enquanto metano e dióxido de carbono diminuíram fortemente, indicando a reforma do metano. Estes resultados foram atribuídos pelos autores à atividade combinada do Ni (quebra da ligação C-C) e Cu e Cr (subsequente oxidação do metanol formado em CO e H<sub>2</sub>).

O fato da reforma a vapor do etanol se processar sobre catalisadores de metais de transição levou HAGA et al. (1997) a estudarem a reforma do etanol sobre catalisadores Co/X (X=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> e C) com 7,4% de cobalto, preparados por impregnação seca dos suportes e posterior calcinação a 500°C por 3 horas sob fluxo de ar.

A reforma foi feita com 40 mL/min. de He, borbulhando em uma solução aquosa de etanol, mantida a 40°C, utilizando-se 0,3 g de catalisador e um tempo de contato de 0,45 gs/cm<sup>3</sup>. Os autores relataram que as propriedades catalíticas do cobalto foram controladas pelo suporte. O catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma área BET de 130 m<sup>2</sup>/g e tamanho médio dos cristais igual a 13 nm apresentou a mais alta seletividade para a reação de reforma, devido à não ocorrência das reações de metanação do CO e decomposição do etanol com seletividade para H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> de 67, 19, 7,9 e 6%, respectivamente. A reforma sobre Co/SiO<sub>2</sub>, Co/MgO e Co/ZrO<sub>2</sub> foi acompanhada pela metanação do CO, produzido na reforma. Já no catalisador Co/C, o metano foi principalmente produzido pela decomposição do etanol. No

caso do catalisador Co/SiO<sub>2</sub>, o tamanho médio dos cristais foi de 16 nm e área igual a 159 m<sup>2</sup>/g e a seletividade para H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> foi de 63, 24, 2 e 11%, respectivamente.

Assim, HAGA et al. (1997) concluíram que a reforma a vapor do etanol ocorreu sobre catalisadores de cobalto suportados em alumina e sílica, enquanto a decomposição do etanol foi a reação principal no catalisador suportado em carvão ativo. Além disso, estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) revelaram que o grau de redução do cobalto aumentou na ordem: Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Co/SiO<sub>2</sub> < Co/C, sugerindo que a decomposição do etanol ocorreu principalmente sobre o cobalto metálico.

MARIÑO et al. (1998), procurando maximizar a produção de hidrogênio e reduzir a produção de metano, acetaldeído, éter dietílico ou ácido acético, à pressão atmosférica e temperatura relativamente baixa (300°C), trabalharam com catalisadores Cu-Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sendo assim, o efeito da carga de cobre e temperatura de calcinação na estrutura e desempenho do catalisador Cu/Ni/K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram examinados por MARIÑO et al. (1998). Os valores de TOF obtidos indicaram que a reforma a vapor do etanol é uma reação sensível à estrutura, ao menos sob as condições experimentais testadas. As amostras foram preparadas por impregnação dos precursores metálicos em esferas de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 200 m<sup>2</sup>/g de área superficial e calcinadas a 550°C por 5 horas. Algumas amostras foram também calcinadas a 800°C por 5 horas.

A reforma do etanol sobre esses catalisadores foi feita a 300°C e pressão atmosférica. Inicialmente, o catalisador foi reduzido com 100 mL/min de uma mistura 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 300°C por uma hora e meia seguida por uma corrente de hidrogênio puro por 30 minutos na mesma temperatura. A mistura reacional utilizada era composta por uma razão molar de 2,5:1 de H<sub>2</sub>O/EtOH numa vazão de 0,12 mL/min e velocidade espacial de 1,8 h<sup>-1</sup>. MARIÑO et al. (1998) obtiveram como produtos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e H<sub>2</sub>O. Entretanto, como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O são produtos indesejados, a dopagem do catalisador com KOH para neutralizar os sítios ácidos do suporte, minimizando a produção de éter dietílico torna-se um processo viável.

Em catalisadores sem a presença de Ni, a quantidade de acetaldeído produzida foi alta, uma vez que este metal tinha a função de promover a quebra da ligação C-C. Já em catalisador sem Cu, a conversão do etanol foi baixa, confirmando que o metal era o agente ativo no catalisador. Além disso, MARIÑO et al. (1998), através de testes catalíticos realizados em catalisadores com diferentes teores de Cu, determinaram que uma maior

dispersão deste metal promoveu maior conversão de etanol, sendo esta obtida em uma temperatura de calcinação de 550°C e com baixa carga do metal.

Posteriormente a este trabalho, MARÍÑO et al. (2001) estudaram o efeito da carga de Ni na reação. Eles observaram que a adição deste metal favoreceu a gaseificação do etanol, acentuando o rendimento gasoso e reduzindo a produção de acetaldeído e ácido acético. Entretanto, para maximizar o rendimento gasoso da reação, catalisadores contendo altas cargas de cobre e níquel mostraram-se vantajosos, já que a presença do Ni produziu um leve aumento na produção de hidrogênio, devido à elevação no valor da conversão do etanol, uma vez que este metal favoreceu a segregação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície catalítica. Além disso, o Ni auxiliou na decomposição dos produtos condensáveis, tais como acetaldeído e ácido acético, produzindo  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , explicando assim porque a seletividade para hidrogênio foi pouco afetada pela carga de Ni no catalisador.

Em função do conhecimento prévio de que o nióbio é um substituto em catalisadores para a reforma do metanol e de que a reforma do etanol segue mecanismo semelhante e por isso utiliza os mesmos catalisadores, MAROCHIO; MACHADO (1999) estudaram o efeito do método de preparação de catalisadores  $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cu/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  na conversão e seletividade da reação de reforma do etanol. Os diferentes métodos de preparo e tipos de suporte levaram a diferentes propriedades. Os catalisadores contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram uma maior produção de hidrogênio, devido a uma maior dispersão do óxido semicondutor ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), uma vez que uma maior interação entre cobre e pentóxido de nióbio é importante para um bom desempenho do catalisador.

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida e troca iônica, ambos com 5% de cobre. Antes da preparação, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi calcinado a 400°C por 3,5 horas e 500°C pelo mesmo tempo resultando em um suporte com área superficial de 29  $\text{m}^2/\text{g}$ , que após adição do metal reduziu para 27  $\text{m}^2/\text{g}$ . Os testes catalíticos foram feitos utilizando-se 200 mg de catalisador, que foram ativados através de 36 mL/min de uma mistura contendo 60%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a partir de uma programação de aquecimento de 100°C por meia hora, 200°C por uma hora e 300°C por 4 horas, sendo esta temperatura final a temperatura da reforma do etanol.

Testes de seletividade a hidrogênio e atividade catalítica foram realizados com variação da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  da mistura reagente. Para os catalisadores binários, a maior queda de consumo de etanol ocorreu para a razão 1,5. Os catalisadores, independentes do método de preparação, apresentaram um comportamento similar para a conversão em hidrogênio, com um desempenho menos favorável com o aumento da razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ .

O rendimento e a seletividade mostraram-se maiores nos catalisadores binários (seletividade para  $H_2$  de 38,5% em comparação com 27,2% para o ternário com uma razão  $H_2O/EtOH$  de 2). Os catalisadores preparados por troca iônica apresentaram alta eficiência no consumo de etanol e produção de hidrogênio, especialmente o ternário, devido às interações mais fortes entre metal e suporte, confirmadas através dos perfis de RTP obtidos.

MACHADO et al. (1999) também compararam o desempenho de catalisadores  $Cu/ZnO$ ,  $Cu/Nb_2O_5$  e  $Cu/Nb_2O_5/Al_2O_3$  preparados por impregnação e coprecipitação com diferentes teores de  $Cu$ . Os catalisadores com menor teor de cobre foram mais ativos, provavelmente devido ao menor tamanho dos cristais de cobre superficiais, o que proporciona a exposição da ligação entre o cobre e o óxido parcialmente reduzido, sendo essa ligação a responsável pela maior atividade do cobre. Com exceção dos catalisadores  $Cu/ZnO$  e  $Cu/Nb_2O_5$  preparados por impregnação, os outros catalisadores apresentaram formação de éter etílico, mostrando que o método de preparação exerceu influência nas propriedades do suporte. A formação do éter foi evidente nos catalisadores ternários, devido à dispersão do  $Nb_2O_5$  sobre a alumina, um suporte ácido, e por isso capaz de catalisar a reação de eterificação. Nos catalisadores ternários com maior teor de  $Nb_2O_5$ , e por isso menos disperso, não ocorreu a formação de éter. Além disso, uma temperatura de calcinação mais alta reduziu a acidez do catalisador, proveniente do óxido de alumínio utilizado como suporte. A presença do éter etílico no produto da reação permitiu admitir essa reação paralela ocorrendo na superfície não coberta pelo cobre, uma vez que o suporte apresenta caráter ácido.

Tendo como objetivo um alto rendimento para a produção de hidrogênio e elevada seletividade para  $CO_2$ , AUPRÊTRE et al. (2002) testaram catalisadores de diferentes metais ( $Rh$ ,  $Pt$ ,  $Pd$ ,  $Ru$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ) e vários suportes ( $Al_2O_3$ , 12% $CeO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ ) na reação de reforma a vapor de bio-etanol. Os metais testados foram selecionados por sua atividade na reação de reforma ( $Rh$ ,  $Ni$ ) e/ou atividade na reação de *shift* ( $Pt$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ). Os suportes também foram testados como promotores na reação de *shift* (suportes à base de cério) e/ou reforma. Os autores pretendiam obter um catalisador que (1) fosse ativo para a reação de reforma a vapor, maximizando a conversão de etanol em  $H_2$  e (2) altamente seletivo para a formação de  $CO_2$  (baixa concentração de  $CO$  no gás de saída).

Para se obter a produção requerida, os catalisadores foram ativados antes da reação com um fluxo de 50 mL/min de hidrogênio puro a 300°C por uma hora. Os testes catalíticos foram conduzidos com 40 mg de catalisador e um fluxo da mistura reagente de 100 mL/min, diluídos em nitrogênio ( $WHSV=2500$  g min/ml). A temperatura de reação variou entre 500 e

800°C e a razão molar  $H_2/EtOH$  de alimentação utilizada foi a razão estequiométrica, isto é, igual a 3.

AUPRÊTRE et al. (2002) concluíram que a reação de reforma a vapor teve CO como produto principal, portanto, a idéia global era encontrar um catalisador ativo para a reação de reforma e para a reação de *shift*, responsável pela subsequente transformação do CO, produzido pela reforma, em  $CO_2$ . Inicialmente eles estudaram a performance de catalisadores metálicos (Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe) suportados em  $\gamma-Al_2O_3$ , verificando que os metais Rh e Ni são os mais ativos e seletivos para a reação de reforma. Adicionalmente, Ni e especialmente Rh foram os piores catalisadores para a reação de *shift*. Já os catalisadores de Pt, Cu, Zn e Fe apresentaram baixas atividades e seletividades para  $CO_2$ , indicando ser eficientes para a reação de *shift*, mas com atividade limitada para a reação de reforma. Estes catalisadores levaram, portanto, a uma mistura  $CO/CO_2$  equilibrada. Por outro lado, o catalisador de rutênio (Ru) foi o mais inativo para a reação de reforma, sendo ativo na reação de desidratação do etanol levando a etileno. Porém, este catalisador sofreu rápida desativação devido à formação de coque pela polimerização do etileno. Catalisadores de Pd, Cu e Zn apresentaram-se como os menos seletivos para a formação de  $CO_2$ , porém ativos na reação de hidrogenólise resultante na formação de metano.

Pelos resultados observados, AUPRÊTRE et al. (2002) concluíram que (1) metais ativos para a reação de reforma e pouco eficientes na reação de *shift* resultaram em catalisadores ativos e seletivos na reforma a vapor de etanol e (2) metais ativos para a reação de *shift* forneceram catalisadores pouco seletivos para a formação de  $CO_2$  a partir da reforma a vapor de bio-etanol.

Concentrando sobre catalisadores de Rh e Ni, que foram os mais ativos, os autores investigaram o papel do suporte óxido ( $\gamma-Al_2O_3$ , 12% $CeO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ ). Visando melhorar a performance de catalisadores na reação de reforma a vapor, suportes contendo cério com acentuada mobilidade dos grupos hidroxila superficiais foram testados, além disso, o cério é conhecido como um promotor na reação de *shift*. Assim, eles observaram que o catalisador 1%Rh/ $\gamma-Al_2O_3$  mostrou-se o mais seletivo, enquanto o 1%Rh/ $CeO_2-ZrO_2$  apresentou o mais alto rendimento para hidrogênio. Por outro lado, a atividade do catalisador 1%Rh/ $ZrO_2$  não pôde ser medida adequadamente devido à rápida desativação por grandes quantidades de etileno produzidas inicialmente.

Pelos resultados apresentados, AUPRÊTRE et al. (2002) concluíram que (1) a atividade catalítica para a reação de reforma aumenta com o aumento da mobilidade dos

grupos hidroxila na superfície do catalisador e (2) a seletividade para  $\text{CO}_2$  diminui com o aumento da eficiência do catalisador para a reação de *shift*. Esta última observação indica que o  $\text{CO}_2$  é o produto principal da reação de reforma do etanol e é transformado em CO através da reação de deslocamento para atingir o equilíbrio termodinâmico. Tal conclusão foi baseada no mecanismo bifuncional proposto por DUPREZ et al. (1982), que segundo este, o álcool a ser reformado seria ativado na partícula do metal e a água seria ativada no suporte como grupo hidroxila propondo que, em tal esquema, suportes óxidos com alta mobilidade superficial de grupos OH podem ser considerados promotores na reação de reforma a vapor.

Para catalisadores contendo Ni, a atividade na reação de reforma variou diretamente com o grau de mobilidade das hidroxilas superficiais ( $9,7\%\text{Ni}/\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2 > 9,7\%\text{Ni}/\text{CeO}_2 > 9,7\%\text{Ni}/12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 9,7\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a seletividade para  $\text{CO}_2$  foi controlada pela atividade na reação de *shift* ( $9,7\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 9,7\%\text{Ni}/12\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 9,7\%\text{Ni}/\text{CeO}_2 > 9,7\%\text{Ni}/\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$ ). Os resultados obtidos por AUPRÊTRE et al. (2002) contradisseram resultados obtidos por outros autores, uma vez que o  $\text{CO}_2$  foi um produto principal na reação de reforma. Eles concluíram então que o catalisador mais seletivo para a produção de  $\text{CO}_2$  na reforma do etanol não poderia conter promotores para a reação de *shift*.

BREEN et al. (2002) investigaram uma série de catalisadores metálicos suportados, mostrando que a escolha do suporte é muito importante para a reação. Catalisadores suportados em alumina foram mais ativos, a baixas temperaturas, para a desidratação de etanol a eteno, o qual, a temperaturas elevadas, foi convertido em  $\text{H}_2$ , CO e  $\text{CO}_2$  como produtos principais e  $\text{CH}_4$  como sub-produto. A ordem de atividade dos metais testados foi  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} = \text{Pt}$ . Entretanto, catalisadores suportados em cério/zircônio preparados a partir da impregnação do  $\text{ZrO}_2$  com o  $\text{CeO}_2$  foram mais ativos e a formação de eteno, inibida. Aqui, a ordem de atividade dos metais a altas temperaturas foi  $\text{Pt} \geq \text{Rh} > \text{Pd}$ , apresentando 100% de conversão a um alto WHSV (1524 g min./mL) e temperatura em torno de  $650^\circ\text{C}$ . Usando uma combinação do catalisador metálico suportado em cério/zircônio com alumina, BREEN et al. (2002) verificaram que a formação de eteno como produto principal não afetou a produção global de hidrogênio nos catalisadores mais ativos, sugerindo que o suporte exerceu um papel significativo na reforma a vapor do etanol.

FATSIKOSTAS et al. (2002) investigaram catalisadores de Ni suportados em  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ e MgO com 17% do metal e calcinados em ar a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas para completa decomposição do nitrato de níquel utilizado como precursor metálico. A influência de diversos parâmetros, como a temperatura de reação, razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  de alimentação e velocidade espacial na atividade catalítica e seletividade foi examinada. Resultados revelaram

que o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu alta atividade e seletividade para a produção de hidrogênio e, mais importante, apresentou alta estabilidade para a reação utilizando-se 100 mg do catalisador e uma razão H<sub>2</sub>O/EtOH igual a 3 com He como diluente (WHSV=1600 g min./ml) e realizando a reação a 750°C. A elevada estabilidade desse catalisador foi atribuída ao recolhimento do coque depositado na superfície do Ni pelas espécies oxicarbonato de lantânio que existem sobre as partículas de Ni nas condições da reação. Já os resultados obtidos para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram inicialmente semelhantes ao catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém as seletividades diminuíram progressivamente com o tempo. Este comportamento foi atribuído à formação de coque que se acumulou na superfície catalítica levando à desativação.

No caso do catalisador Ni/YSZ, a seletividade para hidrogênio permaneceu constante, mas as seletividades para CO e CO<sub>2</sub> mudaram com o tempo, estabilizando-se após 20 horas de reação. Por fim, o catalisador Ni/MgO mostrou-se o mais estável nas condições experimentais estudadas, mas a seletividade para H<sub>2</sub> foi menor que a observada em todos os outros catalisadores.

A redução da temperatura de reação de 750°C para 600°C alterou significativamente o desempenho dos catalisadores. Para o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as seletividades para H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> variaram inicialmente, estabilizando após 20 horas de reação. A redução observada na seletividade para hidrogênio foi atribuída principalmente à formação de quantidades apreciáveis de acetaldeído e metano. O comportamento do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi qualitativamente similar ao Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, já os catalisadores Ni/YSZ e Ni/MgO sofreram desativação significativa, possivelmente devido à formação de coque.

O efeito da razão H<sub>2</sub>O/EtOH foi também examinado por FATSIKOSTAS et al. (2002). Para o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma redução na razão de alimentação dos reagentes provocou uma rápida desativação em menores temperaturas de reação. Resultados similares para os demais catalisadores mostraram que todos exibiram uma maior desativação em baixas temperaturas de reação e menores razões de alimentação dos reagentes. Numa segunda etapa, o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi testado para verificar o efeito da temperatura de reação na atividade catalítica e seletividade. Eles observaram que em temperaturas superiores a 600°C, a conversão de etanol alcançou 100% e a seletividade para hidrogênio excedeu 95%, tendo metano como único produto indesejado.

Uma vez que o óxido de lantânio é higroscópico e os pellets desse material não possuem a força necessária na presença de altas concentrações de vapor, especialmente a baixas temperaturas, a dispersão deste óxido sobre materiais que exibem a força necessária tais como alumina, pode solucionar este problema. Assim, experimentos adicionais nos quais

o componente ativo ( $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ ) foi depositado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram conduzidos também por FATSIKOSTAS et al. (2002). Foi observado que a dependência da temperatura na conversão do etanol e seletividade é qualitativamente similar ao catalisador  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ . Entretanto, uma conversão de etanol de 100% é obtida em temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$  e a seletividade para  $\text{H}_2$  também é menor a  $600^\circ\text{C}$  devido à formação de etileno, que é promovido pela presença da alumina.

Com relação ao tempo de contato, FATSIKOSTAS et al. (2002) verificaram que quando o mesmo foi maior que  $0,1 \text{ g s cm}^{-3}$  a conversão do etanol foi completa e a reação altamente seletiva para hidrogênio sendo metano o único produto indesejado. Com a redução do tempo de contato, a conversão do etanol diminuiu progressivamente, acompanhado por um decréscimo na seletividade para os produtos de reforma ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) e um aumento na seletividade para o  $\text{CO}_2$  e sub-produtos, tais como  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Em baixos tempos de contato, quantidades apreciáveis de etileno foram formadas, obviamente pela desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina.

COMAS et al. (2003) estudaram a reforma do etanol sobre catalisadores  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com uma área específica de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  e um teor total de  $\text{Ni}$  igual a 35% em peso, em temperaturas entre  $300^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  e propuseram um mecanismo global de reação como função da temperatura. Eles concluíram que altas razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (6:1) e alta temperatura ( $500^\circ\text{C}$ ) promoveram uma seletividade para  $\text{H}_2$  de aproximadamente 40%. Além disso, eles observaram que catalisadores de  $\text{Ni}$  não favoreceram a reação de deslocamento de água. A Figura 2.8 mostra o efeito da temperatura na conversão de reagentes e seletividade dos produtos.

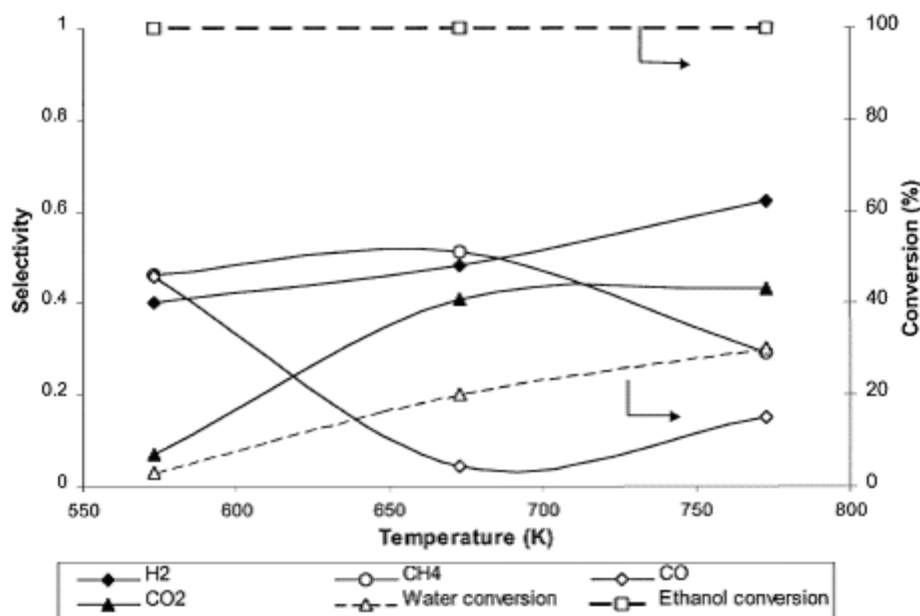


**Figura 2.8** – Efeito da temperatura na conversão de reagentes e seletividade para os produtos. Tempo de residência de 1 mg min/mL e razão H<sub>2</sub>O/EtOH 3,3 (COMAS et al. (2003)).

A partir da análise da distribuição de produtos obtida a 300°C, os autores observaram que a seletividade para CH<sub>4</sub> era igual à seletividade para CO, sugerindo que a decomposição do etanol a CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> foi a reação principal nesta temperatura. Com o aumento da temperatura (400°C), a seletividade para CO<sub>2</sub> aumentou, indicando que a reforma do etanol superou a reação de decomposição. Já a 500°C houve redução da seletividade para CH<sub>4</sub> e elevação das seletividades para H<sub>2</sub> e CO, indicando a ocorrência da reação de reforma do metano.

COMAS et al. (2003) também testaram a influência do tempo de residência no comportamento dos produtos. Mantendo a temperatura de reação constante (500°C) e a razão H<sub>2</sub>O/EtOH igual a 3, eles verificaram que o etanol foi totalmente convertido para todos os tempos de residência testados. Para tempos maiores que 0,5 mg min./mL, os únicos produtos obtidos foram metano, óxidos de carbono e hidrogênio, enquanto que em tempos de residência menores que esse valor, etileno e acetaldeído aparecem entre os produtos de reação. O rendimento desses produtos em função do tempo de residência teve comportamento típico de produto intermediário, pois eles apresentaram um valor máximo (em torno de 0,03 mg min./mL) tornando-se nulos quando o tempo de residência alcançou 0,1 mg min./mL.

O efeito da razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH de alimentação também foi estudado por COMAS et al. (2003) e o resultado apresentado na Figura 2.9. A seletividade para hidrogênio aumentou com a razão molar alimentada, enquanto a seletividade para carbono diminuiu até

uma razão de alimentação de 3,3 e então permaneceu constante. Além disso, o aumento da razão  $H_2O/EtOH$  também promoveu a reforma do metano.

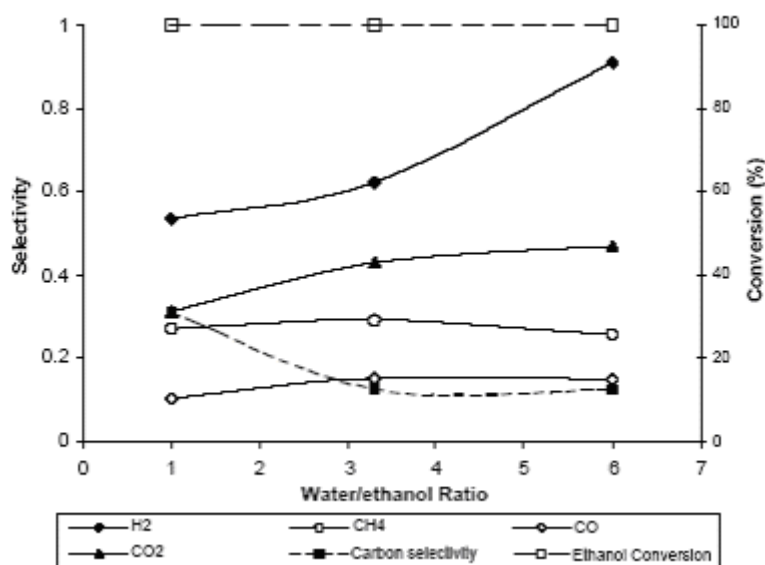


**Figura 2.9** – Efeito da razão  $H_2O/EtOH$  na conversão do etanol e seletividade dos produtos na temperatura de 723 K e tempo de residência de 1 mg min/mL (COMAS et al. (2003)).

FRENI et al. (2003) investigaram a reforma do etanol sobre catalisadores de Ni com teores de 5 e 20% e Co suportados em MgO. Eles observaram que os catalisadores estudados apresentaram uma conversão inicial semelhante, que caiu drasticamente nas primeiras horas de reação, sendo mais pronunciada nos catalisadores de Co. O catalisador à base de Ni tratado com ar por 24 horas a 650°C para promover a formação da solução sólida NiO-MgO apresentou uma queda de atividade mais acentuada inicialmente, mas a performance catalítica após 5 horas de reação foi visivelmente melhorada, pois a conversão permaneceu praticamente constante por um longo período de tempo. O uso do MgO, um suporte básico, reduziu a formação de coque, pois inibiu a reação de desidratação que produz etileno, um precursor para a formação de coque, além de impedir a reação de Boudouard:



FRENI et al. (2003) também testaram a performance dos catalisadores em termos da seletividade. Eles observaram a formação de acetaldeído para todas as amostras, sendo que este foi transformado em CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> através de reações de reforma e decomposição. A carga de Ni não exerceu influência na seletividade para acetaldeído, ao contrário dos catalisadores de cobalto, para os quais a seletividade foi maior, consequência da baixa atividade resultante da oxidação do metal durante a reação. Naturalmente, a diminuição da

quantidade de Co no estado metálico reduziu a capacidade deste em converter o acetaldeído em CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Resumindo, os resultados obtidos por FRENÍ et al. (2003) indicaram que catalisadores de Ni foram mais seletivos para produtos C1 que catalisadores de Co devido à alta resistência do níquel em oxidar na presença de grandes quantidades de água e promover as reações de metanação do CO e decomposição do etanol, sendo que o catalisador com maior teor de Ni apresentou o melhor desempenho catalítico.

LIGURAS et al. (2003) investigaram a performance de catalisadores de metais nobres suportados na reforma a vapor do etanol em uma faixa de temperatura de 600 – 850°C com respeito à natureza da fase metálica ativa (Rh, Ru, Pt, Pd), natureza do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>) e carga do metal (0 – 5% em peso). Os autores realizaram testes comparativos para demonstrar a influência da natureza química da fase metálica na atividade e seletividade a hidrogênio, para os catalisadores 1%Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Pd, Ru, Pt, Rh). Os resultados indicaram que Rh era o metal mais ativo para a reforma e a ordem da atividade catalítica foi: Rh > Pt > Pd > Ru.

A baixa atividade do catalisador 1%Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi atribuída, segundo eles, à baixa dispersão do metal (14%) comparada aos catalisadores de Pt (98%), Pd (39%) e Rh (45%). Além disso, Rh foi o catalisador mais seletivo para a formação de hidrogênio e monóxido de carbono, seguindo a ordem: Rh >> Pt > Ru = Pd. As baixas seletividades do Pd, Ru e Pt para a formação de hidrogênio foram atribuídas, à pequena capacidade de reforma desses metais comparadas ao Rh. Por outro lado, altas seletividades para a produção de CO<sub>2</sub> foram mostradas por todos os catalisadores, indicando a atividade para a reação de deslocamento observada principalmente para catalisadores de Rh e Pt. Além disso, os catalisadores estudados foram ativos para a reforma de acetaldeído, em temperaturas superiores a 800°C, sendo Rh o mais ativo. Este foi também o mais ativo para a reforma de etileno que, sendo um precursor da formação de coque pode levar a desativação catalítica e, portanto era totalmente indesejada. Pt e Ru também apresentaram alguma atividade para esta reação e Pd, porém, foi inativo. Nenhum metal promoveu a reforma do metano nas condições examinadas, apenas Rh apresentou boa atividade, mas a uma temperatura elevada (superior a 750°C). Assim, LIGURAS et al. (2003) concluíram que Rh foi o mais ativo e seletivo para hidrogênio, com baixas cargas de metal. Eles observaram que, com um aumento na carga de 0,5 para 2% houve um deslocamento da curva de conversão do etanol para menores temperaturas.

Enquanto a seletividade para CO não sofreu influência significativa do aumento da carga de Rh, as seletividades para hidrogênio e dióxido de carbono aumentaram com o

aumento desta. A mais importante observação foi que sub-produtos indesejados tais como acetaldeído e especialmente etileno, tiveram sua produção bastante diminuída com o aumento da carga do metal.

Como foi observado, a dispersão do Rh não variou significativamente com o aumento da carga do metal de 0,5 para 2% e atingiu valores entre 45 e 62%. Isto indicou que as diferenças observadas na atividade catalítica e seletividade foram devidas ao aumento do número de sítios ativos e não à diferença do tamanho médio dos cristais de Rh.

Considerando que ródio é um metal muito raro e muito caro, Ru foi examinado como uma alternativa de menor custo para a reação de reforma a vapor do etanol, observando-se que um aumento na carga de Ru levou a um significativo aumento na atividade catalítica, acompanhado de uma elevação na seletividade para os produtos de reforma ( $H_2$ , CO e  $CO_2$ ). A seletividade para produtos indesejados foi bastante diminuída com o aumento da carga do metal, sendo que para o catalisador 5%Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  o único sub-produto, a temperaturas superiores a 780°C, era o metano.

Devido aos catalisadores testados apresentarem alguma seletividade para a produção de etileno, formado pela desidratação do etanol sobre os sítios ácidos da alumina, o efeito do suporte na atividade catalítica foi examinado para suportes básicos, como MgO e  $TiO_2$ . A atividade do Ru era maior quando ele estava disperso sobre alumina. Além disso, Ru/ $Al_2O_3$  apresentou a mais alta seletividade para os produtos da reforma e a menor quantidade de sub-produtos a qualquer temperatura analisada. O fato do catalisador Ru/ $Al_2O_3$  ter apresentado a menor seletividade para a formação do etileno a temperaturas elevadas foi atribuído a uma mais alta atividade para a reforma deste. Uma vez que a dispersão do Ru sobre  $TiO_2$  e MgO foram baixas (7% e 2%, respectivamente) se comparadas à da  $Al_2O_3$  (21%), as diferenças observadas na performance catalítica não foram atribuídas somente ao efeito do suporte, mas também ao número de átomos de Ru expostos.

Em um trabalho mais recente, MARIÑO et al. (2004), usando o catalisador Ni-Cu-K/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , estudaram a influência de efeitos difusionais, tempo de residência e razão molar  $H_2O$ /EtOH na conversão do etanol e distribuição dos produtos de reação, além de propor um mecanismo que indicasse o papel de cada metal (Cu e Ni). A partir dos resultados obtidos, eles verificaram que a resistência à transferência de massa foi significativa, uma vez que a conversão do etanol aumentou com o fluxo molar dos reagentes. As variações das variáveis testadas foram: razão molar  $H_2O$ /EtOH de alimentação, 0-9 e tempo de residência, 1-2 g min./mL.

Para verificar a função de cada metal, MARÍÑO et al. (2004) realizaram experimentos com os catalisadores monometálicos e observaram que, quando usado um catalisador de Cu, eram obtidas altas conversões e rendimentos para os produtos, sendo hidrogênio e acetaldeído os principais, e sem haver formação de CO e CH<sub>4</sub>. Já para catalisadores à base de Ni, baixa conversão e rendimento foram obtidos, além do catalisador sofrer desativação catalítica pelo depósito de carbono na superfície do catalisador. A habilidade do catalisador em quebrar as ligações C-C também foi testada, determinando que esta aumenta com o aumento do tempo de residência e a diminuição da resistência à transferência de massa. Além disso, o aumento da razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH provocou um aumento nos rendimentos para a produção de hidrogênio e acetaldeído, ao passo que reduziu o rendimento para os produtos do C1 (CO e CH<sub>4</sub>).

### **2.3.3-Oxidação parcial indireta**

Com respeito à oxidação parcial indireta do etanol, poucos trabalhos foram realizados. Em um desses trabalhos, KLOUZ et al. (2002) estudaram a reforma do etanol na presença do oxigênio sobre catalisadores Ni-Cu. O efeito da temperatura de reação e razões molares de alimentação H<sub>2</sub>O/EtOH e O<sub>2</sub>/EtOH foram estudados sob condições de diluição, utilizando He como diluente (94%He), com o objetivo de maximizar a produção de hidrogênio e a razão molar CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> no produto gasoso.

O catalisador estudado por KLOUZ et al. (2002) foi o Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>, preparado por impregnação úmida do suporte sílica com área superficial BET de 200 m<sup>2</sup>/g e calcinado a 400°C por 15 horas. O conteúdo metálico do catalisador preparado era 18,4% (16,7% de Ni e 1,67% de Cu). Antes do teste catalítico, o catalisador foi reduzido sob um fluxo de 30 mL/min. de hidrogênio puro a 650°C durante 8 horas.

Para verificar a influência da temperatura na conversão do etanol e seletividade, a reforma do etanol foi realizada numa faixa de temperatura de 300 a 600°C, com uma razão molar de alimentação H<sub>2</sub>O/EtOH igual a 3,7 para garantir um excesso de vapor no reformador. Em toda temperatura analisada, verificou-se completa conversão do etanol alimentado e uma conversão crescente da água adicionada, conforme Figura 2.10 abaixo.

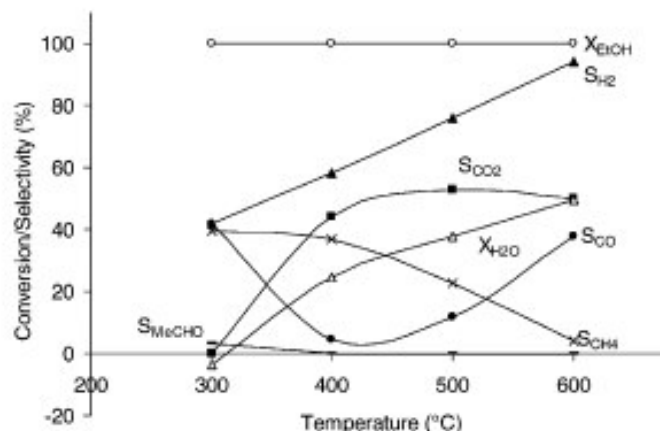


**Figura 2.10** – Conversão de etanol e água e seletividade versus temperatura ( $H_2O/EtOH=3,7$ ,  $O_2/EtOH=0$  e  $t_c=0,9$  min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).

Pode-se observar que, exceto a 300°C, onde acetaldeído foi produzido a partir da oxidação do etanol, metano foi o único sub-produto. Além disso, verifica-se que neste caso há formação de  $H_2O$ , pois  $X_{H_2O}$  é negativa como pode ser visto na Figura 2.10. Eles observaram ainda que as seletividades para  $H_2$  e  $CO$  aumentaram com a temperatura enquanto a seletividade para  $CH_4$  diminuiu. A partir dos resultados observados eles concluíram que a melhor seletividade para hidrogênio foi obtida a 600°C, enquanto a maior razão  $CO_2/CO$  foi obtida a aproximadamente 400°C.

Como os autores verificaram que a temperatura ótima para a produção de hidrogênio era 600°C, o efeito da razão molar de alimentação  $H_2O/EtOH$  na reforma foi analisado, nesta temperatura de reação, e os resultados apresentados na Figura 2.11.

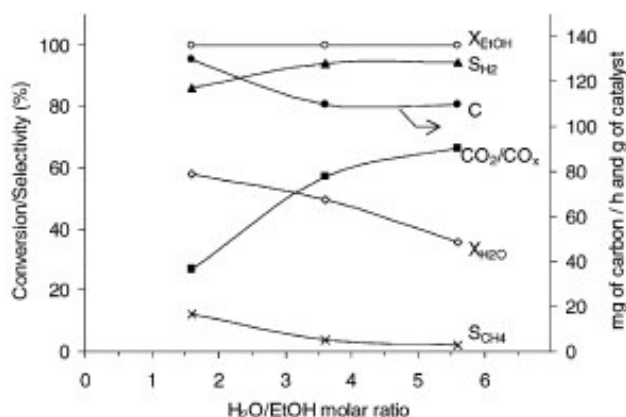


**Figura 2.11** – Conversão de etanol e água, seletividade para hidrogênio e metano, razão  $CO_2/CO_x$  e deposição de carbono versus razão molar  $H_2O/EtOH$  ( $T=600^\circ C$ ,  $O_2/EtOH=0$  e  $t_c=0,9$  min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).

Pode-se verificar que, independente da quantidade de água inicialmente introduzida, etanol foi completamente convertido e nenhum produto de oxidação parcial (aldeído, ácido) foi detectado. Com o aumento da quantidade de água adicionada, a seletividade para metano e a deposição de carbono sobre o catalisador sofreram ligeira queda enquanto a seletividade para hidrogênio aumentou. O efeito mais significativo do aumento da quantidade de água no reformador foi o aumento da razão molar  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  (isto é, a diminuição da produção de CO), como esperado a partir do deslocamento do equilíbrio da reação *shift*.

A partir dos resultados apresentados, a reforma a vapor do etanol foi realizada, na presença do oxigênio, com o objetivo de reduzir a seletividade para o monóxido de carbono. Os efeitos da adição do oxigênio para uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  fixa são apresentados na Figura 2.12. Observa-se uma queda na conversão de água pela presença do oxigênio, tornando-a negativa para razões  $\text{O}_2/\text{EtOH}$  maiores que 1, provavelmente devido à produção de água pela oxidação do hidrogênio. Observa-se também que a adição de pequenas quantidades de oxigênio na alimentação (menores que 0,8) mantém a seletividade para hidrogênio próxima a 100% e uma reduzida deposição de carbono na superfície do catalisador.

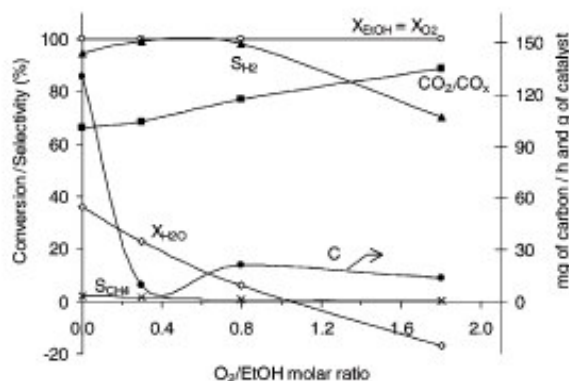


**Figura 2.12** – Conversão de etanol e água, seletividades para hidrogênio e metano, razão  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  e deposição de carbono versus razão molar  $\text{O}_2/\text{EtOH}$  ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=5,6$  e  $t_c=0,9$  min. Kg/mol) (KLOUZ et al. (2002)).

Além disso, KLOUZ et al. (2002) verificaram que a adição de oxigênio compensou o efeito negativo sobre a razão molar  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  causado pela redução da quantidade de água adicionada ao sistema, contudo mantendo-se uma alta seletividade para  $\text{H}_2$  e pequena formação de carbono no catalisador. Assim, a adição de pequenas quantidades de oxigênio garantiram resultados satisfatórios com a redução da quantidade de água e conseqüente redução da capacidade do tanque, mantendo a produção de hidrogênio em um nível aceitável e limitando a desativação catalítica.

Com o objetivo de reduzir o volume do reformador, a quantidade de catalisador deve ser minimizada, o que pode ser obtido pela redução do tempo de contato. A influência do tempo de contato na atividade catalítica e nas seletividades são apresentadas nas Figuras 2.13 e 2.14, respectivamente.

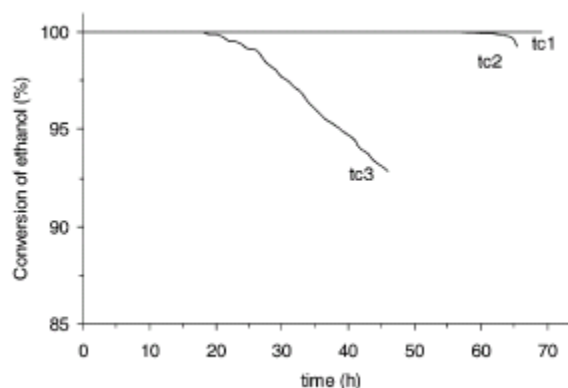


**Figura 2.13** – Influência do tempo de contato na conversão do etanol ( $t_{c1}=1,33$ ,  $t_{c2}=0,65$  e  $t_{c3}=0,41$  min Kg/mol) ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=1,55$  e  $\text{O}_2/\text{EtOH}=0,5$ ) (KLOUZ et al. (2002)).

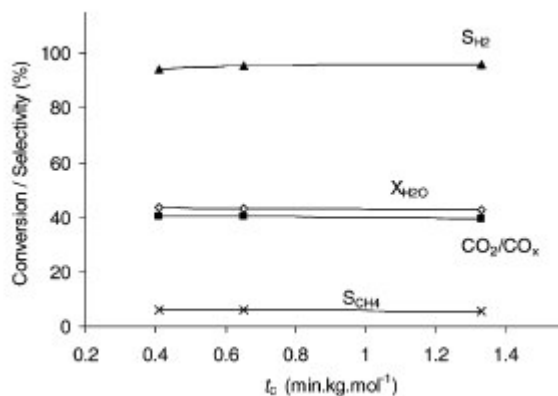


**Figura 2.14** – Influência do tempo de contato na conversão da água, seletividades para hidrogênio e metano e razão  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=1,55$  e  $\text{O}_2/\text{EtOH}=0,5$ ) (KLOUZ et al. (2002)).

O efeito da adição de oxigênio na alimentação dos reagentes para a reforma do etanol sobre catalisadores  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi examinado por COMAS et al. (2003) e o resultado está apresentado na Figura 2.15. A presença do oxigênio provocou a redução dos depósitos de carbono, enquanto os rendimentos a CO e  $\text{CO}_2$  aumentaram ligeiramente. Os rendimentos a  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  permaneceram constantes para uma razão  $\text{O}_2/\text{EtOH}$  de 0 a 0,6, sendo que de 0,6 para 1, o rendimento para  $\text{H}_2$  sofreu um ligeiro aumento, enquanto o rendimento para  $\text{CH}_4$ , uma redução.

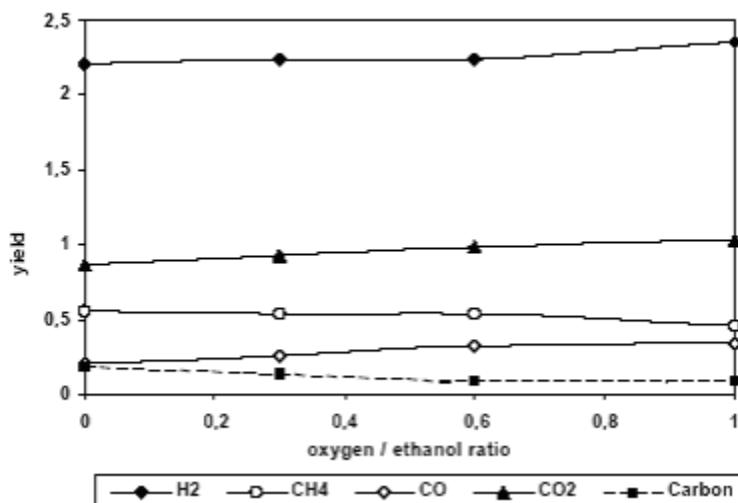


**Figura 2.15** – Efeito do oxigênio na reforma do etanol, na temperatura de 773 K, razão H<sub>2</sub>O/EtOH de 3,3 e tempo de residência igual a 1 mg min/mL (COMAS et al. (2003)).

## 2.4- Caracterização de catalisadores

### 2.4.1- Redução à temperatura programada (RTP)

A redução à temperatura programada vem sendo usada para estudar a influência do suporte, do pré-tratamento e da adição de metais sobre a redutibilidade da superfície do catalisador. A RTP tem seu fundamento na medida do consumo de hidrogênio (ou agente redutor) associado com a redução das espécies óxidas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

Numa redução à temperatura programada, espécies óxidas são reduzidas conforme a equação:



BRAVO; ASSAF (1999), através da RTP do catalisador 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verificaram 2 regiões de aparecimento de picos, um em torno de 600°C, correspondente ao NiO sem interação com o suporte e outro em torno de 800°C, que corresponde ao NiO com forte interação com a alumina, indicando a presença do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Uma possível explicação dada pelos autores para as duas regiões é que no processo de impregnação seca a alumina é colocada em contato com a solução aquosa de nitrato de níquel que tem caráter ácido. Pode então ocorrer um ataque à superfície com a criação de “defeitos” na rede cristalina promovendo a entrada de íons Ni<sup>2+</sup> nessa rede, favorecendo a formação de espécies do tipo aluminato de níquel na superfície, com os íons Ni<sup>2+</sup> ocupando vacâncias deixadas pelo

alumínio, retirados durante o ataque ácido. Em menor extensão, durante as etapas de calcinação e redução pode também haver difusão do íon  $\text{Ni}^{2+}$  para o interior da estrutura do suporte, formando-se aluminato de níquel cristalino, mais estável.

Catalisadores  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparados por impregnação seca e calcinação a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas sob fluxo de ar e caracterizados por redução a temperatura programada por NORONHA et al. (1999). Conforme observado por eles, a redução apresenta um pico em torno de  $310^\circ\text{C}$  atribuído à decomposição de nitratos residuais provenientes do sal precursor metálico e outros em torno de  $720$  e  $830^\circ\text{C}$ . O segundo pico refere-se à redução de espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  superficiais altamente dispersas, mais favorecido em catalisadores com maiores teores de níquel. Já o terceiro pico foi atribuído à redução do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  formado pela difusão dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  nos poros do suporte.

Em sua tese de mestrado, HORI (1990) caracterizou, através de RTP, catalisadores de Ni suportados em aerosil 200 com teor metálico igual a 10% e os resultados são apresentados na Figura 2.16. Observa-se que a elevação da temperatura de calcinação de 673 para 873 K não provocou grandes modificações nos perfis de redução, pois a faixa em que a redução ocorreu foi a mesma e as temperaturas correspondentes aos máximos dos picos foram bastante próximas.

**Figura 2.16** – Perfis de RTP dos catalisadores de Ni suportados em Aerosil 200 (a)  $T_{\text{calc}} = 673$  K, (b)  $T_{\text{calc}} = 873$  K e (c)  $T_{\text{calc}} = 1093$  K (HORI (1990)).

Entretanto, para a temperatura de calcinação de 1093 K, pode-se notar grandes modificações no perfil de RTP, com uma maior dificuldade de redução indicada por um alargamento da faixa de temperatura de redução e o aumento das temperaturas máximas dos picos, provavelmente devido a uma maior interação com o suporte, explicada por uma maior temperatura de calcinação.

CHARY et al. (2004) prepararam catalisadores de níquel suportados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com área superficial de  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ , calcinado sob fluxo de ar a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas, contendo de 2 a 15% do metal. As amostras resultantes foram também calcinadas em ar a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas e a amostra contendo 10% do metal apresentou uma área superficial de  $40,8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Estes catalisadores foram caracterizados por RTP e o resultado apresentado na Figura 2.17. O catalisador  $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou picos de redução entre  $400$  e  $450^\circ\text{C}$ , que foram atribuídos à redução do  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$ . Entretanto, através de resultados de XPS, CHARY et al. (2004) observaram picos correspondentes ao  $\text{NiO}$  e  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  que não foram observados por RTP, uma vez que esta é uma técnica que analisa toda a amostra catalítica, enquanto o XPS é uma técnica de superfície.

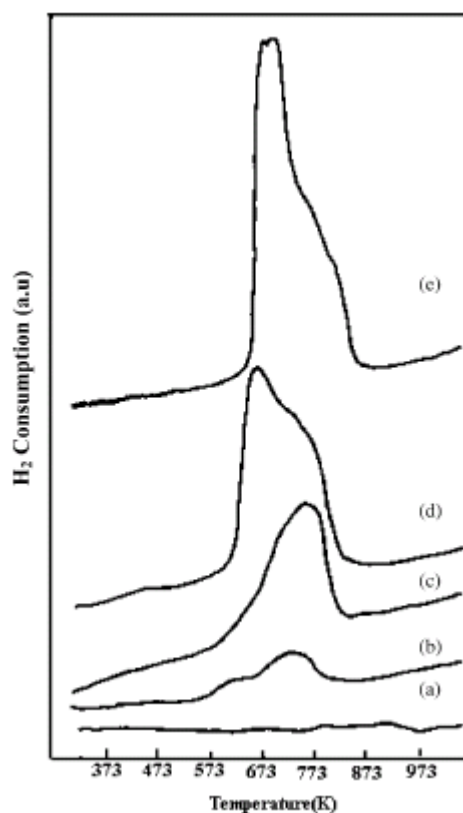


**Figura 2.17** – RTP para (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro, (b) 2% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) 6% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (d) 10% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (e) 15% $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CHARY et al. (2004)).

A quantidade de hidrogênio consumida durante a RTP para a redução de Ni excedeu o valor teórico devido ao *spillover* de  $H_2$  do metal para o suporte. Esse *spillover* é considerável no caso de 2 e 6% de Ni, mas diminui com o aumento da carga do metal. Além disso, o deslocamento da temperatura, com o aumento da carga de níquel, se deve à existência da forte interação metal-suporte (SMSI).

Os resultados de RTP dos catalisadores testados por MOITINHO et al. (2001) são apresentados nas Figuras 2.18 e 2.19. Comparando o perfil de redução da mistura física  $NiO + ZrO_2$ , apresentado na Figura 2.19, com o perfil de redução do catalisador 5%Ni/ $ZrO_2$ , concluiu-se que a fase do Ni interagiu ligeiramente com o suporte, já que existe uma maior dificuldade de redução do níquel neste catalisador.

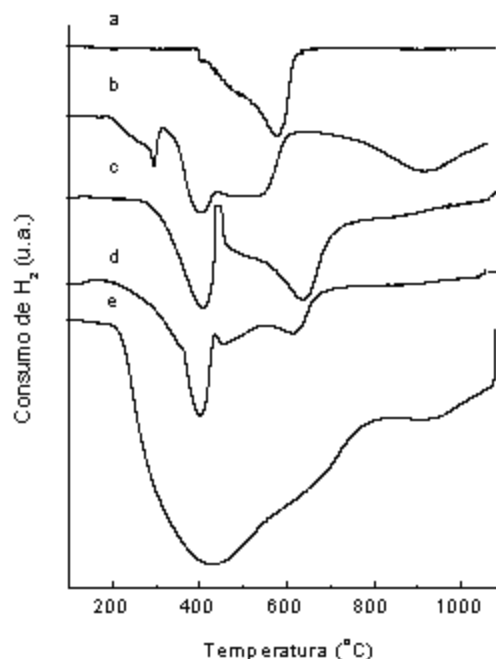


**Figura 2.18** – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores (a) 5%Ni/ $ZrO_2$ , (b) 5%Ni/ $CeO_2$ , (c) 5%Ni/ $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , (d) 10%Ni/ $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  e (e) 1,5%Ni/ $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  (MOITINHO et al. (2001)).

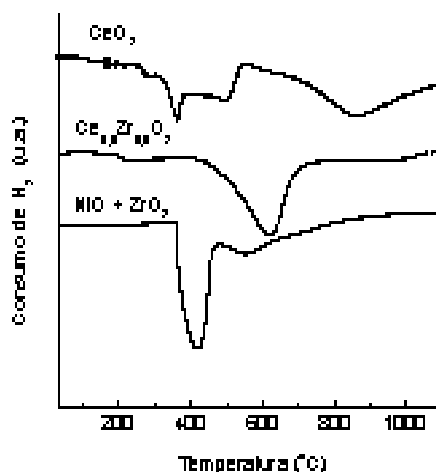


**Figura 2.19** – Perfis de redução à temperatura programada dos suportes e da mistura física NiO+ZrO<sub>2</sub> (MOITINHO et al. (2001)).

O catalisador 5%Ni/CeO<sub>2</sub> apresentou quatro vales de redução, e pelo consumo de hidrogênio observado verificou-se que parte deste perfil era referente à redução parcial do CeO<sub>2</sub>. Na Figura 2.19, verificou-se que o perfil de RTP do óxido de cério apresentou vales de redução situados em torno de 400°C e um largo pico a 830°C, permitindo concluir que no perfil do catalisador os picos a temperaturas mais baixas podem estar relacionados com a redução tanto do Ni como do suporte. Entretanto, o pico de redução à temperatura mais elevada foi atribuído somente à redução do óxido.

Para o catalisador 5%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, apenas dois picos de redução (400 e 620°C) foram observados, sendo o primeiro atribuído à redução do NiO e o último à redução do suporte. Esta conclusão foi ainda confirmada para os catalisadores 10% e 1,5%Ni/CeZrO<sub>2</sub>. Para o primeiro, foi observada uma diminuição do pico a 600°C, relativa à menor quantidade do suporte, enquanto o segundo apresentou um vale extremamente largo de redução, devido à grande quantidade de suporte. Outra observação feita pelos autores foi a existência de uma promoção mútua na redução das fases existentes, uma vez que o Ni promoveu a redução do suporte e vice-versa, principalmente no que diz respeito à presença de cério.

MAROCHIO; MACHADO (1999) caracterizaram os catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da redução à temperatura programada, verificando a interação metal-suporte nas amostras. Observou-se que diferentes métodos de preparação afetaram os perfis de redução dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 2.20. O catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado por impregnação do suporte apresentou dois picos de redução bem distintos, um a aproximadamente 210°C e outro a 270°C, já o catalisador preparado por troca iônica exibiu

um pequeno pico adjacente ao pico principal. Uma comparação desses perfis indicou redução mais lenta do catalisador preparado por impregnação, evidenciando uma maior dificuldade na redução provavelmente devido a uma interação entre o CuO e o suporte.

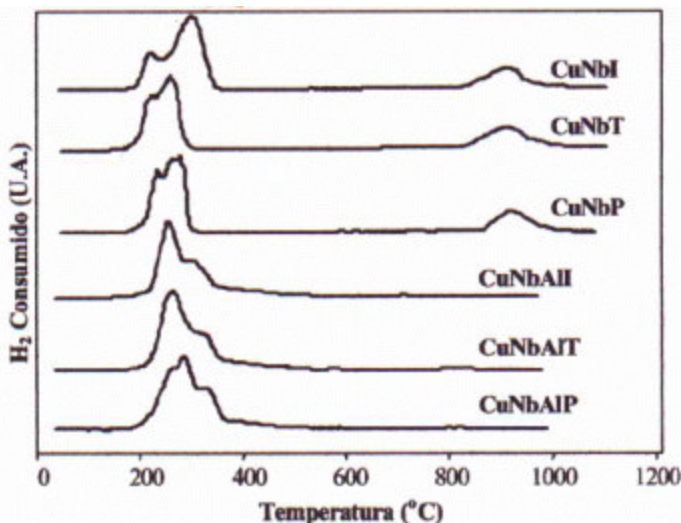


**Figura 2.20** – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por impregnação (I), troca iônica (T) e precipitação (P) (MAROCHIO; MACHADO (1999)).

Através de cálculos do grau de redução de cada catalisador, os autores observaram que as amostras preparadas por troca iônica não alcançaram redução total do óxido de cobre, permitindo prever a presença de espécies Cu<sup>2+</sup> e/ou Cu<sup>1+</sup> na superfície do catalisador, além de uma provável interação metal-suporte mais acentuada, promovida pelo método de preparação, uma vez que os catalisadores preparados por impregnação apresentaram 100% de redução.

Em outro trabalho, MACHADO et al. (1999) prepararam catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com teores de cobre variando entre 1,8 e 15%, por precipitação, e calcinados a 400°C por 5 horas. Nestes catalisadores eles observaram que o cobre tinha maior dificuldade de redução que o óxido não-suportado. A redução do cobre suportado ocorreu em uma única etapa na amostra preparada por precipitação (em torno de 270°C). Somente o catalisador com menor teor de cobre (1,8% de Cu) não obteve 100% de redução, concluindo que a interação está mais exposta que nas demais amostras. Outra observação feita por MACHADO et al. (1999) é que em catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sempre ocorre redução parcial do cobre, evidenciando a influência da interação metal-suporte no comportamento do cobre frente a redução.

PAPAVASILIOU et al. (2004) caracterizaram, através de RTP de CO, os catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub>, com diferentes teores de cobre, preparados por co-precipitação e os

resultados são apresentados na Figura 2.21, podendo-se verificar que a presença do Ce promoveu a redução do CuO disperso na superfície do catalisador, confirmado pela redução numa temperatura menor que o CuO mássico (em torno de 250°C). Os perfis de RTP foram divididos em duas áreas: um ombro a uma menor temperatura, entre 70 e 200°C, que foi atribuído a espécies de cobre fortemente interagidas com o Ce, e um pico a uma temperatura maior, entre 240 e 270°C, que representou a redução de partículas maiores de CuO, menos associadas com o Ce.

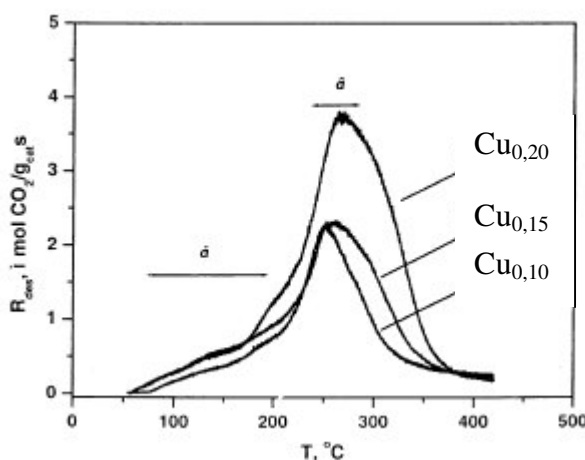


**Figura 2.21** – RTP de CO para os catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> preparados por co-precipitação (PAPAVASILIOU et al. (2004)).

A técnica de redução à temperatura programada foi empregada por MARIÑO et al. (1998) para obter informações da redutibilidade do catalisador Cu-Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da identificação da temperatura dos picos característicos das diferentes espécies presentes. Uma comparação feita entre os perfis de RTP para amostras com variados teores de cobre indicou que catalisadores com baixa carga do metal (1% do metal) apresentaram uma forte interação cobre-suporte, permitindo concluir que o pico obtido em torno de 400°C corresponde à redução do CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Além disso, uma carga de metal superior a 4% garantiu a presença da fase CuO, que tem pico de redução característico em torno de 220°C.

Estudando a influência da temperatura de calcinação, MARIÑO et al. (1998) observaram que amostras calcinadas a 800°C não apresentaram pico de redução a baixa temperatura, pico este característico da redução do CuO, conforme Figura 2.22. O único pico de redução observado por eles era a 400°C, característico da redução do CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que normalmente apareceu em todos os catalisadores calcinados em temperaturas superiores a 700°C. Além disso, a adição de Ni em catalisadores de Cu resultou em um pico de redução do

CuO bem definido, pois a presença do Ni acentuou a segregação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície do catalisador, devido à preferência dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em ocupar os sítios octaédricos do suporte, enquanto os íons  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam uma tendência em se concentrar na camada superficial e ocupar os sítios tetraédricos.

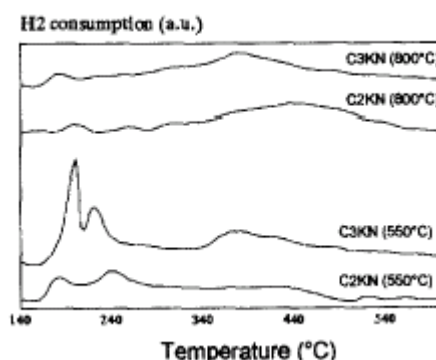


**Figura 2.22** – Efeito da temperatura de calcinação nos perfis de RTP de catalisadores Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (MARINHO et al. (1998)).

LEE et al. (2004) prepararam catalisadores 10%Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  por impregnação seca do suporte e posterior calcinação por 16 horas a 800°C, para investigar o efeito da adição do Cu ao catalisador monometálico. Através de técnicas de caracterização como RTP e DRX eles tentaram verificar a formação da liga Ni-Cu uma vez que se sabe que a adição do cobre pode modificar a estrutura do níquel pela formação da liga. O perfil de RTP para o catalisador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentado na Figura 2.23, identificou um pico de redução a 870°C, que segundo JOO; JUNG (2002) apud LEE et al. (2004) é característico da redução do NiO com forte interação com o suporte. Novos picos foram observados apenas com a adição de quantidades de cobre superior a 3%. O pico a 350-500°C foi atribuído à redução do NiO, os picos abaixo de 350°C foram atribuídos à redução dos óxidos de cobre, sendo que a 305°C ocorreu a redução do  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . O surgimento de dois ou três picos para a redução dos óxidos de cobre indicou a presença de diferentes tipos de óxidos do metal.

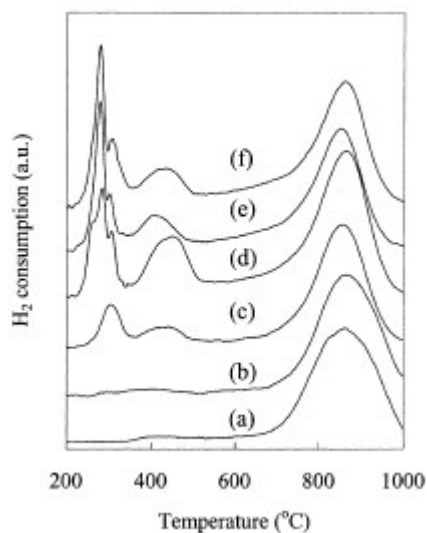


**Figura 2.23** – RTP com 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  (60 mL/min) para as amostras óxidas preparadas: (a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Cu}(1)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Cu}(3)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Cu}(5)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (e)  $\text{Cu}(7,5)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (f)  $\text{Cu}(10)\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LEE et al. (2004)).

CHOI; LEE (2001) investigaram o efeito da adição de um segundo metal (Cu, Au, Ag) ao catalisador 10%Ni/SiO<sub>2</sub>. O perfil de redução do catalisador monometálico apresentou dois picos entre 327 e 627°C, conforme observado na Figura 2.24. O pico entre 327 e 427°C representa a redução do NiO suportado numa sílica de alta área, conforme descrito por PARK et al. (1998) apud CHOI; LEE (2001) e o pico observado em temperatura elevada foi atribuído à redução do hidrosilicato de níquel (NiSiO<sub>3</sub>), sugerindo uma interação forte metal-suporte conforme VAN DE LOOSDRECHT et al (1997).

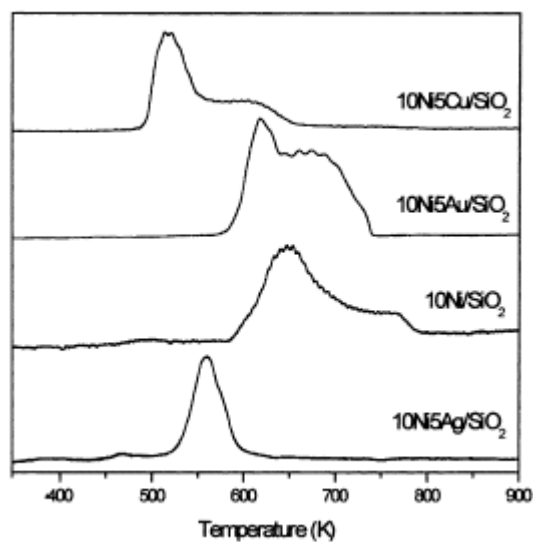


**Figura 2.24** – RTP dos catalisadores calcinados a 723 K por 5 horas sob fluxo de ar (CHOI; LEE (2001)).

Dois picos de redução também foram observados no caso do catalisador 10%Ni-5%Cu/SiO<sub>2</sub>, o primeiro, a aproximadamente 240°C representa, segundo ERTL et al. (1997) apud CHOI; LEE (2001) a redução do CuO, enquanto o pico a 330°C corresponde à redução do NiO. O fato de que o Ni se reduz numa menor temperatura no catalisador bimetalico pode ser explicado pelo fato de que a adição de cobre provoca *spillover* de hidrogênio, que acelera consideravelmente a nucleação do Ni, nessas condições de redução, melhorando a redutibilidade deste. Tentando verificar essa afirmativa, CHOI; LEE (2001) investigaram o efeito da carga de cobre no catalisador Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> e o resultado é apresentado na Figura 2.25. Através desses resultados, pode-se observar que a dispersão do níquel metálico, medida por quimissorção de hidrogênio, aumentou com o aumento da carga de cobre, sugerindo que este metal tem efeito diluente.

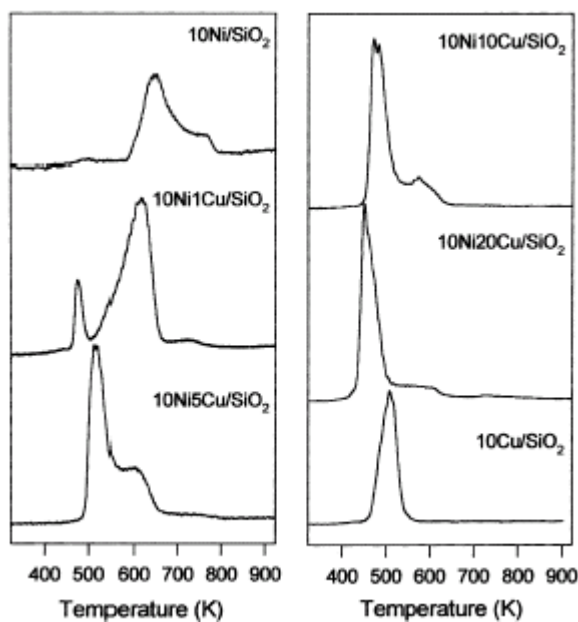


**Figura 2.25** – RTP dos catalisadores Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> como uma função da carga de cobre (CHOI; LEE (2001)).

#### 2.4.2-Dessorção de H<sub>2</sub> à temperatura programada (TPD-H<sub>2</sub>)

As reações catalíticas ocorrem sobre os sítios ativos da superfície de um catalisador que permitem que estas transcorram por um mecanismo alternativo, diferente da reação não catalisada, freqüentemente com uma energia de ativação menor e/ou com um maior fato pré-

exponencial. Esses sítios podem consistir de uma grande variedade de espécies, como superfícies metálicas, óxidos, sítios ácidos ou básicos, etc. Então, para uma melhor compreensão dos catalisadores e para poder conhecer em detalhes os caminhos da reação, a quantidade e a natureza dos sítios, é essencial dispor de técnicas que permitam sua detecção e determinação.

A dessorção do hidrogênio é então usada para avaliar tanto a quantidade de sítios ativos do catalisador quanto sua força. Uma vez adsorvida a molécula do gás, em condições que garantam a formação da monocamada, o reator que contém a amostra é aquecido, em um modo programado, para o gás ser dessorvido, em uma relação funcional temperatura-dessorção.

Para caracterizar os catalisadores de Ni e investigar a heterogeneidade superficial, experimentos de dessorção de hidrogênio à temperatura programada foram feitos por SMEDS et al. (1996) em catalisadores contendo 17 e 10% de Ni suportado em duas aluminas, com área superficial 104 e 145 m<sup>2</sup>/g, respectivamente sob duas condições distintas de redução. O catalisador contendo 17% do metal foi reduzido a 230°C ou 500°C, enquanto o catalisador com 10% de Ni foi reduzido apenas a 500°C e os resultados estão apresentados na Figura 2.26. Todas as três curvas apresentaram um pico em baixa temperatura (em torno de 327°C). As amostras ativadas a 500°C, além desse pico em baixa temperatura, também apresentaram um pico na temperatura superior a 327°C (máximo a 427-527°C) que pode não ser originário de hidrogênio adsorvido, mas da decomposição de algum composto Ni-alumina contendo hidrogênio (possivelmente Ni-hidroxialuminato) formado durante tratamento a alta temperatura. Uma explicação mais provável é que o *spillover* de hidrogênio que ocorre apenas durante tratamento em alta temperatura, dessorve em temperatura relativamente alta.

Além disso, eles observaram que hidrogênio dessorveu em altas temperaturas (quimissorção muito forte, acima de 327°C) em catalisadores de Ni suportado quando o catalisador foi exposto a hidrogênio durante o resfriamento da temperatura de redução para a temperatura de adsorção. Quando Ni é mantido em gás inerte durante o resfriamento, apenas a dessorção em baixa temperatura é observada.

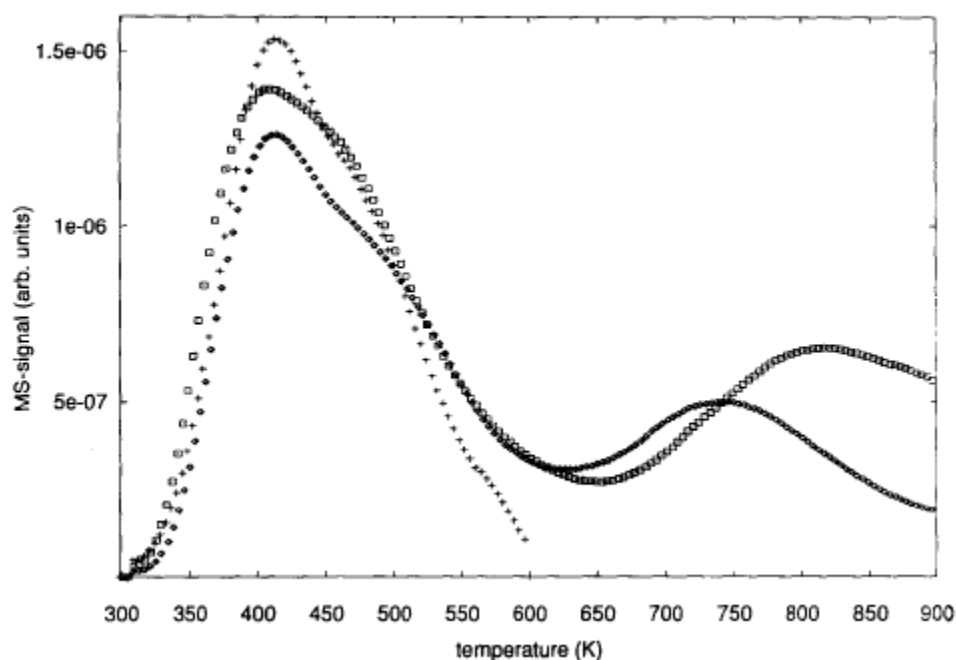


**Figura 2.26** – Perfis de TPD de 0,1 g do catalisador ( ) 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 500°C, (+) 17%Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 230°C e (◇) 17%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-tratado a 500°C (SMEDS et al. (1996)).

Através da quimissorção e dessorção de H<sub>2</sub> à temperatura programada, o valor da dispersão das partículas de níquel foi determinado por CHOI; LEE (2001) e está apresentado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Dispersão das partículas de níquel como função do método de preparação e carga de cobre (CHOI; LEE (2001)).

| Catalisador                  | Dispersão (%) | Preparação     |
|------------------------------|---------------|----------------|
| 10%Ni/SiO <sub>2</sub>       | 13,20         | Impregnação    |
| 10%Ni-1%Cu/SiO <sub>2</sub>  | 15,05         | Co-impregnação |
| 10%Ni-5%Cu/SiO <sub>2</sub>  | 16,51         | Co-impregnação |
| 10%Ni-10%Cu/SiO <sub>2</sub> | 16,84         | Co-impregnação |
| 10%Ni-20%Cu/SiO <sub>2</sub> | 17,10         | Co-impregnação |

Através dos dados apresentados na tabela acima, pode-se verificar que tanto o método de preparação quanto a carga do cobre exerceram influência no valor da dispersão das partículas do níquel, sendo este valor elevado com o aumento da carga do cobre, indicando que este exerce efeito diluente na dispersão do Ni.

Segundo BOUDJAHM et al. (2003), catalisadores de níquel suportados, reduzidos com hidrogênio, fornecem perfil de dessorção de  $H_2$  apresentando dois ou mais picos de temperatura como resultado da existência de vários sítios ativos. Para comprovar essas observações, eles estudaram catalisadores de Ni suportados em  $SiO_2$ , calcinada em ar a  $500^\circ C$ , e com diferentes áreas superficiais (15 e  $255\text{ m}^2/g$ ), além de variações na carga do metal sendo os catalisadores calcinados também sob fluxo de ar a  $300^\circ C$  por 2 horas. As amostras foram tratadas com fluxo de hidrogênio a  $350^\circ C$  antes da quimissorção do gás, sendo a quantidade de hidrogênio adsorvida maior no catalisador com mais alta área superficial. Através dos perfis de TPD apresentados na Figura 2.27, pode-se notar que a dessorção de  $H_2$  ocorreu em dois valores de temperatura, menor que  $400^\circ C$  (I) e maior que  $550^\circ C$  (II). O primeiro pico foi atribuído ao hidrogênio ligado aos sítios ativos de níquel e o segundo ao hidrogênio mais unido à superfície do catalisador, provavelmente ligado ao suporte ou à interface da ligação níquel-suporte, devido ao *spillover* de  $H_2$ .

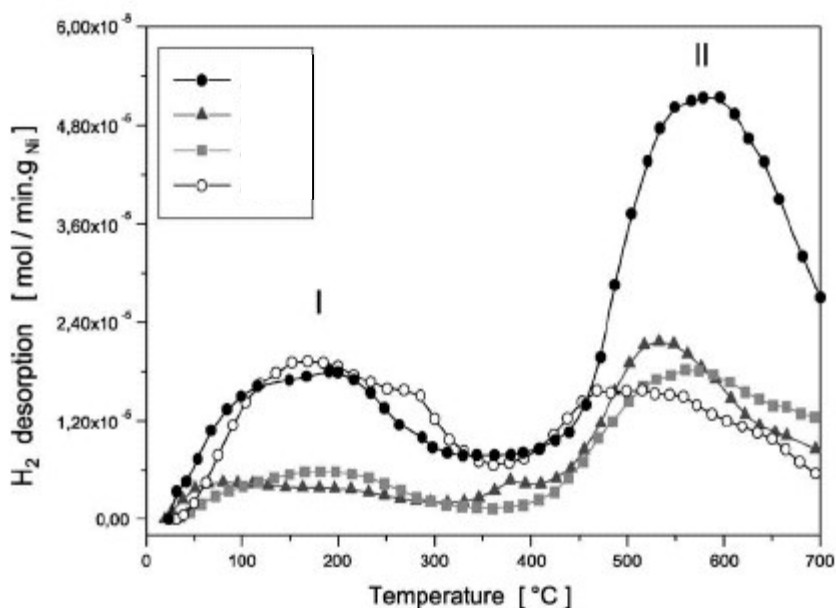


**Figura 2.27** – TPD de  $H_2$  para catalisadores Ni/ $SiO_2$ . (●) 1,1%Ni/ $SiO_2$  ( $15\text{ m}^2/g$ ), (▲) 4,3%Ni/ $SiO_2$  ( $15\text{ m}^2/g$ ), (■) 4,5%Ni/ $SiO_2$  ( $15\text{ m}^2/g$ ) e (○) 4,5%Ni/ $SiO_2$  ( $255\text{ m}^2/g$ ) (BOUDJAHM et al. (2003)).

Com esses resultados, os autores concluíram que a dessorção representada no pico II foi devida ao *spillover* de hidrogênio e que a natureza do suporte exerceu papel importante no estoque de hidrogênio, além de verificar a presença de sítios ativos envolvendo o níquel ou níquel com interação com o suporte.

Para obter informações sobre diferenças estruturais de superfície entre os vários catalisadores de Ni suportados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , CHARY et al. (2004) realizaram a dessorção de hidrogênio à temperatura programada e os resultados são mostrados na Figura 2.28.

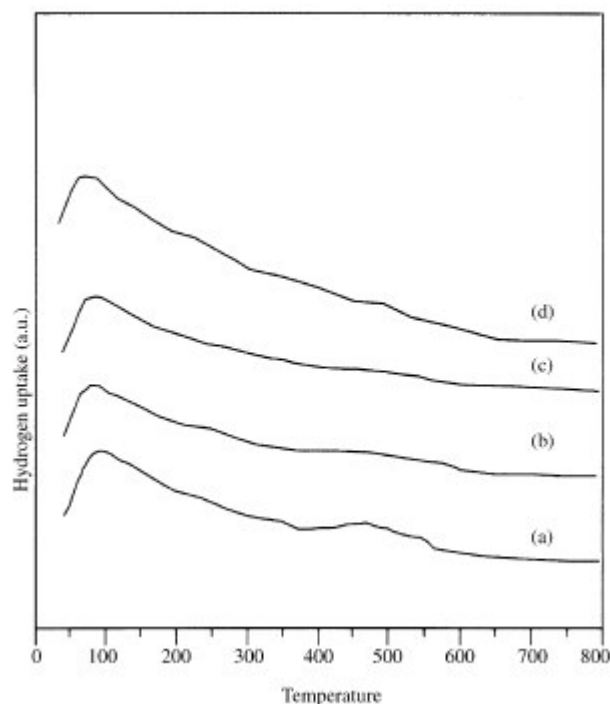


**Figura 2.28** – TPD para (a) 2%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (b) 6%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) 10%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e (d) 15%Ni/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CHARY et al. (2004)).

O pico localizado na região de baixa temperatura (abaixo de 350°C) foi associado com diferentes estados de adsorção de hidrogênio (presumidamente relacionado a diferentes morfologias e tamanho de partículas de Ni). Entretanto, o spillover de hidrogênio é mais fácil de ocorrer com picos de TPD abaixo de 400°C, porém, o aparecimento de picos em temperaturas elevadas normalmente é associado ao *spillover* de  $\text{H}_2$  que acontece em regiões de alta temperatura durante a dessorção.

#### 2.4.3-Difração de raios-X (DRX)

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios-X) pelos materiais, em particular os catalisadores, podem informar sobre as estruturas superficiais ou do *bulk* e tamanho de partículas. Os raios-X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos, logo são

apropriados para investigar sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons, resultando numa emissão contínua de raios-X. Neste processo, cada elétron que colide com um átomo do alvo é desacelerado e um fóton de energia na região dos raios-X é produzido. Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro.

JINXIANG et al. (1991) comprovaram a existência de uma interação forte entre o metal e o suporte através de análises de DRX. Para o catalisador 9%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400°C, verificou-se que apenas uma pequena quantidade do componente metálico ativo formou a fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com a alumina e a maior parte desse componente permaneceu na forma NiO. Entretanto, quando a amostra analisada foi calcinada a 900°C, a principal fase observada foi o oxialuminato de níquel, demonstrando que a maior parte do componente metálico, o NiO, interagiu fortemente com o suporte. Já com o catalisador 12,5%NiO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se observou o mesmo resultado obtido com o suportado alumina, uma vez que a amostra calcinada a 450°C revelou a presença da fase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, novo composto formado entre o NiO e o suporte. Em adição, quando a amostra foi calcinada a 900°C observou-se que a quantidade desta fase aumentou, indicando uma formação mais completa com uma maior temperatura de calcinação.

KIM et al (2000) compararam catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados pelo método sol-gel, com teores de Ni de 10 a 25%, calcinados sob fluxo de He a 300°C e oxigênio a 500°C, com o catalisador 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por impregnação seca, através de análises de DRX. Nos catalisadores preparados pelo método sol-gel, partículas de Ni metálico não foram detectadas, enquanto os catalisadores preparados por impregnação apresentaram a fase do níquel metálico bem desenvolvida, indicada nos ângulos  $2\theta = 52$  e  $77^\circ$ . Apenas o catalisador com a mais alta carga do metal (25% em peso de Ni) permitiu detecção do Ni metálico por DRX, conforme mostrado na Figura 2.29. A partir deste resultado, KIM et al. (2000) concluíram que grande parte do Ni ou formou pequenos grupos de Ni que não foram detectados por DRX ou foi coberto pela alumina.

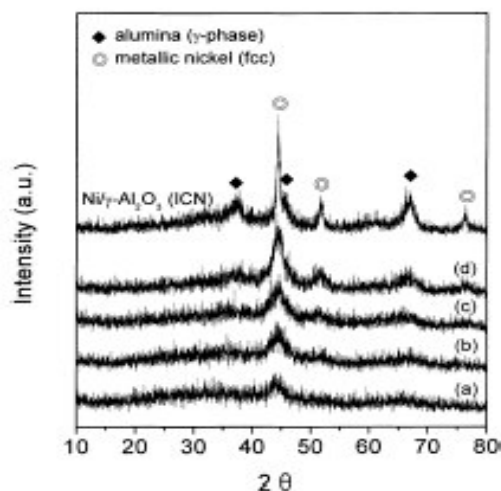


**Figura 2.29** – DRX dos catalisadores preparados pelo método sol-gel comparados ao catalisador impregnado ICN: (a) 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d) 25%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KIM et al. (2000)).

BOUDJAHM et al. (2003) realizaram análises de DRX de catalisadores de Ni suportado em sílica de diferentes áreas superficiais. O difratograma registrou um pico principal em  $2\theta = 44,5^\circ$ , característico da fase níquel metálico de estrutura cúbica de face centrada. O tamanho da partícula, estimada usando a equação de Debye-Sherrer foi de aproximadamente 5,7 nm com uma dispersão de níquel de 1,4%. Isto provavelmente é explicado pelo fato que, para um alto conteúdo de níquel, parte do precursor não interage diretamente ou interage menos diretamente com o suporte e provavelmente migrará mais facilmente, resultando numa cobertura de partículas de maior tamanho médio durante a redução.

As análises de DRX foram feitas por MARINHO et al. (1998) para identificar as diferentes fases presentes nos catalisadores Cu-Ni-K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> testados, além de determinar suas cristalinidades. Através dos difratogramas, os autores observaram que para cargas de cobre acima de 4,7% não foi detectado nenhum pico correspondente ao CuO, entretanto, a existência do CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não pôde ser detectada. Além disso, nas amostras com carga de Cu iguais 4,7 e 7,4%, a presença de reflexões características ao CuO ( $2\theta = 35,5^\circ$ ) de intensidade crescente com a carga do metal foram observadas, enquanto o pico correspondente ao NiO não foi detectado.

Quando as amostras foram calcinadas a 800°C, os picos correspondentes ao CuO tiveram a intensidade reduzida ou até mesmo desapareceram, porém a intensidade do pico referente ao CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em  $2\theta = 37^\circ$  tornou-se visível. Esses resultados de DRX estão de acordo com os resultados de RTP obtidos por eles, pois com cargas de cobre abaixo de 2,2% não

ocorreu segregação do CuO, enquanto para 4,7% e cargas superior de Cu a presença do CuO foi dependente da temperatura de calcinação. Com isso, MARIÑO et al. (1998) concluíram que, como nenhum pico de CuO foi detectado por DRX nas amostras calcinadas a 800°C, o pico observado a 400°C no perfil da redução era correspondente ao  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Os difratogramas dos catalisadores calcinados  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 10% de níquel e M% (M = 1, 5, 7,5 e 10) de cobre, preparados por LEE et al. (2004) são apresentados na Figura 2.30. O catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou picos característicos ao  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , localizados em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $66,2^\circ$  e  $45,5^\circ$  estando de acordo com o perfil de redução das amostras, apresentados na Figura 2.25. A ausência de um pico a  $43,3^\circ$  indicou a ausência da fase NiO.

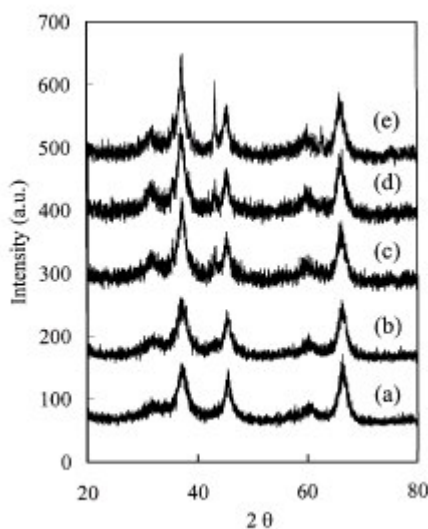


**Figura 2.30** – Difratogramas das amostras óxidas preparadas: (a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ni-1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ni-5Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Ni-7,5Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e (e)  $\text{Ni-10Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (LEE et al. (2004)).

A adição de 1% de cobre ao catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  não promoveu diferença no difratograma da amostra monometálica. Novos picos começaram a aparecer a  $43,3^\circ$  e  $62,8^\circ$  quando foram adicionados 3% de cobre ao catalisador de níquel e a intensidade desses picos aumentaram com o aumento da quantidade de cobre na amostra. Esses picos foram associados à fase  $(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$ . Outros novos picos a  $35,4^\circ$  e  $38,5^\circ$  foram identificados para os catalisadores  $\text{Ni-7,5Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni-10Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e associados ao CuO, embora a presença do  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , que foi identificado por RTP, não fosse observada.

LEE et al. (2004) também realizaram DRX nos catalisadores testados, após redução com 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 750° por 3 horas. O catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  reduzido identificou a presença de Ni metálico a  $44,5^\circ$ , como apresentado na Figura 2.31. O difratograma do catalisador Ni-

10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou um pico a 43,4°, 0,1° maior que o pico correspondente ao Cu metálico puro, indicando a formação de uma liga rica em cobre. Além disso, o pico entre 43,4° e 44,5° pode ser associado a uma liga rica em Ni, que pode ter sido formada, principalmente, com a redução do (Cu<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>)O, uma vez que a intensidade desta fase aumentou com o aumento da quantidade de cobre.

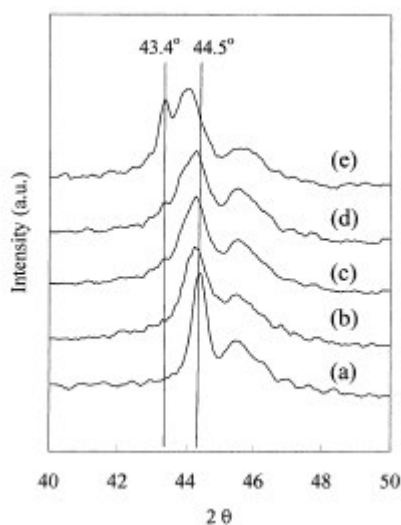


**Figura 2.31** – DRX das amostras reduzidas a 750°C por 3 horas: (a) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ni-1Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Ni-5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Ni-7,5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (e) Ni-10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LEE et al. (2004)).

A partir da análise de DRX dos catalisadores 10%Ni-5%Cu/SiO<sub>2</sub> calcinados a 450°C por 5 horas sob fluxo de ar, CHOI; LEE (2001) observaram picos característicos ao NiO (2θ = 37, 44, 62, 74 e 79°), não observando, porém picos correspondentes à interação metal-metal. Além disso, os autores também realizaram análises de DRX dos catalisadores Ni-Cu/SiO<sub>2</sub> reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por 2 horas, com diferentes cargas de cobre. Picos característicos ao Ni (2θ = 44, 52, 78°) e ao Cu (2θ = 42, 50,5, 74°) metálicos foram observados e a intensidade dos picos deste último metal aumentou com a carga, conforme mostrado na Figura 2.32. Entretanto, para o catalisador 10%Ni-20%Cu/SiO<sub>2</sub>, nenhum pico referente ao Ni metálico foi observado, devido ao efeito diluente do cobre.

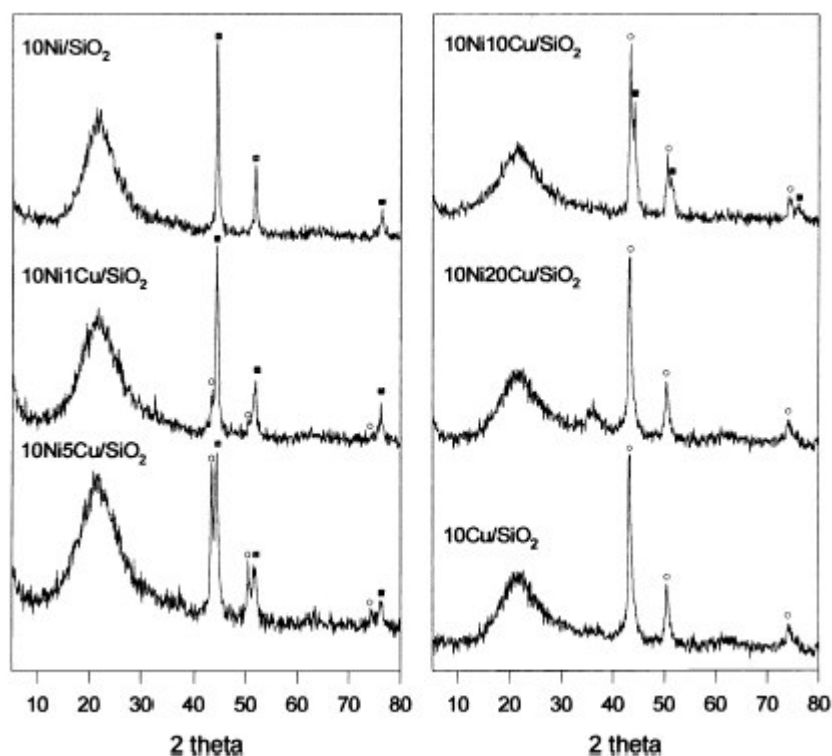


**Figura 2.32** – DRX dos catalisadores reduzidos como uma função da carga de cobre: (■) Ni (cúbico), (○) Cu (CHOI; LEE (2001)).

#### 2.4.4-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As bandas de absorção que ocorrem na região visível e próximas à região UV (e eventualmente próximas à infra-vermelha) são usadas para obter informações da estrutura eletrônica de catalisadores suportados. As bandas observadas são relacionadas à transição entre níveis eletrônicos de átomos, íons, complexos ou moléculas (orgânicas ou inorgânicas).

A espectroscopia eletrônica pode dar o estado de valência de íons de metais de transição usados como catalisadores bem como suas modificações durante a adsorção ou reação. Ela também fornece informação de interações entre moléculas adsorvidas e catalisadores sólidos. No caso destes últimos, esta técnica é conhecida como espectroscopia de reflectância difusa (DRS), que fornece dados úteis sobre a energia dos orbitais e sobre a forma do complexo formado. É possível distinguir entre complexos tetraédricos e octaédricos, e entre formas distorcidas ou regulares.

LISBOA et al. (2003) estudaram catalisadores de reforma a vapor, Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes teores de Ni preparados por impregnação seca do suporte e calcinação das amostras a 650°C por 6 horas, caracterizando-os através de análises de DRS. Em nenhum dos catalisadores foi verificada a presença de aluminato de níquel, devido à temperatura de

calcinação das amostras. As bandas mostraram-se próximas a 235 e 305 nm, a primeira correspondendo ao NiO com incorporação de íons  $\text{Al}^{3+}$  provenientes da dissolução da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  durante a etapa de preparação dos catalisadores e a última ao NiO com menor interação com o suporte, para catalisadores com e sem promotores.

Catalisadores de Ni suportados em óxidos de cério, zircônio e um óxido misto de cério e zircônio, com diferentes teores de Ni, foram preparados por impregnação seca destes suportes e calcinação a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas e caracterizados por DRS por MOITINHO et al. (2001). Analisando os espectros de DRS apresentados na Figura 2.33, eles verificaram que o espectro do catalisador 5%Ni/ZrO<sub>2</sub> apresentou quatro bandas principais, as três últimas correspondendo às transições d-d  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ ,  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$  (P) e  $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$  (F), respectivamente, de espécies de NiO e íons  $\text{Ni}^{2+}$  com estrutura octaédrica. A banda em torno de 300 nm foi atribuída a bandas de transferência de carga de complexos Ni (II) quadrado planar. Além disso, tais complexos ( $\text{NiO}_4$ ) podem coexistir com espécies octaédricas.

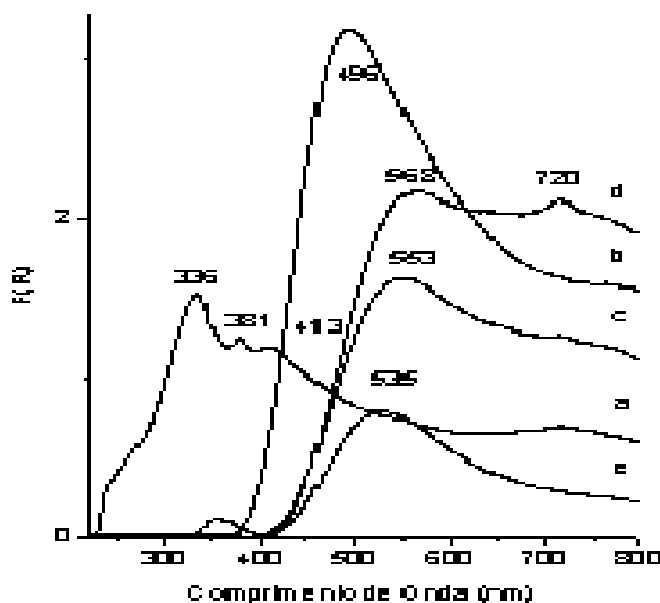


**Figura 2.33** – Perfis de DRS para os catalisadores (a) 5%Ni/ZrO<sub>2</sub>, (b) 5%Ni/CeO<sub>2</sub>, (c) 5%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, (d) 10%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> e (e) 1,5%Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (MOITINHO et al. (2001)).

Os espectros dos demais catalisadores foram completamente diferentes, podendo ser observadas bandas assimétricas intensas entre 496 e 568 nm, além de pequenas bandas em torno de 720 nm nos catalisadores suportados em óxido misto de cério-zircônio com 5 e 10%

de níquel. Essas bandas foram atribuídas às transições d-d  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$  e  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$  de íons Ni (II) tetraédricos com coordenação 4.

O espectro UV-vis do precursor e do catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido por precipitação homogênea, acompanhada por hidrólise da uréia, e calcinados a 450°C por 12 horas sob fluxo de ar utilizando 2 rampas de aquecimento (2 ou 10°C/min), preparado por TURCO et al. (2004) são apresentados na Figura 2.34. O espectro da amostra calcinada apresentou uma banda mais aguda em torno de 240 nm e uma mais larga por volta de 710 nm.

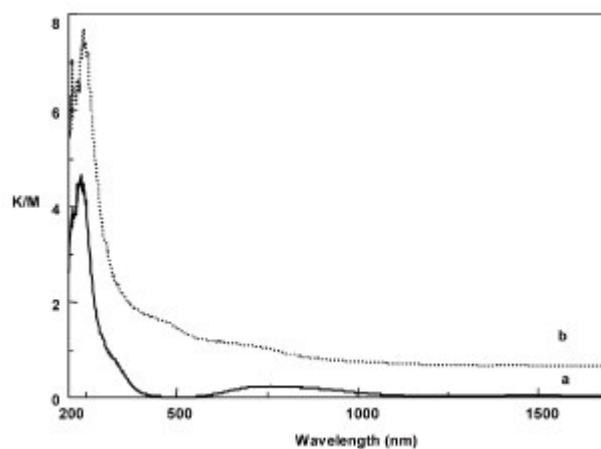


**Figura 2.34** – DRS-UV-vis de (a) precursor e (b) catalisador 10%Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado (TURCO et al. (2004)).

De acordo com TURCO et al. (2004), esses dois picos são característicos de CuO-alumina. A banda a 710 nm, em particular, pode ser atribuída à transição d-d  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  dos íons Cu<sup>2+</sup> octaédricos nos sítios superficiais da alumina.

### 3-MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1-Gases e reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores estudados são apresentados abaixo:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – óxido de alumínio, fornecido pela Degussa;
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – pentóxido de nióbio – obtido a partir da calcinação do ácido nióbico (HY 340), fornecido pela CBMM;
- $\text{SiO}_2$  – óxido de silício – Aerosil 50 e Aerosil 200, fornecidas pela Degussa;
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  – nitrato amoniacal de cério (IV), fornecido pela VETEC;
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  – nitrato de zircônio, fornecido pela Fluka;
- $\text{NH}_4\text{OH}$  – hidróxido de amônio, fornecido pela Cinética Química Ltda;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  – nitrato de níquel com 97% de pureza, fornecido pela CAAL;
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  – nitrato de cobre com 98% de pureza, fornecido pela Vetec;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – álcool etílico absoluto P.A. com 99,5% de pureza, fornecido pela BIOTEC Reagentes Analíticos.

Abaixo são listados os gases utilizados nas técnicas de caracterização catalítica e reação de oxidação parcial indireta do etanol:

- $\text{H}_2$  puro com 99,9% de pureza, fornecido pela WHITE MARTINS;
- $\text{H}_2/\text{Ar}$  com 1,98% de  $\text{H}_2$  em Ar, fornecido pela WHITE MARTINS;
- He puro com 99,9% de pureza, fornecido pela WHITE MARTINS;
- Ar puro com 99,9% de pureza, fornecido pela WHITE MARTINS;
- Ar sintético super seco com 99,9% de pureza, fornecido pela WHITE MARTINS.

#### 3.2-Preparação dos catalisadores

Foram utilizados diferentes suportes que permitissem verificar o efeito da área superficial:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Sílica Aerosil 50 e Sílica Aerosil 200 e  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Este último suporte foi preparado pelo método da precipitação como descrito em HORI et al. (1998). Segundo este método, inicialmente, uma solução de nitrato amoniacal de cério (IV) e nitrato de zircônio foi preparada com a razão Ce/Zr desejada e colocada sob agitação por

aproximadamente 30 minutos para a dissolução completa desses sais. Depois, os hidróxidos de Ce e Zr foram precipitados pela adição de um excesso de hidróxido de amônio sob agitação por 10 minutos. Finalmente, o precipitado foi lavado com água destilada até a retirada completa da amônia residual. O precipitado foi colocado na mufla mantida a 500°C, por 4 horas.

Os suportes, exceto o  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , foram pré-calcinados em mufla a 500°C por 4 horas, a uma taxa descontínua de 100 em 100°C, permanecendo uma hora em cada temperatura (100, 200, 300 e 400°C).

Os precursores metálicos utilizados foram o nitrato de cobre (II),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  e o nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . A quantidade utilizada de cada precursor foi determinada com o objetivo de se preparar catalisadores com teores nominais de cobre e níquel de 1% e 10%, respectivamente.

A técnica de preparo utilizada dependia do suporte: para os catalisadores suportados em sílica Aerosil, um suporte não poroso, foi empregada a técnica de impregnação úmida. Já os demais catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca.

O método da impregnação úmida consistia em preparar uma solução diluída dos sais precursores, numa razão  $\text{H}_2\text{O}/m_{\text{cat}} = 3$ . A solução e o suporte eram colocados no rotavapor, onde permaneciam por 12 horas. Em seguida, procedia-se a secagem a vácuo, por aproximadamente 3 horas a 70°C.

O método da impregnação seca consistia em adicionar, lentamente e com agitação manual, a solução aquosa contendo os sais precursores sobre o suporte. Neste método, o volume total de solução utilizada era igual ao volume de poros do suporte a ser impregnado.

Após a impregnação, todos os catalisadores eram secos em estufa a 130°C, por aproximadamente 12 horas e calcinados em mufla com uma taxa descontínua, tal como na calcinação dos suportes, até atingir a temperatura final de 400°C, mantendo-se nesta temperatura por 4 horas.

A adição de um segundo metal pode provocar profundas alterações nas propriedades catalíticas e de adsorção do primeiro. Portanto, para o estudo do comportamento dos catalisadores bimetálicos, também foram preparados catalisadores monometálicos de Ni e Cu, com os mesmos teores nominais especificados.

### 3.3- Caracterização dos catalisadores

Nesta seção, são apresentadas as análises utilizadas na caracterização do suporte e dos catalisadores.

#### 3.3.1- Volume de poros e área superficial total

##### 3.3.1.1- Volume de poros - $V_p$

Com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se a massa do suporte a ser impregnada (0,5 g do suporte). Por se saber que o óxido de silício não é poroso, não se realizou o teste de volume de poros.

Com uma bureta graduada, adicionou-se água, gota a gota, sob agitação manual com uma espátula, para completa homogeneização da massa. O volume de água gasto para a impregnação (partículas aglomeradas e soltas) foi determinado e o volume de poros em cada uma das massas foi calculado através da equação abaixo:

$$V_p = \frac{\text{Volume de água gasto na impregnação}}{\text{Massa de catalisador utilizado}} \quad (23)$$

##### 3.3.1.2- Área superficial total - $S_{BET}$

A análise da área superficial, pelo método da adsorção física de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido foi realizada, para os suportes e os catalisadores, com o objetivo de verificar a influência da adição do metal, num equipamento Quantasorb Jr. da Quantachrome, pelo método BET.

A massa da amostra (aproximadamente 0,5 g, para amostras com baixa área; e 0,1 g, para amostras de alta área) era pré-tratada, “in situ”, através de uma manta de aquecimento a 110°C, por 3 horas, para secagem do catalisador, procedendo-se a adsorção do gás.

#### 3.3.2- Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica adequada para a identificação de fases cristalinas. O método também pode ser utilizado para determinar o tamanho das partículas cristalinas, através de medidas de alargamento dos picos de difração.

Raios-X incidentes em um sólido cristalino causam difração, devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração, para um comprimento de onda de sinal monocromático  $\lambda$ , apenas para ângulos de incidência específicos. A difração de raios-X, em planos de distância reticular “d”, obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2 * d * \sin(\theta) \quad (24)$$

na qual:

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X;

$\theta$  é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar, “d”, calculado pela Equação 24 acima.

A técnica de difração de raios-X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3 – 50 nm. A precisão na determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada. A influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15%.

A análise da difração de raios-X foi efetuada para os suportes e amostras de catalisadores calcinadas e após redução seguida de passivação. Para estes últimos, os catalisadores eram inicialmente reduzidos sob um fluxo de 30 mL/min de hidrogênio puro, a uma taxa de 5°C/min até atingir 600°C e permaneceu nesta temperatura por 3 horas. Decorridas as 3 horas, o reator contendo o catalisador foi resfriado à temperatura ambiente, ainda sob fluxo de hidrogênio. Quando na temperatura ambiente, um banho de gelo era colocado, e a uma temperatura em torno de zero graus, a amostra era passivada, passando-se fluxo de ar (30 mL/min.) por aproximadamente 30 minutos.

Os difratogramas das fases óxidas e reduzidas-passivadas, em pó, foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se um aparelho RIGAKU miniflex, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,5404 Å) a 30 kV e 15 A. A varredura era normalmente feita de 20 a 80° (2 $\theta$ ), utilizando-se um tempo de contagem de 5 segundos e um incremento de 0,05° por passo.

Os difratogramas das amostras reduzidas-passivadas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas cristalinas de Ni metálico, através do alargamento do pico de difração situado a 2 $\theta$  = 44,5° e à meia altura ( $\beta$ ), pela equação de Scherrer (THOMAS; THOMAS (1997)):

$$d(nm) = \frac{0,1 * K * \lambda}{\{\beta * \cos(\theta)\}} \quad (25)$$

onde:

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação utilizada = 1,54...(CuK $\alpha$ );

K = constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de  $\beta$  igual a 0,89;

$\beta$  foi calculado pelo software WINPLOTR.

O cálculo da dispersão,  $D_{Ni}(\%)$ , pode ser estimada por (HORI (1990)):

$$D_{Ni}(\%) = \frac{101,2}{d(nm)} \quad (26)$$

### 3.3.3-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa, na região do UV-visível, fornece informações sobre o estado de coordenação dos elementos em catalisadores suportados. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5, com UV-vis, equipado com um acessório de reflectância difusa “Harrick” e de geometria “Praying Mantis”. De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância da amostra foi subtraída da reflectância do suporte puro, e então calculou-se a função Schuster – Kubelka – Munk,  $F(R_{\infty})$ .

Na técnica de DRS, a amostra e a referência são comparadas em relação à intensidade da luz dispersada, em função do comprimento de onda. A teoria mais utilizada é a teoria de Schuster – Kubelka – Munk (SKM). Nesta teoria, o fluxo de iluminação difusa monocromático e o fluxo de luz difusivamente dispersado da amostra são aproximados por dois fluxos contrários, perpendiculares à superfície da camada de espessura infinita do catalisador. A equação SMK é dada por:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 * R_{\infty}} \quad (27)$$

na qual:

$$R_{\infty} = \frac{\text{intensidade de luz refletida da amostra}}{\text{intensidade de luz refletida da referencia}} \quad (28)$$

Os valores de  $F(R_{\infty})$  são diretamente obtidos da saída do espectrofotômetro.

### 3.3.4-Redução à temperatura programada (RTP)

A técnica de RTP utiliza como gás redutor uma mistura de 1,98% em volume de  $H_2$  em Ar. O princípio da redução à temperatura programada consiste em aumentar linearmente a temperatura e acompanhar o consumo do gás redutor através de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, modelo OMNISTAR DA BALZERS INSTRUMENTS, acoplado em linha com a unidade. Dependendo da natureza, da proporção e da redutibilidade dos componentes presentes, um ou mais picos de consumo do gás redutor são obtidos. Além disso, através do perfil de redução à temperatura programada, pode-se verificar mudanças na redução resultantes de interações metal/suporte.

Uma massa de aproximadamente 0,35 g de catalisador foi colocada em um reator de quartzo tipo tubo em U. A amostra foi seca sob um fluxo de 30 mL/min de hélio puro, a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $200^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Após a secagem, o reator era isolado e a mistura  $H_2/\text{Ar}$  selecionada. Antes e depois da RTP, foi feita a calibração através da injeção de uma quantidade conhecida de  $H_2$ , tendo He como gás de arraste. Após a calibração, o fluxo gasoso da mistura, numa vazão de aproximadamente 30 mL/min, passava através do reator aquecido, a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , até  $1000^\circ\text{C}$ , colocado em um forno controlado por um programador/controlador de temperatura e o consumo de hidrogênio era medido pelo espectrômetro de massas.

### 3.3.5-Dessorção de $H_2$ à temperatura programada (TPD- $H_2$ )

O método da quimissorção de hidrogênio, seguida pela dessorção do gás a uma temperatura programada foi usado para quantificar a dispersão do níquel na superfície do catalisador, além de determinar a força dos sítios de níquel metálico através da temperatura de dessorção.

O catalisador era inicialmente reduzido sob fluxo de hidrogênio puro (30 mL/min.) a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $600^\circ\text{C}$ , permanecendo 3 horas a  $600^\circ\text{C}$ . O hidrogênio residual no reator era purgado com um fluxo de 50 mL/min de hélio puro durante 30 minutos, sendo em seguida a temperatura do reator reduzida, a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $200^\circ\text{C}$ . Na temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , fazia-se a quimissorção do hidrogênio (30 mL/min durante 5 minutos), resfriando-se lentamente até  $100^\circ\text{C}$  e deixando-se em seguida atingir a temperatura ambiente. Novamente, o reator era purgado com hélio puro durante 30 minutos, agora para retirada do hidrogênio não quimissorvido e fracamente quimissorvido.

A adsorção de  $H_2$  no níquel metálico era iniciada a  $200^\circ C$  por se acreditar em informações que reportam que esta é ativada à temperatura entre 100 e  $200^\circ C$ . A dessorção do gás era feita com o aquecimento do reator até a temperatura final de  $1000^\circ C$ , a uma taxa de  $20^\circ C/min$  e analisada em linha pelo espectrômetro de massas tendo He como gás de arraste. Após a TPD, o reator era isolado e a mistura  $H_2/Ar$  selecionada, para calibração através da injeção de uma quantidade conhecida de  $H_2$ .

### 3.3.6-Oxidação parcial indireta do etanol

#### 3.3.6.1-Descrição da unidade reacional

Uma representação do aparato utilizado para a realização dos testes catalíticos é apresentado na Figura 3.1. A montagem da unidade foi feita com o objetivo de viabilizar o emprego desta para o tratamento do catalisador antes do teste catalítico.

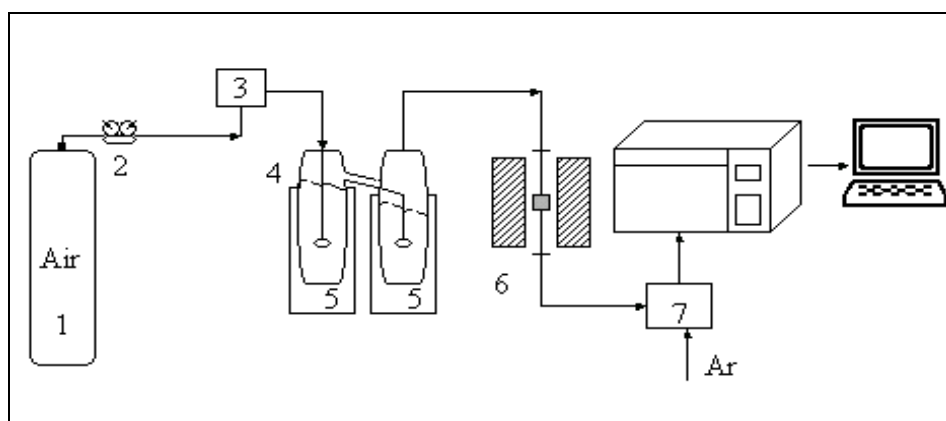


**Figura 3.1** – Representação do aparato montado para a realização dos testes catalíticos. 1-cilindro de ar sintético super seco, 2-válvulas reguladoras de pressão, 3-válvula micrométrica para controle de fluxo, 4-saturadores ligados em série, 5-banhos térmicos para controle de temperatura, 6-forno com reator catalítico, 7-válvula de injeção do cromatógrafo gasoso.

A mistura gasosa reacional era obtida pelo sistema de arraste a vapor por um fluxo de ar, através de dois saturadores ligados em série: o primeiro contendo o etanol e o outro a água. A composição desta mistura era determinada pela pressão parcial dos reagentes líquidos nos saturadores, considerando-se o sistema ideal em equilíbrio. Assim, a pressão parcial dos reagentes é função da temperatura dos saturadores, que é mantida constante através do aquecimento da camisa externa dos mesmos.

A temperatura da água de aquecimento era controlada pela utilização de um banho da marca TECNAL modelo TE – 184, que mantinha a temperatura do saturador contendo etanol e um banho da marca HAAKE modelo DC3, responsável por manter constante a temperatura do saturador contendo água.

A reação se processava em um microreator tubular de quartzo, com uma placa sinterizada em seu interior para sustentação do leito catalítico. O aquecimento do reator era feito por um forno de cerâmica com uma resistência elétrica, ligada a um programador linear de temperatura. A temperatura era registrada a partir de um termopar que ficava em contato com o leito catalítico.

A análise dos produtos da reação era feita por um cromatógrafo gasoso da Shimadzu GC – 17 A, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna empacotada Hayesep, acoplado em linha com a unidade e utilizando argônio puro como gás de arraste.

Um exemplo típico do cromatograma obtido pode ser visto na Figura 3.2 e os picos representam, na ordem, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono, metano, dióxido de carbono, etileno, água, acetaldeído e etanol.

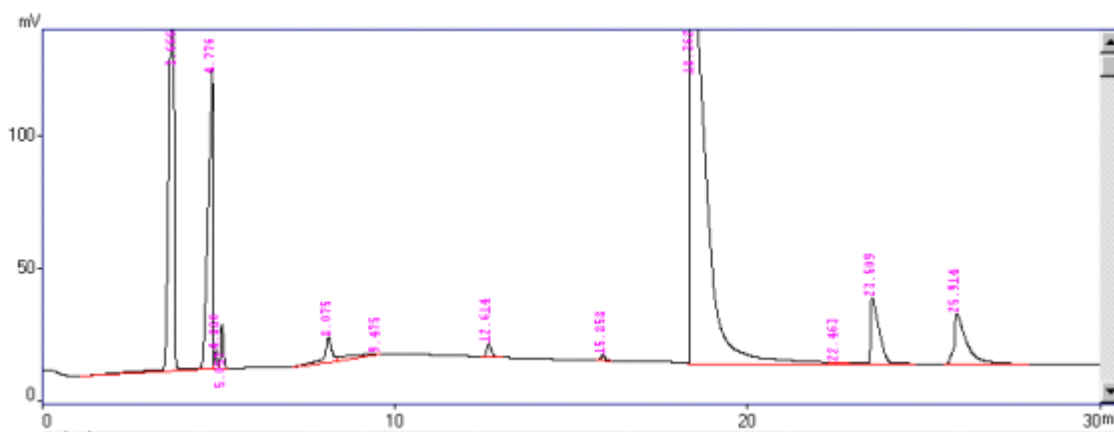


**Figura 3.2** – Cromatograma típico da oxidação parcial indireta do etanol. Condições cromatográficas utilizadas: (gás de arraste: argônio, vazão do gás de arraste: 20 mL/min., programação da rampa de temperatura utilizado no aquecimento da coluna: 7 minutos a 35°C seguido por aquecimento até 240°C a uma taxa de 15°C/min, permanecendo a 240°C por 10 minutos).

### 3.3.6.2-Procedimento experimental

Uma massa de catalisador de aproximadamente 10 mg era colocada em um reator de quartzo, que era então acoplado à unidade de teste catalítico. A amostra era seca sob um fluxo

de 30 mL/min de He puro, a uma taxa de 10°C/min até atingir 200°C e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Após secagem, a redução do catalisador era feita através da passagem de H<sub>2</sub> puro sobre o leito catalítico, numa vazão de 30 mL/min. Utilizava-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min e temperatura de redução de 600°C, que era mantida por 3 horas. Terminada a redução, a temperatura era reduzida para 400°C numa taxa de 10°C/min sob um fluxo de 30 mL/min de Ar puro, sendo esta temperatura final a temperatura de reação.

O reator era isolado, a vazão de ar super seco era ajustada em 50 mL/min e esta borbulhava os saturadores contendo o etanol e a água, que eram mantidos em temperaturas constantes de 50°C e 73°C, respectivamente, às quais permitiam obter razões molares reacionais água/etanol e etanol/oxigênio iguais a 2.

As temperaturas ideais dos saturadores foram determinadas por cálculos termodinâmicos através da equação de Antoine, Equação 33. O primeiro saturador continha apenas etanol, e era borbulhado com ar procurando-se manter uma razão molar O<sub>2</sub>/EtOH igual a 0,5.

$$\frac{n_{O_2}}{n_{EtOH}} = 0,5 = \frac{y_{O_2}}{y_{EtOH}} \quad (29)$$

$$\frac{y_{ar}}{y_{EtOH}} = 2,38 \quad (30)$$

$$y_{O_2} + y_{N_2} + y_{EtOH} = 1 \quad (31)$$

Resolvendo-se o sistema composto pelas Equações 29 a 31, pôde-se determinar a fração molar do etanol na fase gasosa.

$$P_{EtOH}^{sat} = y_{EtOH} * P \quad (32)$$

Com o valor da pressão parcial do etanol, e utilizando-se a equação de Antoine, Equação 33, determinou-se a temperatura na qual deveria permanecer o saturador contendo etanol.

$$\ln P_{EtOH}^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (33)$$

O mesmo procedimento de cálculo foi adotado para o segundo saturador que continha água pura, porém, esta temperatura foi determinada para manter uma razão molar H<sub>2</sub>O/EtOH igual a 2.

A mistura reacional era analisada pelo cromatógrafo obtendo-se as áreas dos picos correspondentes a cada reagente, para posterior utilização nos cálculos de conversão e

seletividades. Ao final da injeção de carga, fazia-se passar a mistura reacional através do leito catalítico, que era aquecido pelo programador linear. A reação procedia-se por aproximadamente 16 horas, com o objetivo de se avaliar a desativação catalítica. Após a reação, nova injeção de carga era realizada para verificar se as razões molares dos reagentes permaneciam constantes.

### 3.3.6.3-Parâmetros avaliados e metodologia de cálculo

Foram avaliados vários parâmetros para os testes catalíticos de oxidação parcial indireta do etanol. A seguir, serão apresentadas as formas de cálculo destes parâmetros.

O desenvolvimento da equação utilizada no cálculo da conversão dos reagentes água e etanol (Equação 40) é apresentado abaixo:

$$X_i = \frac{F_T^0 y_i^0 - F_T y_i}{F_T^0 y_i^0} \quad (34)$$

$$F_{N_2}^0 = F_{N_2} \Rightarrow F_T^0 y_{N_2}^0 = F_T y_{N_2} \quad (35)$$

Substituindo 35 em 34:

$$X_i = 1 - \frac{\left( F_T^0 * \left( \frac{y_{N_2}^0}{y_{N_2}} \right) * y_i \right)}{F_T^0 y_i^0} \quad (36)$$

$$X_i = 1 - \frac{y_i}{y_i^0} * \frac{y_{N_2}^0}{y_{N_2}} \quad (37)$$

$$y_i = \frac{A_i}{f_i} \quad (38)$$

Substituindo 38 em 37:

$$X_i = 1 - \left[ \left( \frac{A_i / f_i}{A_i^0 / f_i^0} \right) * \left( \frac{A_{N_2}^0 / f_{N_2}^0}{A_{N_2} / f_{N_2}} \right) \right] \quad (39)$$

$$X_i = 1 - \left( \frac{A_i * A_{N_2}^0}{A_i^0 * A_{N_2}} \right) \quad (40)$$

onde  $F_T$  representa o fluxo molar total e  $y_{\text{reag}}$  a fração molar do reagente analisado. O sobrescrito <sup>0</sup> indica valores obtidos na injeção de carga.

A mistura gasosa efluente do reator contém água não reagida e os produtos hidrogênio, monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono, além de produtos indesejados como etileno e acetaldeído. As seletividades para cada um dos produtos podem ser calculadas pelas Equações 41 a 49, apresentadas abaixo:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{\left[ 3(F_{etOH}^0 - F_{etOH}) + (F_{H_2O}^0 - F_{H_2O}) \right]} \quad (41)$$

$$S_{H_2} = \frac{F_T^0 * \frac{y_{N_2}^0}{y_{N_2}} * y_{H_2}}{\left[ 3F_T^0 y_{etOH}^0 X_{etOH} + F_T^0 y_{H_2O}^0 X_{H_2O} \right]} \quad (42)$$

$$S_{H_2} = \frac{y_{H_2} / y_{N_2}}{\left( 3y_{etOH}^0 X_{etOH} + y_{H_2O}^0 X_{H_2O} \right) / y_{N_2}^0} \quad (43)$$

$$S_{H_2} = \frac{\left( \frac{A_{H_2}}{f_{H_2}} \right) * \left( \frac{f_{N_2}}{A_{N_2}} \right)}{\left[ 3 \left( \frac{A_{etOH}^0}{A_{N_2}^0} \right) \left( \frac{f_{N_2}}{f_{etOH}} \right) X_{etOH} \right] + \left( \frac{A_{H_2O}^0}{A_{N_2}^0} \right) \left( \frac{f_{N_2}}{f_{H_2O}} \right) X_{H_2O}} \quad (44)$$

Quando valores negativos para a conversão da água são obtidos, indica que mais água é formada do que consumida, então  $(X_{H_2O} = [F_{H_2O\ ent} - F_{H_2O\ saida}] / F_{H_2O\ ent} < 0 \Rightarrow F_{H_2O\ ent} < F_{H_2O\ saida})$ . Neste caso, a seletividade para hidrogênio é calculada em relação ao etanol consumido conforme descrito por KLOUZ et al. (2002) e a Equação 44 torna-se:

$$S_{H_2} = \frac{\left( \frac{A_{H_2}}{f_{H_2}} \right) * \left( \frac{f_{N_2}}{A_{N_2}} \right)}{\left[ 3 \left( \frac{A_{etOH}^0}{A_{N_2}^0} \right) \left( \frac{f_{N_2}}{f_{etOH}} \right) X_{etOH} \right]} \quad (45)$$

$$S_{PRODUTOS\ CONTENDO\ C} = \frac{F y_i}{2(F_{etOH}^0 - F_{etOH})} \quad (46)$$

$$S_{PRODUTOS\ CONTENDO\ C} = \frac{F_T^0 * \frac{y_{N_2}^0}{y_{N_2}} * y_i}{2F_T^0 y_{etOH}^0 X_{etOH}} \quad (47)$$

$$S_{PRODUTOS \text{ CONTENDO } C} = \frac{\left( \frac{A_i}{f_i} \right) * \left( \frac{f_{N_2}}{A_{N_2}} \right)}{2X_{etOH} \left( \frac{A_{etOH}^0}{f_{etOH}} \right) \left( \frac{f_{N_2}}{A_{N_2}^0} \right)} \quad (48)$$

$$S_{PRODUTOS \text{ CONTENDO } C} = \frac{\left( \frac{A_i}{A_{N_2}} \right) * \left( \frac{f_{etOH}}{f_i} \right)}{2X_{etOH} \left( \frac{A_{etOH}^0}{A_{N_2}^0} \right)} \quad (49)$$

## 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1- Área superficial total e volume de poros

Os resultados de área superficial total e volume de poros dos suportes utilizados são apresentados na Tabela 4.1 enquanto os valores de área superficial dos catalisadores estudados estão apresentados na Tabela 4.2

**Tabela 4.1** – Caracterização textural dos suportes utilizados.

| Suporte                        | $V_p$ (cm <sup>3</sup> /g. cat) | $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,08                            | 112                           |
| CeZrO <sub>2</sub>             | 0,25                            | 70                            |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0,76                            | 23                            |
| SiO <sub>2</sub> (50)          | não poroso                      | 38                            |
| SiO <sub>2</sub> (200)         | não poroso                      | 168                           |

**Tabela 4.2** – Área superficial dos catalisadores estudados.

| Catalisador                         | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | Catalisador                          | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | Catalisador                               | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|
| 1%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 126                              | 10%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 97                               | 10%Ni-1%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 107                              |
| 1%Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 8                                | 10%Ni/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 17                               | 10%Ni-1%Cu/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 22                               |
| 1%Cu/SiO <sub>2</sub><br>(50)       | 21                               | 10%Ni/SiO <sub>2</sub><br>(50)       | 36                               | 10%Ni-1%Cu/SiO <sub>2</sub><br>(50)       | 44                               |
| 1%Cu/SiO <sub>2</sub><br>(200)      | 161                              | 10%Ni/SiO <sub>2</sub><br>(200)      | 163                              | 10%Ni-1%Cu/SiO <sub>2</sub><br>(200)      | 165                              |
|                                     |                                  |                                      |                                  | 10%Ni-1%Cu/CeZrO <sub>2</sub>             | 47                               |

Pelos valores de área BET apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, pode-se verificar que os valores de área dos catalisadores foram ligeiramente diferentes dos valores de área dos suportes, indicando que o método de preparação não causou grandes modificações texturais nos catalisadores.

Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos no trabalho de KIM et al. (2000). No trabalho desses autores, catalisadores de Ni suportado em alumina, com 10% do metal foram preparados pelo método sol-gel, que resultou em partículas metálicas muito pequenas, as quais foram distribuídas sobre o suporte. Esses apresentaram alta área superficial, sendo esta propriedade, cataliticamente favorável, preservada quando os catalisadores foram submetidos a tratamento em alta temperatura. Já os catalisadores 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados pelo método da impregnação convencional para fins de comparação, apresentaram redução no valor da área superficial com tratamento em temperatura elevada, como mostra o resultado apresentado na Tabela 4.2.

#### 4.1.2-Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 400°C por 4 horas, e também das amostras reduzidas a 600°C durante 3 horas, sob fluxo de H<sub>2</sub> puro. Além disso, nesta figura, também está apresentado o difratograma do suporte alumina.

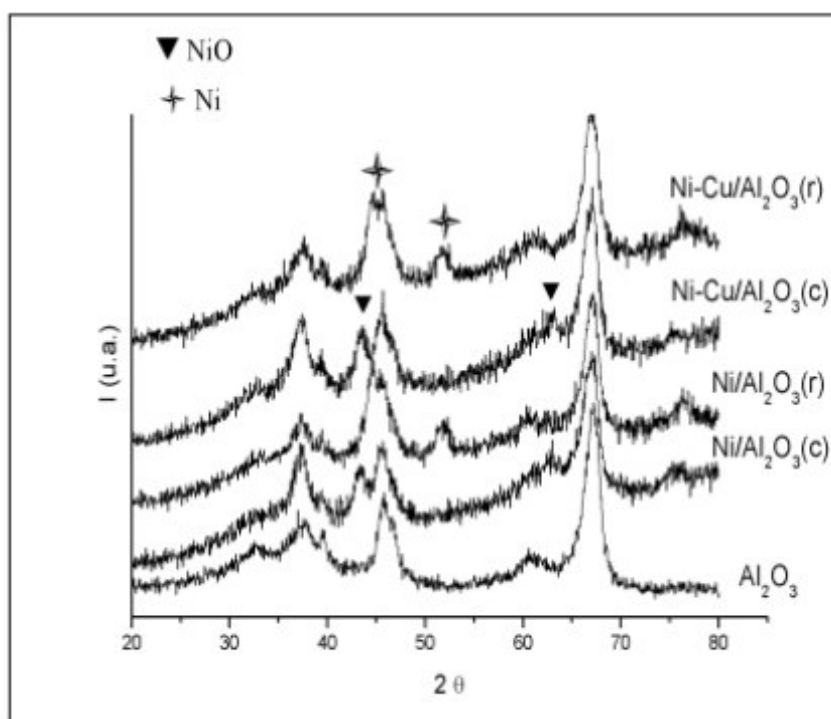


**Figura 4.1** – Difratogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas.

Verifica-se, nos difratogramas das amostras contendo Ni e Ni-Cu, calcinadas e suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a presença dos picos situados a  $2\theta = 43,4^\circ$  e  $62,3^\circ$ , característicos da fase NiO cristalina, além dos picos relativos à alumina, situados em  $2\theta = 37,9^\circ$ ,  $45,5^\circ$  e  $67,5^\circ$ .

Os picos de NiO também foram observados por CHOI; LEE (2001) e LEE et al. (2004). Tal fase também foi identificada por KIM et al. (2000), porém usando uma radiação diferente. O aparecimento desta fase neste trabalho e nos demais trabalhos da literatura deve-se, provavelmente, ao fato de ter-se usado teor de níquel (10%) e temperatura de calcinação branda (em torno de  $400^\circ\text{C}$ ) semelhantes. Entretanto, em alguns trabalhos na literatura (LEE et al. (2004) e JINXIANG et al. (1991)) foi verificada a presença da fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 37^\circ$ ,  $66,2^\circ$  e  $45,5^\circ$ ), característica da interação forte entre o óxido de níquel e a alumina. Nota-se que esta fase é formada, nestes trabalhos, principalmente em amostras calcinadas a altas temperaturas ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) e/ou baixos teores de Ni ( $< 5\%$  em peso). Porém, a não observação dessa fase neste trabalho não descarta a existência da mesma, devido à possibilidade de sua presença estar em pequena proporção e/ou altamente dispersa na alumina. Tais situações dificultariam a observação da mesma por DRX. Também há a possibilidade dos picos referentes ao  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  estarem sendo encobertos, devido à proximidade, pelos picos do NiO e da alumina.

BRAVO; ASSAF (1999) realizaram análises de DRX em catalisadores de Ni suportado em alumina e observaram picos em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $62^\circ$  e  $67^\circ$ . O primeiro pico foi atribuído ou à fase NiO ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , enquanto os picos a  $45^\circ$  e  $67^\circ$  correspondem ou ao  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou ao suporte, e o pico a  $62^\circ$  corresponde ao NiO. Segundo os autores, a identificação dessas fases torna-se difícil, uma vez que esses picos estão muito próximos, podendo ocorrer deslocamentos na posição angular dos picos de difração em função de interação entre elas.

Devido à semelhança entre os difratogramas das amostras calcinadas, contendo Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ni-Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conclui-se que nenhuma modificação significativa ocorre na amostra quando 1% de Cu é adicionado ao sistema 10%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Isto também foi observado por CHOI; LEE (2001) e LEE et al. (2004). Vale ressaltar ainda, que no trabalho de LEE et al. (2004), foi observada a presença da fase  $(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$ , para teores de cobre acima de 3% em peso, que deu origem a uma fase bimetálica (liga), verificada na amostra reduzida sob fluxo de  $\text{H}_2$ .

Naturalmente, uma vez que aqui não foi observada uma fase óxida mista entre Cu e Ni nos catalisadores calcinados, também não foi observada nenhuma formação de liga nas

amostras Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidas-passivadas, sendo observada somente a fase Ni metálico, em  $2\theta = 44,5$  e  $52,1^\circ$ , da mesma forma que verificado por KIM et al. (2000), LEE et al. (2004) e BOUDJAHM et al. (2004).

Nota-se também que todos os picos referentes à fase óxida de níquel, NiO, desaparecem, indicando que o níquel metálico formado após a redução é oriundo da fase NiO. Observa-se ainda que, da mesma forma que para a amostra calcinada, o difratograma da amostra bimetálica reduzida-passivada é muito parecido com o da amostra monometálica reduzida-passivada, mostrando que a adição do cobre ao catalisador monometálico de níquel não provocou alteração nos picos de difração observados.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 estão apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C por 4 horas e também das amostras reduzidas a 600°C, durante 3 horas, sob fluxo de H<sub>2</sub> puro.

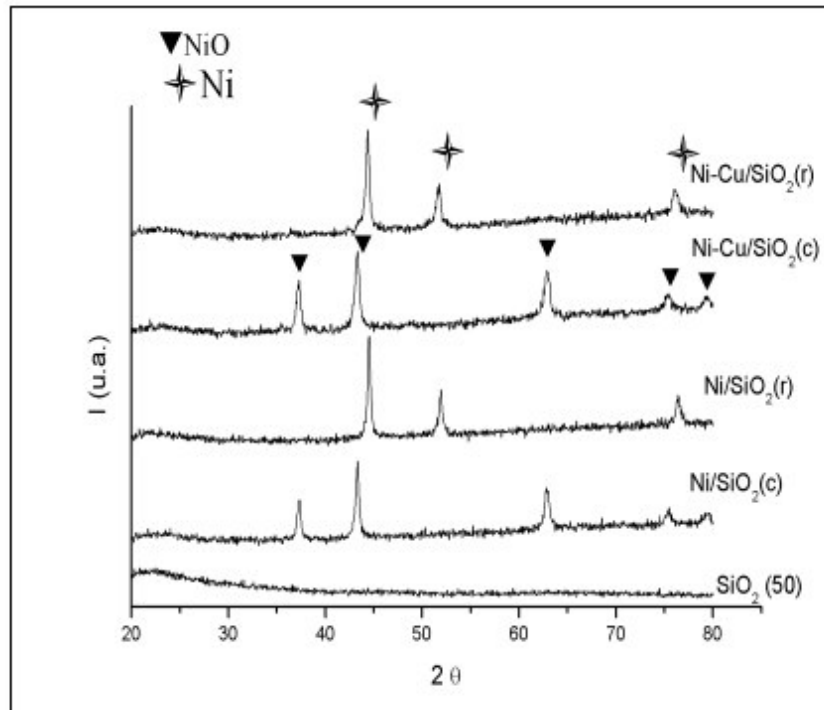


**Figura 4.2** – Difratogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> (50), calcinados a 400°C e reduzidos a 600°C por 3 horas.

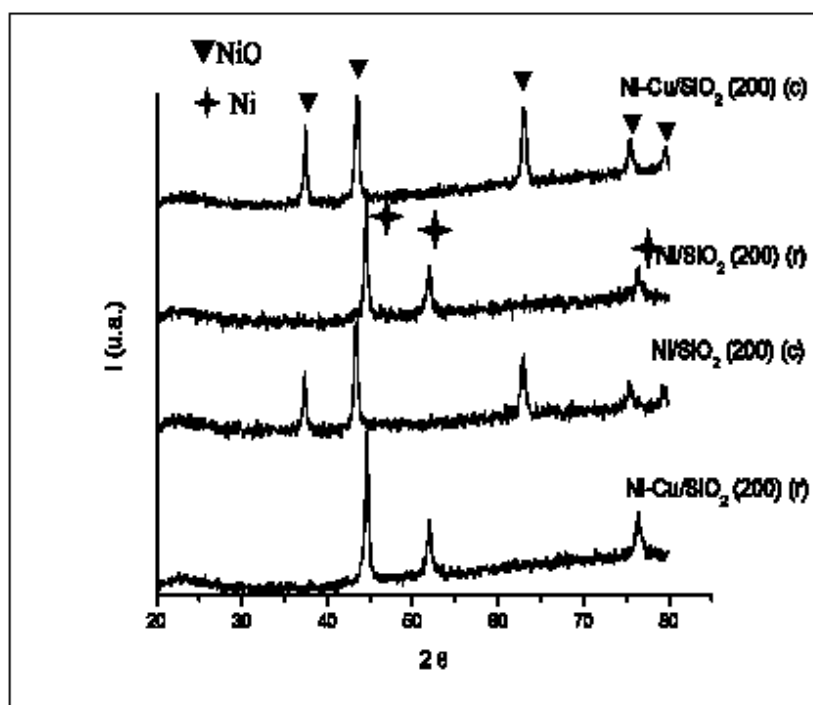


**Figura 4.3** – Difratomogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em  $\text{SiO}_2$  (200), calcinados a  $400^\circ\text{C}$  e reduzidos a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Os catalisadores calcinados, suportados em sílica, tanto a Aerosil 50 quanto a Aerosil 200, apresentaram picos em  $2\theta = 37, 44, 62, 74$  e  $79^\circ$ , característicos da fase NiO. Além disso, não se observou nenhum pico correspondente à interação metal-metal ou metal-suporte. Já as amostras reduzidas-passivadas, apresentaram apenas os picos correspondentes ao Ni metálico ( $2\theta = 44,5, 52$  e  $78^\circ$ ). Esses resultados obtidos estão em concordância com aqueles obtidos por HORI (1990), que reportou a presença, nos catalisadores suportados em  $\text{SiO}_2$ , apenas da fase NiO. Nenhuma fase óxida mista entre Ni e Si foi detectada, mesmo em amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas. Este resultado contrariou aqueles obtidos por CHOI; LEE (2001) com catalisadores bimetálicos Ni-Cu suportados em sílica, que apresentaram, além de picos característicos do Ni metálico, picos localizados em  $2\theta = 42^\circ, 50,5^\circ$  e  $74^\circ$ , referentes ao Cu metálico. Estes últimos apareceram devido ao alto teor de Cu presente ( $> 5\%$ ).

Da mesma forma que para as amostras suportadas em alumina, a adição de Cu parece não causar nenhum efeito no aparecimento de novas fases, seja no catalisador calcinado ou reduzido.

Na Figura 4.4 são apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores suportados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas e também das amostras reduzidas a  $600^\circ\text{C}$ , durante 3 horas, sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro, além do difratograma do suporte puro.

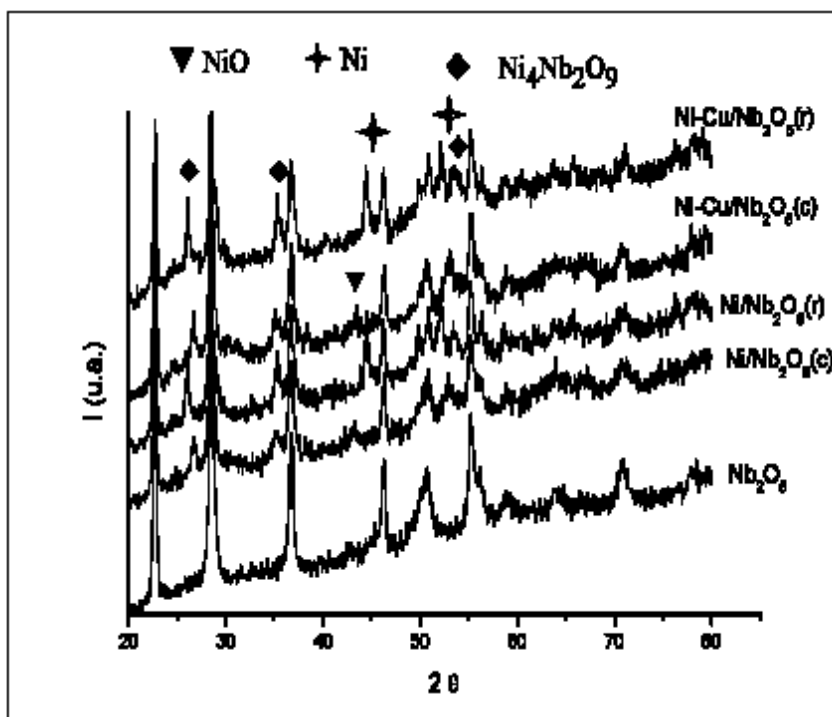


**Figura 4.4** – Difratomogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  e reduzidos a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Nos catalisadores suportados em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , além dos picos relativos ao  $\text{NiO}$  e ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Figura 4.4, observa-se ainda a presença de outros picos localizados em  $2\theta = 28,5^\circ$ ,  $35,4^\circ$  e  $53,4^\circ$ , de difícil redução. Esses picos correspondem a um óxido misto entre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{NiO}$ , provavelmente o  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  não estequiométrico, formando o  $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Esses resultados contrariam aqueles obtidos por CHARY et al. (2004), que não observaram fase resultante da mistura formada entre o  $\text{NiO}$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por outro lado, JINXIANG et al. (1991) revelaram a presença da fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  na amostra calcinada a  $450^\circ\text{C}$ . Tal fase se tornou mais nítida e preponderante quando a amostra foi calcinada a  $900^\circ\text{C}$ .

Observa-se ainda, na Figura 4.4, que, da mesma forma dos suportes anteriores, a adição de  $\text{Cu}$  não parece ocasionar nenhuma modificação na natureza e quantidade das fases presentes, seja nas amostras calcinadas ou reduzidas, provavelmente pela pequena quantidade deste metal.

Na Figura 4.5 são apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores suportados em  $\text{CeZrO}_2$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas e também das amostras reduzidas a  $600^\circ\text{C}$ , durante 3 horas, sob fluxo de  $\text{H}_2$  puro, além do difratograma do suporte puro.

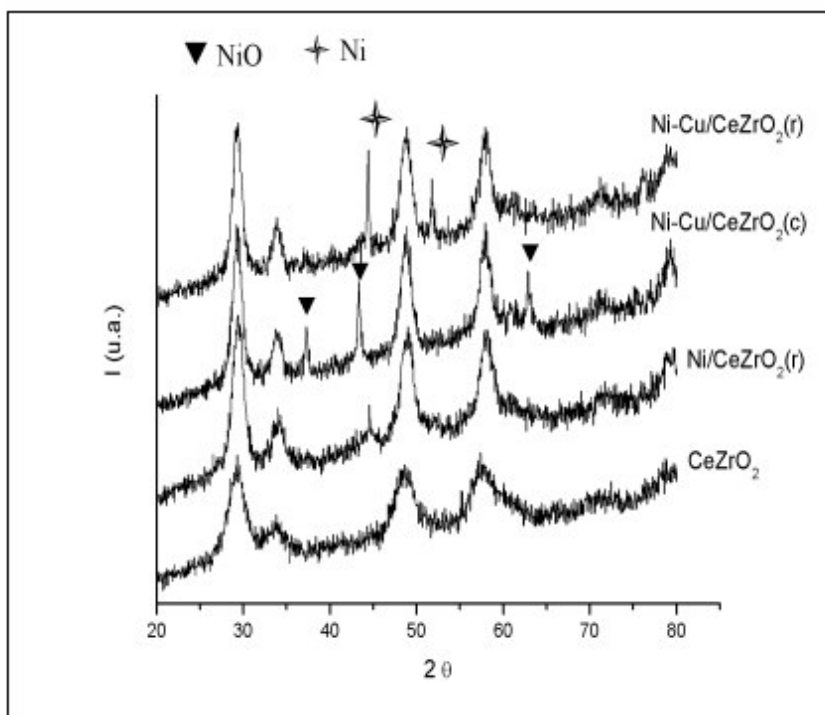


**Figura 4.5** – Difrátogramas de difração de raios-X dos catalisadores suportados em  $\text{CeZrO}_2$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  e reduzidos a  $600^\circ\text{C}$  por 3 horas.

Verifica-se, a partir da Figura 4.5, somente picos referentes ao NiO na amostra calcinada, enquanto que para os catalisadores reduzidos-passivados, verifica-se apenas picos referentes à fase Ni metálico. Além desses picos, tanto nas amostras calcinas e reduzidas-passivadas, observa-se picos situados em  $2\theta = 29,5^\circ$ ,  $33,5^\circ$ ,  $48,7^\circ$  e  $57,3^\circ$ , referentes à fase  $\text{CeZrO}_2$  formada.

Verifica-se também a inexistência de modificação frente à adição de Cu e que praticamente todo o NiO, presente nas amostras calcinadas, se transforma em Ni metálico após a redução, tal como foi observado com os outros suportes.

#### 4.1.3-Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A Figura 4.6, abaixo, apresenta os espectros de DRS no UV-vis para os catalisadores  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A partir dessa figura, pode-se verificar, para o catalisador  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a presença de uma banda delgada em torno de 245 nm e uma outra, menos intensa e larga, a aproximadamente 700 nm. Já o espectro de DRS do catalisador  $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , indica a presença de apenas uma banda de absorção, localizada a aproximadamente 440 nm, com um pequeno ombro a 350 nm.

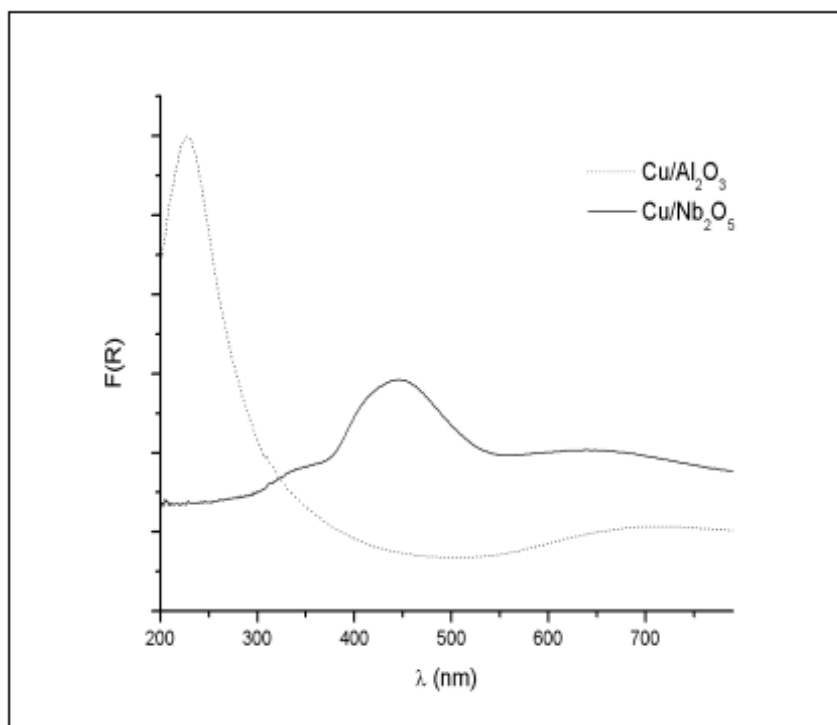


**Figura 4.6** – DRS-UV-vis para os catalisadores Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, calcinados a 400°C por 4 horas.

Verifica-se a presença de uma banda delgada em torno de 245 nm e uma outra, menos intensa e larga, em torno de 700 nm.

As bandas de absorção para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicam a presença de uma fase de óxido de cobre fortemente interagido com o suporte. Este resultado está de acordo com aquele obtido por TURCO et al. (2004) para catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidos por precipitação homogênea acompanhada por hidrólise de uréia e calcinados a 450°C por 12 horas sob fluxo de ar. No trabalho desses autores, o espectro de DRS das amostras apresentaram duas bandas de absorção, uma banda mais aguda a 240 nm e uma mais larga em torno de 710 nm. Segundo TURCO et al. (2004), esses dois picos são característicos de CuO-alumina. A banda a 710 nm, em particular, pode ser atribuída à transição d-d  $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$  dos íons Cu<sup>2+</sup> octaédricos nos sítios superficiais da alumina.

No catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a banda de absorção a 440 nm indica uma forte interação do metal com o suporte, conforme observado por MACHADO et al. (1999). Segundo MACHADO (1995) apud MACHADO et al. (1999), em sua tese de doutorado, o CuO puro apresenta banda de absorção em 800 nm, mostrando que os cristais do CuO, suportados, são suficientemente pequenos para alterar sua absorção.

Na Figura 4.7, pode-se observar os espectros de DRS dos catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , enquanto a Figura 4.8 apresenta os espectros de DRS nos catalisadores bimetálicos suportados

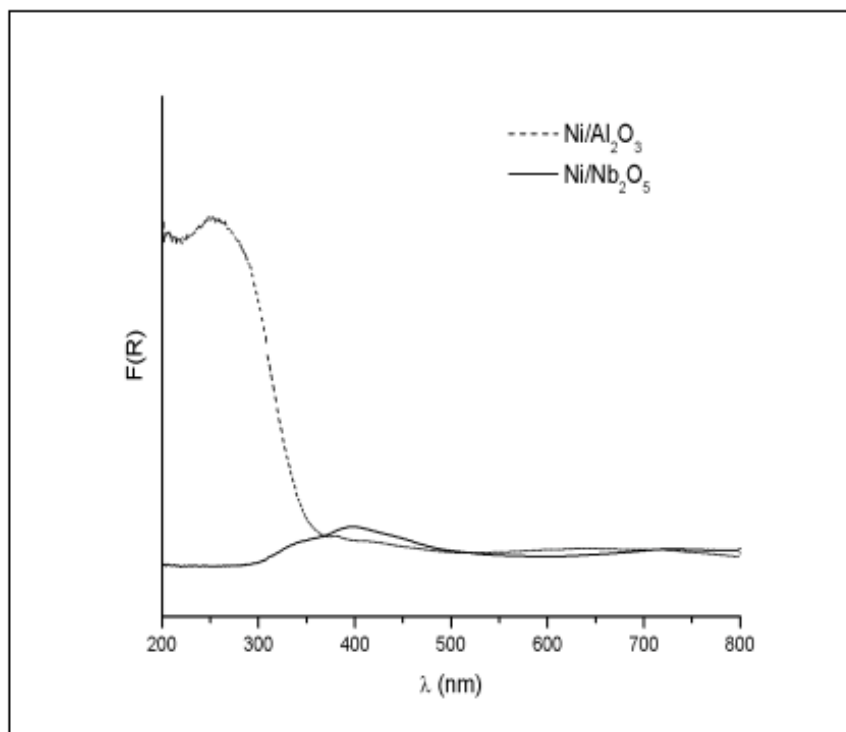


**Figura 4.7** – DRS-UV-vis para os catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas.