

Kariny Ferreira Monteiro Elias

Avaliação da formação de eteno em catalisadores de Ni suportados em matrizes de Al_2O_3 -aditivo(Ca, Ba, Sr) na reação de reforma a vapor do etanol.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos,-----/-----/-----

Kariny Ferreira Monteiro Elias

*Aos meus pais Benhail e Cidinha e
aos meus irmãos Michelly e Breno*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que está sempre comigo, pela vida e por mais esta conquista alcançada!

A professora Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e pela preocupação comigo.

Aos meus amados pais Benhail e Cidinha e meus irmãos Michelly e Breno, meus verdadeiros ídolos, pelo amor incondicional, força, incentivo e exemplo de caráter.

Aos tios, tias, primos e primas, Vô e a Vózinha mais linda do mundo com sua fé inabalável, pelo amor e suas rezas.

Ao meu namorado Leandro, por todos estes anos ao meu lado sempre me apoiando, me tranquilizando e torcendo pelas minhas conquistas.

Aos meus queridos sogros Vicente e Selma.

Aos meus amigos do laboratório Fran, Amanda, Camila, Vívian, Thaísa, Dry, Yvan, Flávio, Eurico, Gui e Cecília, a todos pela amizade, apoio, ajuda no laboratório e pelos momentos de descontração e principalmente a Alessandra pela preocupação, pelos ensinamentos e pela ajuda na discussão dos resultados.

As queridas amigas do IQSC Dany, Sara, Virgínia e Faby, pelo carinho e pela amizade.

As minhas amadas e eternas amigas de Campo Belo Yara, Daisy, Iara, kiki, Thaísa e Clarisse que mesmo longe, torcem muito por mim desde pequeninhas.

Aos eternos amigos de Lavras, Késsia (e seus encantadores filhos Kailan e Laila), Thaís, Marília, Maria Eugênia, Verônica, Dedé e Felipe, pela força mesmo de longe e que por tantos momentos de alegria e cumplicidade estarão sempre comigo.

Aos técnicos da CAQI pela grande ajuda e paciência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução mundial 1971-2008 do fornecimento total de energia primária por combustível (Mt) (International Energy Agency - Energy Publications, 2010).....	15
Figura 2 - Tempo em anos que as reservas de petróleo e gás natural durariam de acordo com a produção de 2008 (World Energy Council, 2010)	16
Figura 3 - Preços do petróleo bruto US\$/Barril (International Energy Agency - Energy Publications, 2010).....	17
Figura 4 - Energia de ligação aproximada para molécula de etanol (IDRISS, 2004).	20
Figura 5 - Esquema de adsorção da molécula de etanol sobre o níquel (GATES et al.,1986)	26
Figura 6 - Ilustração da linha de reação utilizada para testes catalíticos.....	43
Figura 7 - Ensaio catalítico (RVE) a 500°C para os catalisadores sem aditivos: (a)5Ni/Al(I) (b) 5Ni/Al(C) (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄)	50
Figura 8 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores impregnados 5Ni/Al com Ca (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	53
Figura 9 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores co-precipitados 5Ni/Al com Ca (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	54
Figura 10 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores impregnados 5Ni/Al com Ba (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	56
Figura 11 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores co-precipitados 5Ni/Al com Ba (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄)	57
Figura 12 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores impregnados 5Ni/Al com Sr (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄).....	59
Figura 13 - Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores co-precipitados Ni/Al com Sr (■ H ₂ , ● CH ₄ , △ CO, ▽ CO ₂ , ◆ C ₂ H ₄)	60
Figura 14 - Perfis de RTP dos catalisadores com e sem cálcio (a) impregnados (b) co-precipitados	67
Figura 15 - Perfis de RTP dos catalisadores com e sem bário (a)impregnados (b) co-precipitados.....	68

Figura 16 - Perfis de RTP dos catalisadores com e sem estrôncio (a) impregnados (b) co-precipitados.....	70
Figura 17 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.....	71
Figura 18 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Ca-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona.....	73
Figura 19 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona.....	73
Figura 20 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona.....	74
Figura 21 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona.....	75
Figura 22 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona.....	76
Figura 23 - Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Sr-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona.....	76
Figura 24 - Difratogramas: (a) alumina co-precipitada e alumina comercial; (b) precursor da alumina co-precipitada, sendo (0) = γ -Al ₂ O ₃ , (x) = γ -AlOOH, (#) = Al(OH) ₃ e (*) = Al-CO ₃ -OH.....	79
Figura 25 - Difratogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Ca-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al ₂ O ₃ , (+)= NiO, (#)= NiAl ₂ O ₄ , (X)= CaO, (*)= Ca ₃ Al ₂ O ₆ , (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite.....	81
Figura 26 - Difratogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al ₂ O ₃ , (+)= NiO, (#)= NiAl ₂ O ₄ , (*)= Ca ₃ Al ₂ O ₆ , (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite..	83
Figura 27 - Difratogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al ₂ O ₃ , (+)= NiO, (#)= NiAl ₂ O ₄ , (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite.....	84
Figura 28 - Difratogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al ₂ O ₃ , (+)= NiO, (#)= NiAl ₂ O ₄ , (Δ)= BaCO ₃ , (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite.....	86
Figura 29 - Difratogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al ₂ O ₃ , (+)= NiO, (#)= NiAl ₂ O ₄ , (α)= SrNO ₃ , (X)= SrO, (v)= SrNiO ₂ , (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite.....	87

Figura 30 - Difractogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Sr-5Ni/Al(C): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al₂O₃, (+)= NiO, (#)= NiAl₂O₄, (α)= SrCO₃, (X)= SrO, (v)= SrNiO₂, (δ)= Ni⁰ e (C)= carbono grafite88

Figura 31 - Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 24 horas para o catalisador promovido 5Ca-5Ni/Al(I): (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₂)90

Figura 32 - seletividades para o H₂ em função da temperatura de reação92

Figura 33 - M.E.V. do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500° C por 24 h.....93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Média percentual dos metais nos catalisadores impregnados.....	45
Tabela 2- Média percentual dos metais nos catalisadores co-precipitados.....	46
Tabela 3 - Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado dos catalisadores sem aditivos.	50
Tabela 4 - Conversão, seletividades média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado para os catalisadores contendo Ca como aditivo..	52
Tabela 5 - Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado dos catalisadores cotendo Ba.....	55
Tabela 6 - Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado dos catalisadores contendo Sr.....	57
Tabela 7- Temperatura de decomposição dos sais	61
Tabela 8 - Área específica do suporte e dos catalisadores impregnados.....	62
Tabela 9 - Área específica do suporte e dos catalisadores co-precipitados.	63
Tabela 10 - Consumo de H ₂ (1x10 ⁻⁵ mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores com e sem cálcio por ambos os métodos.	67
Tabela 11 - Consumo de H ₂ (1x10 ⁻⁵ mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores promovidos com bário.....	69
Tabela 12 - Consumo de H ₂ (1x10 ⁻⁵ mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores promovidos com bário.....	70
Tabela 13 - Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado.....	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Reforma a Vapor de Etanol	18
2.2	Catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃	26
2.3	Formação de Coque e estratégias para a sua minimização.....	28
3	OBJETIVOS	31
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1	Materiais Utilizados	32
4.2	Preparação dos suportes.....	33
4.2.1	<i>Método da Impregnação.....</i>	33
4.2.2	<i>Método da Co-precipitação.....</i>	34
4.3	Preparação dos Catalisadores.....	35
4.4	Caracterização dos Catalisadores.....	36
4.4.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia.....</i>	36
	<i>dispersiva de raios X (MEV-EDX).....</i>	36
4.4.2	<i>Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.).....</i>	37
4.4.3	<i>Difração de Raios X pelo método do pó (DRX).....</i>	38
4.4.4	<i>Redução a Temperatura Programada (RTP).....</i>	40
4.4.5	<i>Decomposição do Isopropanol.....</i>	40
4.5	Ensaio Catalítico.....	41
4.5.1	<i>Reforma a vapor do Etanol.....</i>	41
4.5.2	<i>Cálculos realizados.....</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	44
5.2	Ensaio catalítico preliminar RVE.....	46
5.3	Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)	62
5.4	Redução a temperatura programada (RTP)	64
5.5	Reação de Decomposição do Isopropanol	70
5.6	Difração de raios X pelo método do pó (DRX)	78
5.7	Ensaio catalítico (RVE).....	89
5.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	92

6	CONCLUSÕES.....	94
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	96

RESUMO

No presente trabalho foi estudado o efeito da adição de cálcio, bário e estrôncio (0%-5% em massa) em catalisadores Ni/Al₂O₃, contendo 5% de níquel em massa, frente à reação de reforma a vapor do etanol com o objetivo de inibir a reação de desidratação do etanol, precursor do carbono. Os catalisadores foram preparados por dois métodos: impregnação (I) e co-precipitação (C). Inicialmente todos os catalisadores obtidos foram submetidos a análise de espectroscopia dispersiva em emissão de raios X (EDX), para confirmação de suas composições químicas, em seguida foram aplicados na reação de reforma a vapor do etanol, dentre os catalisadores estudados os que apresentaram a menor formação de eteno foram, 5%Ca-5%Ni/Al (I) e 5%Ca-5%Ni/Al (C) dentre os que continham cálcio; 0,5%Ba-5%Ni/Al (I) e 5%Ba-5%Ni/Al (C) dentre os que continham bário e 5%Sr-5%Ni/Al (I) e 5%Sr-5%Ni/Al (C) dentre os que continham estrôncio, sendo então submetidos as etapas de caracterização, difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP), área superficial específica pelo método BET e reação de decomposição do isopropanol. O desempenho destes catalisadores foi comparado com o obtido para os catalisadores sem aditivos 5Ni/Al(I) e 5Ni/Al(C). O método da impregnação demonstrou ser mais eficiente do que o método da co-precipitação para o alcance dos objetivos do trabalho e o catalisador 5Ca-5Ni/Al (I) foi o mais efetivo na redução da acidez da alumina e conseqüentemente mostrou menor deposição de carbono.

ABSTRACT

Catalysts of Ni/Al₂O₃ containing 5wt% of nickel and modified by calcium, barium and strontium addition (0wt% - 5wt%) were tested in the ethanol steam reforming with the goal of reduce the reaction of dehydration of ethanol, a carbon precursor. The catalysts were prepared by two methods: impregnation (I) and co-precipitation (C). Initially, all catalysts were subjected to analysis by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), to confirm their chemical compositions, then they were applied in the steam reforming of ethanol, Among the catalysts studied those with lower ethene production were: 5%Ca-5%Ni/Al (I), 5%Ca-5%Ni/Al (C) among those containing calcium; 0,5%Ba-5%Ni/Al (I), 5%Ba-5%Ni/Al (C) among those containing barium and 5%Sr-5%Ni/Al (I), 5%Sr-5%Ni/Al (C) among those containing strontium, being submitted to the characterization by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), specific surface area by BET method and reaction of isopropanol decomposition. The performance of these catalysts was compared to with the catalysts without additives 5(wt%)Ni/Al(I) and 5(wt%)Ni/Al(C). The impregnation method was more effective than the method co-precipitation for achieving the objectives of this work and the catalyst 5Ni-5Ca/Al (I) was the more effective in the reduction of alumina acidity and also showed the lower carbon deposition.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma grande discussão sobre a matriz energética mundial, pois a matriz clássica, além de não ser renovável gera problemas econômicos, sociais e políticos, e ainda é uma das principais causadoras de emissões de gases do efeito estufa, que provocam variações climáticas no país.

Existe uma relação crescente entre o consumo de energia e o grau de desenvolvimento dos países. Segundo Goldemberg (2007) o sistema energético mundial é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, situação que definitivamente não pode perdurar, devido ao esgotamento gradativo das reservas destes combustíveis, como também aos efeitos negativos sobre o meio ambiente que resultam de seu uso.

Como pode ser visto na Figura 1, a produção de energia primária mundial durante as últimas décadas foi suportada quase na sua totalidade por três fontes de origem fóssil: carvão, petróleo e gás natural.

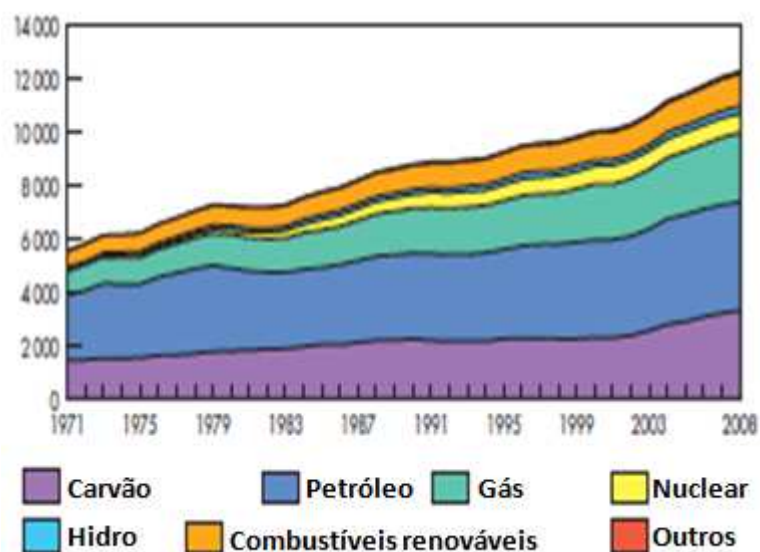


Figura 1- Evolução mundial 1971-2008 do fornecimento total de energia primária por combustível (Mt) (International Energy Agency - Energy Publications, 2010)

De acordo com o World Energy Council (2010) uma das principais preocupações é o esgotamento das reservas das fontes fósseis de energia. A duração do petróleo e do gás natural de acordo com a relação produção/reserva e consumo, tomando como ano base 2008, para o mundo é de 41 anos, enquanto que para a região do Oriente Médio a previsão é de 78 anos, para a América do Sul é de 50 anos. Já os outros países apresentaram indicadores inferiores a média, como no caso da América do Norte, um dos maiores consumidores, tem a previsão de 13 anos como pode ser visto na Figura 2.

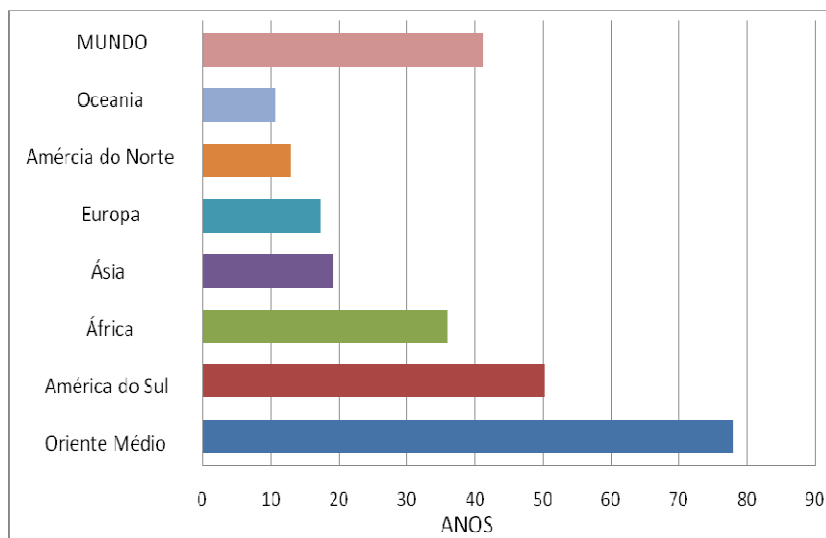


Figura 2- Tempo em anos que as reservas de petróleo e gás natural durariam de acordo com a produção de 2008 (WORLD ENERGY COUNCIL, 2010)

Outro impasse com relação aos combustíveis fósseis está na instabilidade do preço do petróleo. Durante a última década, o preço do petróleo cresceu de forma constante de 2002 a 2007, em 2008 teve um pico de US\$147 o barril e cinco meses mais tarde, caiu para US\$ 33. Após um ano com menos flutuações, em 2010, sinais de recuperação econômica e preocupações com as vulnerabilidades no abastecimento ajudou a empurrar os preços para cima, para mais de US\$ 80 o barril (THE NEW YORK TIMES, 2011) como visto na Figura 3.

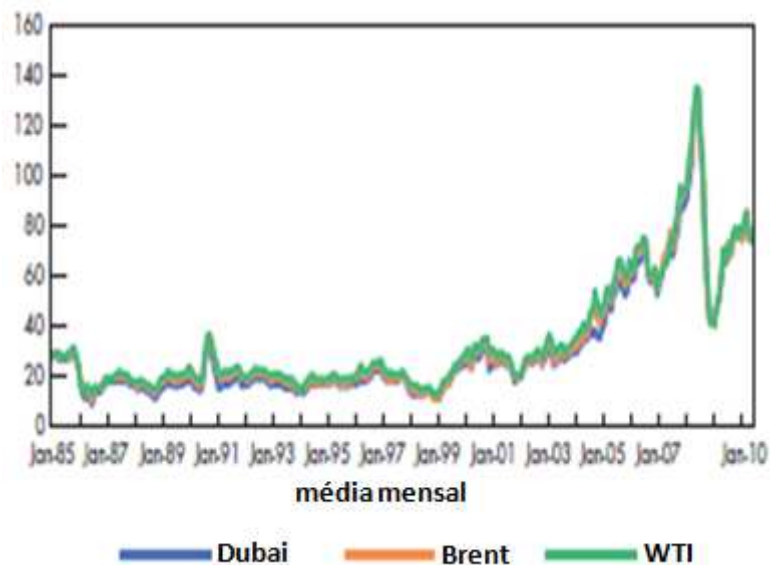


Figura 3- Preços do petróleo bruto US\$/Barril (International Energy Agency - Energy Publications, 2010)

Dessa forma, a instabilidade do preço do petróleo, preocupações sobre segurança energética, aquecimento global e a dependência mundial pelos combustíveis fósseis, propicia à pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias baseadas em energias renováveis, para complementar a matriz energética atual de forma significativa.

O Hidrogênio possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido – 120,7 kJ/g – cerca de três vezes mais calor por grama que o petróleo (PORTAL H₂, 2010) e ele pode ser aplicado nas células eletroquímicas, na qual acontece a eletrólise invertida, ou seja, reação de hidrogênio com oxigênio, formando água e gerando corrente elétrica. As células a combustível possuem alta eficiência (25% a mais que os motores a combustão interna) e ausência de poluentes quando se utiliza o H₂ puro como combustível (Portal H₂, 2010). A energia elétrica gerada por uma célula a combustível pode ser aplicada em fontes móveis, como veículos automotivos, e em fontes estacionárias,

como indústrias e residências, devido a sua eficiência e flexibilidade energética (FIERRO et al., 2005).

Um processo promissor para a produção de H₂ é a reforma a vapor do etanol (RVE) (FISHTIK et al., 2000) e neste trabalho será estudada esta reação química. Este processo ainda é pouco explorado e existe uma grande necessidade em desenvolver catalisadores que sejam eficientes e que levem a uma máxima geração de H₂ com uma mínima formação de depósitos de carbono (coque), visto que estes depósitos são prejudiciais ao funcionamento da célula a combustível. Dessa forma, é fundamental o estudo das variáveis na preparação dos catalisadores e na reação de reforma a vapor do etanol para otimizar este processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

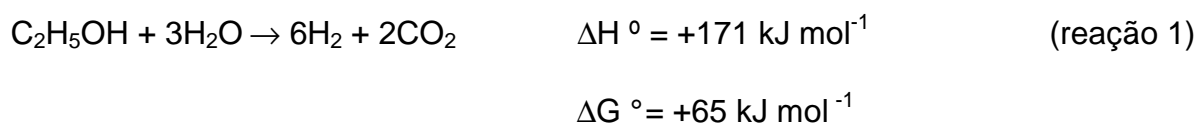
2.1 Reforma a Vapor de Etanol

Há diferentes processos para produção de hidrogênio e entre eles encontram-se a eletrólise da água e reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos e alcoóis, mas 96% do H₂ provêm diretamente de combustíveis fósseis, através da reforma a vapor do gás natural ou metano (RVM), de frações do petróleo, como nafta, e de carvão mineral (SUN et al, 2004).

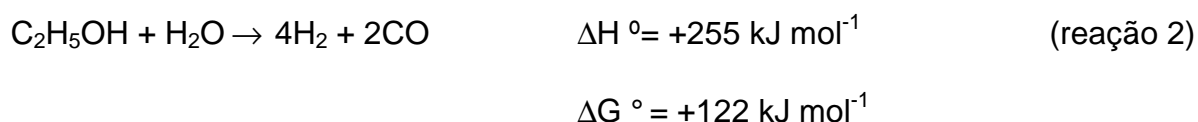
No contexto mundial, Estados Unidos e Brasil são os dois maiores produtores de bioetanol. Juntos produzem cerca de 85% de todo o etanol obtido por via fermentativa. Os Estados Unidos foi o principal fabricante, com produção de cerca de 48 bilhões de litros no ano de 2010, utilizando o milho como matéria-prima. No Brasil, o etanol, cuja produção foi próxima de 30 bilhões de litros em 2010, é

obtido a partir de cana-de-açúcar, num processo que é o mais barato e de melhor balanço energético (EMBRAPA, 2010). Além disso, o Brasil já domina a tecnologia, infra estrutura de produção, distribuição e transporte desse álcool. Outras vantagens incluem a baixa toxicidade do etanol quando comparado a outros combustíveis líquidos, como metanol e gasolina; é pouco poluente, sendo nocivo ao meio ambiente apenas no caso de derramamentos e teoricamente apresenta uma emissão líquida de CO₂ quase nula (CAVALLARO et al., 2003), pois o CO₂ liberado, tanto na produção do etanol, a partir da cana de açúcar ou na subsequente reação de reforma, será consumido durante o processo de renovação da safra da cana de açúcar, fechando o ciclo de carbono (FATSKOSTAS et al., 2002).

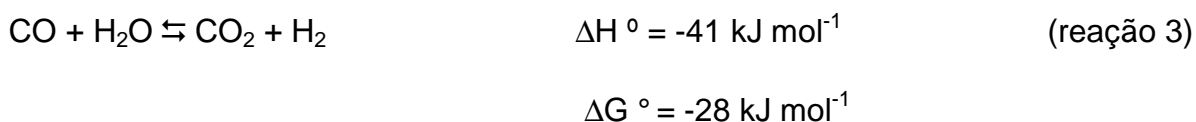
A reação estequiométrica de reforma a vapor do etanol para produção de H₂ é representada pela reação 1 (AUPRÊTRE et al., 2002; HARYANTO et al., 2005)



Teoricamente, esta reação ocorre em duas etapas: na primeira, uma reação endotérmica entre o etanol e vapor d'água produz quatro moléculas de H₂ e duas de CO, de acordo com a reação 2 (WANAT et al., 2004; HARYANTO et al., 2005)



E na segunda, ocorre a chamada reação de deslocamento gás-água (reação “*shift*” WGSR), onde o CO produzido na primeira etapa reage com vapor d’água, produzindo CO₂ e H₂, reação 3 (WANAT et al., 2004; HARYANTO et al., 2005).



A molécula de etanol (Figura 4) possui dois átomos de carbono, por isso, a partir dela diferentes espécies, além das desejadas, podem ser formadas, através de reações paralelas que podem ocorrer sobre a superfície do catalisador (reações de 4 a 12).

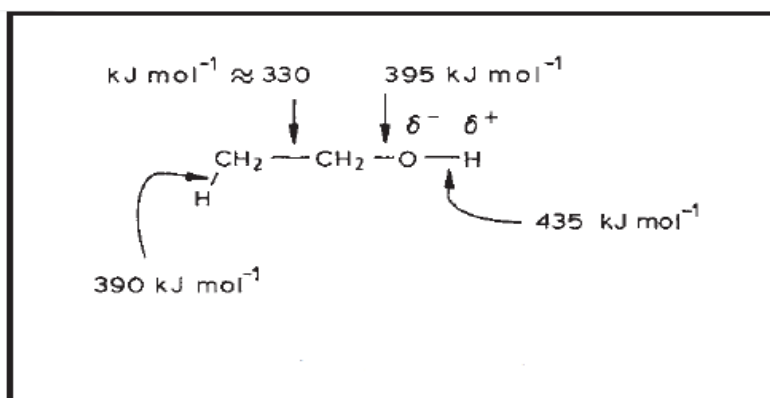


Figura 4- Energia de ligação aproximada para molécula de etanol (IDRISS, 2004).

Assim, a natureza do catalisador e as condições reacionais, podem orientar a reação para o produto(s) desejado(s). Dessa maneira o equilíbrio não é simples e o papel do catalisador é crucial (IDRISS, 2004). Para Haryanto et al. (2005) bons catalisadores de RVE são considerados eficientes se trabalharem em uma ampla faixa de temperatura,

apresentarem alta seletividade para H₂, e baixa seletividade para os subprodutos, além de serem duráveis, resistentes em relação aos choques e apresentarem baixo custo efetivo.

Como já foi dito, além das reações 1, 2 e 3 várias outras reações podem ocorrer formando subprodutos a partir das reações abaixo (IDRISS, 2004; HARYANTO et al., 2005):

A decomposição ou cracking do etanol para metano, seguido pela reforma a vapor:



A desidrogenação do etanol para acetaldeído seguido da descarbonilação ou reforma a vapor:



A decomposição do etanol em acetona seguida da reforma a vapor:



A desidratação do etanol, formando éter etílico:



A formação de ácido acético pela oxidação do acetaldeído:



As reações de metanação:



E as reações envolvidas na formação de carbono; como a desidratação do etanol seguida pela polimerização do eteno;



a decomposição do metano;



e a reação de Boudouard:



Um dos problemas das reações de RVE é a produção de CO, que mesmo presente em baixas concentrações pode bloquear a superfície do eletrocatalisador da célula a combustível, provocando uma diminuição do desempenho catalítico da célula, portanto tem sido intensificada a pesquisa por catalisadores que transformem

rapidamente CO em CO₂ (reação 3) e que ainda sejam altamente seletivos para a produção de H₂. Além disto, outro grande problema enfrentado, o qual é objeto de estudo de muitas pesquisas é a formação de carbono que ainda será discutido neste trabalho.

Dos trabalhos publicados sobre reforma a vapor de etanol, destacam-se os de Haga et al. (1997) os quais foram um dos primeiros a estudar a RVE e testaram catalisadores de Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Ru, Pt e Rh suportados em Al₂O₃, a temperatura de 400°C e razão molar de água/etanol= 4. Eles observam que os catalisadores de Co, Fe, Ni, Cu, Ru, Pt e Rh são ativos para reação de reforma a vapor de etanol, enquanto que sobre os demais esta reação não acontece.

Urasaki et al. (2008) e Hayanto et al. (2005) em seus estudos consideraram Rh, Co e Ni os metais mais promissores para RVE, sendo o Rh o mais ativo, mas seu uso é economicamente desfavorável. Por outro lado o Ni e o Co geralmente sofrem desativação devido à formação de carbono e sinterização.

Em geral, para reações de reforma a vapor de etanol é necessário temperaturas acima de 500°C, condições atmosféricas de pressão e água em excesso (normalmente utiliza-se a razão molar água/etanol maior que 3:1) para que haja conversão completa do etanol e gaseificação do carbono. A quantidade de catalisador e o fluxo dos reagentes que determinam o tempo de contato (W/F) também são importantes e depende do tamanho e do tipo do reator utilizado (FATSKOSTAS et al., 2002; HARYANTO et al.,2005).

Catalisadores de Ni impregnados em diferentes suportes foram estudados por Fatskostas et al. (2002) e testes de RVE foram realizados entre 300°C e 800°C. Os autores observaram que a medida que a temperatura de reação era aumentada

havia uma diferença significativa no desempenho dos catalisadores apresentando um aumento na seletividade do H_2 , principalmente devido a uma diminuição progressiva da seletividade para CH_3CHO e CH_4 . Neste mesmo trabalho o efeito da razão molar água/etanol também foi estudado e observou-se que quando houve uma diminuição desta razão de 3:1 para 2:1 em uma mesma temperatura, ocorreu uma rápida desativação dos catalisadores.

De acordo com Haryanto et al. (2005) catalisadores de Ni/Al_2O_3 para temperaturas superiores a $500^\circ C$ converteram 100% do etanol, apresentaram alta seletividade para H_2 (91%) e alcançaram a produção de 5, 2 mols de H_2 por mol de C_2H_5OH (valor este muito próximo da estequiometria da reação que é de 6:1), estes catalisadores apresentaram um desempenho equivalente aos catalisadores de Rh/Al_2O_3 , porém Ni/Al_2O_3 desativou rapidamente devido à formação de coque.

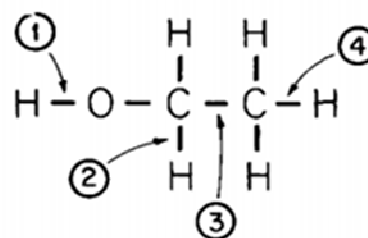
Freni et al. (2003) observaram que catalisadores de Ni exibiram maior atividade e seletividade para H_2 do que catalisadores de Co aplicados a RVE devido a menor tendência do Ni em oxidar durante a reação e de promover as reações de metanação (reações 13 e 14).

Muitos estudos reportam que catalisadores de Ni apresentam bom desempenho para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor de alcoóis, (MARINO et al., 2004; FATSIKOSTAS; VERYKIOS, 2004; HARYANTO et al.,2005). Eles são largamente empregados em razão do seu baixo custo e da sua atividade atuando no favorecimento da quebra da ligação C-C. Além disso, o Ni também é ativo para hidrogenação, portanto ajuda na combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador para formar o hidrogênio molecular (NI; LEUNG; LEUNG, 2007).

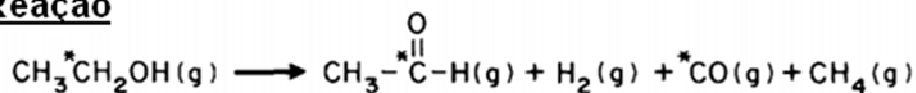
Haryanto et al. (2005) discutiram os vários caminhos de reação sobre catalisadores metálicos e sugeriram que diferentes catalisadores induzem a diferentes formas de produzir hidrogênio, ou seja, não existe um mecanismo específico para a reforma a vapor do etanol, pois cada metal apresenta um comportamento que pode ser explicado considerando a sua atividade para reações específicas que serão envolvidas no mecanismo de reação (VAIDYA; RODRIGUES, 2006). Então o primeiro passo para tentar compreender o caminho da reação é examinar as possibilidades de interação entre o metal e a molécula de etanol.

Segundo estudos realizados por Gates et al. (1986) a quebra das ligações químicas do etanol sobre superfícies de Ni acontecem na seguinte ordem: O-H, CH₂-C-C, CH₃- . Portanto a primeira etapa do mecanismo de clivagem da molécula de etanol é a desidrogenação, formando o intermediário etoxi o qual depois será decomposto nas demais espécies, como sugere o esquema a seguir:

Sequência de quebra das ligações



Reação



Esquema do mecanismo

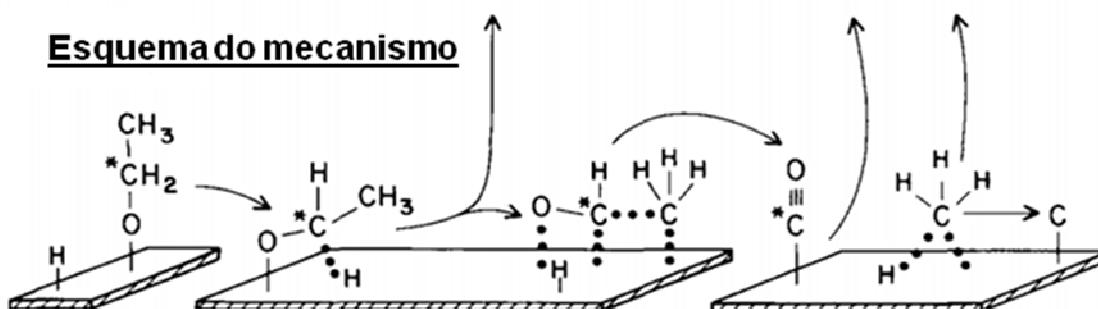
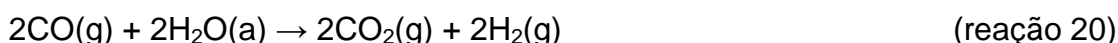


Figura 5- Esquema de adsorção da molécula de etanol sobre o níquel (GATES et al., 1986)

Depois desta etapa o mecanismo pode seguir com as reações 19 e 20:



2.2 Catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Alguns sistemas catalíticos são compostos apenas por uma única substância, mas a maioria dos catalisadores são constituídos por três componentes, cada um deles com diferentes finalidades (LOGLI, 2008), são estes:

- A fase ativa, que é a responsável pela ocorrência da reação química;

- O promotor, uma espécie adicionada ao catalisador, geralmente em pequenas quantidades, com o intuito de melhorar alguma propriedade do catalisador, como sua atividade, seletividade ou estabilidade;
- O suporte, que é o responsável por sustentar a fase ativa de um catalisador, sendo sua principal função aumentar a área específica do componente ativo. Os efeitos químicos do suporte no catalisador não são desprezíveis, e estas interações são objetos de estudo de muitas pesquisas, pois o suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, a atividade, a estabilidade, entre outras propriedades dos catalisadores.

Em reações de reforma a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é muito utilizada como suporte devido sua alta área superficial, seu baixo custo e sua elevada resistência térmica e mecânica. Todavia, sua acidez favorece a reação paralela de desidratação do etanol, levando à formação de eteno, um precursor do coque (reações 15 e 16), o que conseqüentemente irá levar a uma progressiva desativação do catalisador (ALBERTON et al., 2007).

Estudos realizados por Alberton et al. (2007) a respeito da distribuição dos produtos da RVE realizados sobre $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob as mesmas condições reacionais, mostraram que a acidez do suporte tem efeito sobre a distribuição dos produtos. O catalisador que utilizou o óxido de alumínio na sua forma mais ácida ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresentou uma fração molar do eteno de 0,15, já o catalisador que utilizou o óxido de alumínio na sua forma não ácida ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresentou uma fração molar do eteno de 0,0. Desta forma, estes estudos confirmaram a alta dependência que existe entre a formação de eteno e a presença de sítios ácidos.

2.3 Formação de Coque e estratégias para a sua minimização

Coque é um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) as praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas, pois estes depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica (FIGUEREIDO; RIBEIRO,1987). Já o coqueamento, consiste na deposição dessas substâncias sobre a superfície do catalisador, podendo causar bloqueio dos poros e dos sítios ativos, este processo é uma das principais causas da desativação dos catalisadores.

De acordo com Figuerido e Ribeiro (1987) e Trimm (1997) a formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre do seguinte modo: O hidrocarboneto é adsorvido e dissociado sobre a superfície metálica, produzindo espécies de carbono altamente reativas ($C\alpha$), que é provavelmente um carbono atômico. A maioria dos $C\alpha$ podem ser gaseificados, mas alguns são convertidos a $C\beta$, provavelmente por polimerização ou rearranjo do $C\alpha$.

Este $C\beta$ pode ser gaseificado ou pode se dissolver e difundir através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma cristalitos metálicos são destacados da superfície e transportados com os filamentos em crescimento. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos, chamados carbono “whiskers” e mantém a superfície ativa disponível, porém o contínuo crescimento dos filamentos tem como consequência a fragmentação do catalisador com perda de fase ativa e o entupimento do leito reacional. É possível também que ocorra a nucleação do $C\beta$ sobre a superfície, conduzindo a formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador, chamados carbono “encapsulante”.

Tendo em vista os problemas causados pelo coque, é de grande interesse definir estratégias que em condições normais de operação, diminuam a deposição de coque.

Uma estratégia utilizada para minimizar a formação de coque é utilizar alimentações não-estequiométricas de água, ou seja, água em excesso, para que promova a gaseificação do carbono (reação 21). Porém, conforme Trim (1997) mesmo ajustando a razão vapor/carbono a uma alimentação que favoreça a gaseificação do carbono depositado no catalisador, a cinética do processo pode ser demorada.



Em aplicações industriais a gaseificação é acelerada pelo uso de metal alcalino ou suporte contendo metal alcalino, o uso destes aditivos básicos facilita a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas, acelerando a oxidação do carbono a CO. Matérias a base de magnésio e potássio são os mais usados, entretanto outros promotores estão sendo desenvolvidos.

Neste mesmo estudo no qual Trim (1997) estudou a formação de coque e sua minimização durante as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos o autor afirma que a formação de coque resulta principalmente das reações catalíticas e o controle da formação deste coque depende principalmente do controle dos intermediários cinéticos da reação.

Assim o uso de aditivos/promotores básicos (K, Mg, Ca) que neutralizem os sítios ácidos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e conseqüentemente inibam a reação de desidratação do etanol (reação 15), tem sido sugerido como alternativa para a diminuição da

formação do eteno um intermediário do coque, (VIZCAÍNO et al., 2008; LISBOA et al., 2005; FRUSTERI et al., 2004). Além disso, o uso de aditivos ou promotores básicos também favorecem a adsorção de H₂O na superfície, auxiliando na redução da velocidade de deposição de C (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2007; TRIM, 1997).

Vizcaíno et al. (2008) comprovaram que a adição de pequenas quantidades de Mg em catalisadores de Ni/Al₂O₃ provocou uma significativa redução na deposição de coque na reação de RVE devido a diminuição da acidez do suporte e conseqüentemente, ocorreu um aumento da atividade catalítica devido a menor formação de eteno que concorre com o etanol pelos sítios ativos do Ni.

Denis et al. (2008) realizaram estudos com o catalisador Ni/Al₂O₃ promovido com 1% em massa de Na e observaram que a presença de sódio no catalisador inibiu fortemente a reação de desidratação do etanol sobre óxido de alumínio, diminuiu a seletividade para formação de eteno e aumentou a seletividade para CO₂.

3 OBJETIVOS

A partir das considerações apresentadas sobre a necessidade de estudar novas fontes de energia e no intuito de desenvolver catalisadores ativos, estáveis e seletivos para a reação de reforma a vapor do etanol, o objetivo desse trabalho foi estudar o efeito da adição de espécies alcalinas (Ca, Ba e Sr) no suporte Al_2O_3 em catalisadores de Ni por diferentes metodologias. Visando à redução da acidez da alumina e conseqüentemente uma menor formação de eteno e deposição de carbono.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais Utilizados

Gama alumina comercial – γ -Al ₂ O ₃	(Alfa-Aesar)
Nitrato de Níquel – Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (99,99%)	(Alfa-Aesar)
Nitrato de Cálcio – Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (99,0 - 103,0%)	(Vetec)
Nitrato de Bário – Ba(NO ₃) ₂ (99,0%)	(Vetec)
Nitrato de Estrôncio – Sr(NO ₃) ₂ (99,0%)	(Vetec)
Nitrato de alumínio – Al(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O (98,0 - 102,0%)	(Alfa-Aesar)
Carbonato de amônia – (NH ₄) ₂ CO ₃	(J.T.Baker)
Hidróxido de amônia – NH ₄ OH	(Qhemis)
Etanol P.A. – C ₂ H ₅ OH	(Qhemis)
Álcool Isopropílico P.A. – CH ₃ CHOHCH ₃	(Qhemis)
Água deionizada	
Ar sintético	(AGA)
Nitrogênio (ultrapuro) – N ₂	(AGA)
Mistura Hidrogênio/Ar (H ₂ = 1,96%; Ar = balanço)	(AGA)
Hidrogênio (ultrapuro) – H ₂	(AGA)
Hélio (ultrapuro) – He	(AGA)

4.2 Preparação dos suportes

Os suportes dos catalisadores foram preparados pelo método da impregnação e pelo método da co-precipitação para fins comparativos.

4.2.1 Método da Impregnação

Na impregnação, o sal de nitrato precursor do aditivo, Ca, Ba, Sr, foi pesado, dissolvido em água destilada e adicionado a um balão juntamente com a gama-alumina (γ -Al₂O₃) comercial, sendo esta antes do processo triturada (tamanho das partículas entre 60-70 mesh: 0,208 – 0,175 mm) e aquecida a 500°C para estabilização térmica. Em seguida, o balão foi acoplado a um rotoevaporador a baixa pressão. Esse sistema foi mantido a temperatura de 80°C sob pressão reduzida até remoção completa do solvente.

Após a impregnação dos aditivos, os suportes foram levados a estufa 80°C por 24h para eliminar o excesso do solvente, em seguida foram calcinados a 550°C por 3h, com rampa de 5°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 30 mL min⁻¹ para obtenção das fases óxidas.

A partir desse procedimento foram obtidos os suportes com os seguintes teores em massa: 0,5%Ca/Al₂O₃, 2,5%Ca/Al₂O₃, 5%Ca/Al₂O₃; 0,5%Ba/Al₂O₃, 2,5%Ba/Al₂O₃, 5% Ba/Al₂O₃ e 0,5% Sr/Al₂O₃, 2,5% Sr/Al₂O₃, 5% Sr/Al₂O₃.

4.2.2 Método da Co-precipitação

Na co-precipitação o sal de nitrato precursor do aditivo, Ca, Ba, Sr, foi pesado, dissolvido em água e adicionado a uma bureta, o sal de nitrato precursor da alumina também foi pesado, dissolvido e adicionado a mesma bureta. Paralelamente em uma segunda bureta foi adicionada solução de carbonato de amônia para a precipitação dos nitratos.

Essas duas soluções foram simultaneamente gotejadas em um béquer sob agitação, contendo água deionizada. Antes de começar o pH foi ajustado entre 9 e 10 com solução de hidróxido de amônia 5 M.

Após essa etapa a solução permaneceu em descanso por 24 h, em seguida o precipitado foi lavado com água deionizada por aproximadamente 3 h, até pH próximo de 7, depois foi levado para estufa por 24 h, seguido de calcinação a 550°C por 3 horas, com rampa de 5°C min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 30 mL min⁻¹ para obtenção dos óxidos.

Seguindo esse procedimento, foram obtidos os suportes com os seguintes teores em massa: 1%Ca/Al₂O₃, 2,5%Ca/Al₂O₃, 5%Ca/Al₂O₃; 1%Ba/Al₂O₃, 2,5%Ba/Al₂O₃, 5%Ba/Al₂O₃ e 1%Sr/Al₂O₃, 2,5%Sr/Al₂O₃, 5% Sr/Al₂O₃. Além destes suportes contendo aditivos, foi precipitado a alumina pura, utilizando apenas o nitrato de alumínio e a solução de carbonato de amônia para a precipitação do nitrato.

4.3 Preparação dos Catalisadores

Após a obtenção dos suportes por ambas as metodologias, 5% em massa de níquel foi incorporado sobre estes. Foi utilizado o método da impregnação e com as mesmas condições utilizadas na preparação dos suportes por este método. Por fim, foram obtidos os catalisadores denominados 0,5Ca-5Ni/Al(I), 2,5Ca-5Ni /Al(I), 5Ca-5Ni/Al(I); 0,5Ba-5Ni/Al(I); 2,5Ba-5Ni/Al(I); 5Ba-5Ni/Al(I) e 0,5Sr-5Ni/Al(I), 2,5Sr-5Ni /Al(I), 5Sr-5Ni/Al(I), onde os números indicam os teores em massa e a letra (I) é para especificar o método de preparação do suporte. Além destes, foram obtidos os catalisadores denominados: 1Ca-5Ni/Al(C), 2,5Ca-5Ni/Al(C), 5Ca-5Ni/Al(C); 1Ba-5Ni/Al(C); 2,5Ba-5Ni/Al(C); 5Ba-5Ni/Al(C) e 1Sr-5Ni/Al(C), 2,5Sr-5Ni/Al(C), 5Sr-5Ni/Al(C), onde os números indicam os teores em massa e a letra (C) indica o método utilizado na preparação do suporte.

Além destes catalisadores contendo aditivos, catalisadores sem aditivos, com 5% em massa de níquel depositados apenas sobre a alumina pura, também foram obtidos, estes foram denominados 5Ni/Al(I) e 5Ni/Al(C).

É importante ressaltar que a etapa de impregnação do níquel foi a mesma para todos os suportes, tanto para os sem aditivos impregnado e precipitado, quanto para os com aditivos impregnados e co-precipitados, para assim, analisar o efeito da preparação do suporte.

4.4 Caracterização dos Catalisadores

Para análise da composição, estrutura e propriedades dos catalisadores, estes foram caracterizados através das técnicas: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.), difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP) e reações de decomposição do isopropanol.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia

dispersiva de raios X (MEV-EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios-X, a superfície do sólido é varrida com feixes de elétrons energéticos. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra gera partículas e radiação, que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação deste feixe de elétrons com amostra, incluindo elétrons retro-espalhados, secundários e Auger; fótons de fluorescência de raios-X; e outros fótons de várias energias. Todos esses sinais são usados para estudo de sólidos, neste caso foi utilizado os elétrons retroespalhados e secundários, os quais servem como base na imagem da microscopia eletrônica de varredura e a emissão de raios-X, o qual é utilizado para a análise de EDX(ZONETTI, 2007).

A análise de EDX foi utilizada para identificar a composição química dos catalisadores. A partir da emissão do raios-X e indica a variação da massa atômico das espécies da superfície, fornecendo assim informações qualitativa e semi

quantitativa dos sólidos (GOLDSTEIN,1992).O espectro obtido consiste numa série de picos representativos do tipo e da quantidade relativa de cada elemento na amostra (WACHS,1992).

As amostras dos catalisadores foram trituradas e depois foram feitas pastilhas para a análise. As análises de EDX foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeis, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio,Oxford modelo 7060 e resolução 133 eV.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos e foi utilizada para visualizar os tipos de depósitos carbonáceos e as características do catalisador ao final da reação de 24 h de reforma a vapor do etanol. A amostra do catalisador após a reação foi suspensa em etanol, sonicada e disposta sobre uma placa. O aparelho utilizado foi o mesmo já citado, operando com feixes eletrônicos de 20 kV e para a análise, a amostra foi recoberta com ouro por pulverização catódica (sputtering).

4.4.2 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. A adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são controladas pelo formato e dimensão dos poros, e estes fenômenos podem interferir na seletividade de uma reação catalítica. A determinação da área superficial específica dos catalisadores baseia-se no volume de nitrogênio adsorvido necessário para formar uma monocamada na superfície a ser analisada. Este volume pode ser calculado a partir do volume de gás adsorvido em diversas pressões relativas p/p_0 , na temperatura do nitrogênio líquido. Para os valores de p/p_0

têm-se os volumes de nitrogênio adsorvidos, V , e através da equação de B.E.T. elaborada por Braunauer Emmet e Teller, equação 1 (CARDOSO, 1987), determina-se o volume de N_2 adsorvido para formar a monocamada;

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

onde, p_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido, V é o volume de N_2 adsorvido a pressão p/p_0 , V_m é o volume de N_2 para cobrir a monocamada do adsorbato e C é a constante do sistema gás-sólido.

Uma curva de $\frac{p}{v(p_0-p)}$ versus (p/p_0) pode ser construída, é a chamada isoterma de adsorção, e os coeficientes angular e linear são determinados, obtendo-se os valores de V_m e C , respectivamente. Utilizando o V_m (cm^3) obtido determina-se a área superficial específica (S_g) do catalisador através da equação 2:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / m_a \quad (\text{Equação 2})$$

onde n é $6,023 \times 10^{23} / 22,414$ (moléculas/ cm^3), σ é a área de cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido (16Å) e m_a é a massa de amostra (g) (CARDOSO, 1987). Para esta análise foi utilizado um equipamento Quantachrome NOVA-1000.

4.4.3 Difração de Raios X pelo método do pó (DRX)

Essa técnica permite identificar a estrutura cristalina presente através de efeitos de interferência de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda,

os chamados raios-X. Estes são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, sendo assim apropriados para investigarem a estrutura interna da amostra.

A amostra, na forma de pó é submetida a um feixe monocromático de raios-X, se for cristalina ela é constituída por um grande número de cristalitos orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Assim todo conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexões e apresentará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do feixe incidente (WEST, 1985).

A radiação refletida é registrada e forma-se o difratograma, o qual é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2Θ). O difratograma é constituído por uma série de picos característicos da substância estudada, referente a um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. Para identificá-los utiliza-se a lei de Bragg, equação 3.

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (\text{Equação 3})$$

onde, Θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de refração e d a distância entre os planos inter-reticulares.

Para as análises de DRX dos catalisadores foi utilizado um difratômetro URD-6 Carl Zeiss com radiação $K\alpha$ do cobre $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, com o ângulo 2Θ percorrido de 10° a 85° .

As análises foram feitas antes e depois das reações. A identificação das fases foi realizada por comparação com dados do padrão JCPDS.

4.4.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica utiliza a passagem de uma mistura gasosa (hidrogênio como agente redutor diluído em um gás inerte) sobre a amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada, o que permite a medida do consumo de H₂ mediante um detector de condutividade térmica. O perfil de RTP consiste de um ou mais picos, sendo que cada pico formado corresponde a um processo de redução, envolvendo um óxido particular presente na amostra. A área sob o pico será proporcional a quantidade total de H₂ consumido na redução da espécie em questão.

Essa técnica pode ser aplicada para sólidos com um ou mais óxidos redutíveis presentes, e é utilizada para o estudo das temperaturas de redução e da distribuição de espécies oxidadas presentes na amostra. Esse processo tem sido largamente aplicado na caracterização de catalisadores metálicos (Maia, 2007).

Em um reator de quartzo com formato de “U” foi colocado uma pequena quantidade da amostra e este foi introduzido em um forno que possui controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. O sistema foi aquecido a uma taxa de 5°C min⁻¹ sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂/Ar (1,96%v/v).

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Sistema analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector e condutividade térmica.

4.4.5 Decomposição do Isopropanol

Para a avaliação da acidez do suporte foram realizados ensaios de decomposição do isopropanol em linha de reação catalítica (Figura 6). Os ensaios

foram realizados na mesma linha que será descrita na seção 4.4.1, seguindo as mesmas etapas, porém sob condições diferentes. O reator contendo 150mg do catalisador foi alimentado com isopropanol P.A. com auxílio da bomba dosadora, à vazão de 2,5 mL h⁻¹ e diluído em N₂ na vazão de 75 mL min⁻¹. Estas reações foram de 90 minutos, realizadas nas temperaturas de 325°C, 350°C e 375°C. Antes do início das reações, os catalisadores também foram reduzidos a 850°C por 1 h, sob fluxo de H₂ à 40 mL.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Os efluentes gasosos e líquidos também foram analisados nos mesmos cromatógrafos que serão descritos na seção 4.4.1.

4.5 Ensaios Catalíticos

4.5.1 Reforma a vapor do Etanol

Para a avaliação do desempenho catalítico foram realizadas reações de reforma a vapor do etanol, na linha de reação catalítica (Figura 6), analisando assim a atividade para geração de eteno e hidrogênio e a estabilidade dos sólidos frente aos processos de desativação.

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo (quartzo), contendo lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 150 mg do catalisador a ser estudado. O reator foi alimentado com a mistura água/etanol com razão molar de 3:1 com auxílio de uma bomba dosadora (ELDEX), à vazão de 2,5mL.h⁻¹. Foram feitas reações à 500°C, 550°C e 600°C, por 6 h e 24 h. Antes do início das reações, os catalisadores foram reduzidos a 850°C por 1 h, sob fluxo de H₂ à 40 mL.min⁻¹, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para transformar a fase oxidada em fase metálica.

As reações na linha catalítica acontecem segundo as seguintes etapas: A solução é alimentada até o evaporador que se encontra a 180°C, em seguida passa pelo reator onde está presente o catalisador e ocorrem às reações, o efluente passa por um condensador para a separação das fases líquida e gasosa. A fase líquida fica retida no condensador até o final da reação. A fase gasosa passa por um filtro de zeólita, para que as possíveis partículas líquidas remanescentes sejam retiradas, e então é dirigida ao cromatógrafo por intermédio de válvulas pneumáticas de injeção.

Os gases efluentes do reator são analisados em linha por cromatografia a gás utilizando-se um cromatógrafo Varian Chrompack, modelo 3800. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotada do tipo peneira molecular 13X que utiliza N₂ como gás de arraste para a quantificação do H₂ e Porapak N que utiliza He como gás de arraste para a quantificação de N₂, CO₂, CH₄, CO e C₂H₂. Os resultados coletados são integrados em tempo real com ajuda de um programa do cromatógrafo.

Após o tempo de reação estudado (6h), o fluxo dos reagentes é interrompido, o líquido é recolhido e o reator é guardado em estufa para posteriores análises.

O produto líquido é analisado em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG 2014 com detector de ionização de chamas (FID), coluna carbowax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25µm. A temperatura inicial da análise foi 35°C e a final foi 150°C, com velocidade de aquecimento de 5°C.min⁻¹

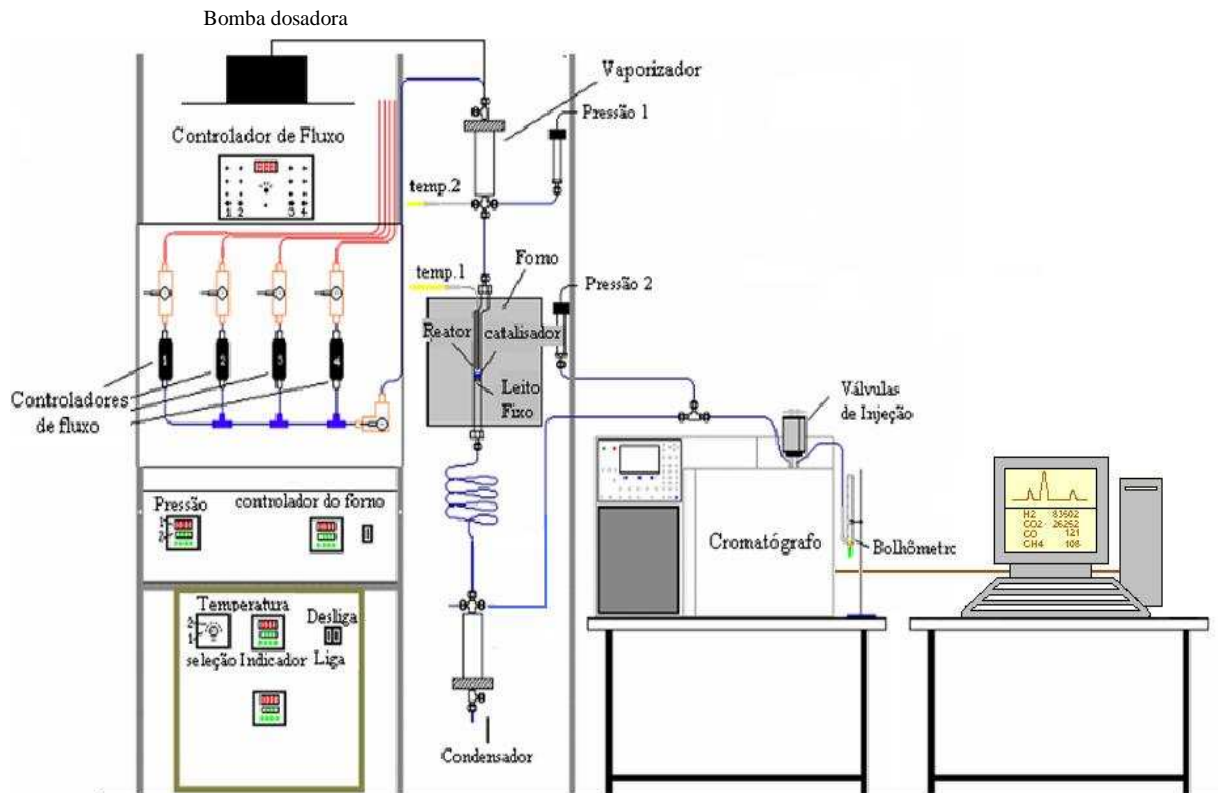


Figura 6- Ilustração da linha de reação utilizada para testes catalíticos.

4.5.2 Cálculos realizados

Para o cálculo das conversões do etanol e do isopropanol, X_{etanol} e $X_{\text{isopropanol}}$ respectivamente, foi utilizada a equação 4;

$$X(\text{etan. ou isop.}) = \frac{n_{\text{total}} - n_{\text{residual}}}{n_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

n_{total} = número de mols de etanol ou isopropanol alimentado

n_{residual} = número de mols de etanol ou isopropanol não reagido

Para determinar o número de mols dos produtos gasosos formados, utilizaram-se padrões externos de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e eteno. Para determinar o número de mols dos produtos líquidos utilizaram-se padrões externos para obter as curvas analíticas dos possíveis produtos líquidos, dentre eles etanol, acetaldeído, éter etílico, acetona, acetato de etila, ácido acético e o isopropanol utilizado para as reações de decomposição do isopropanol. Com base nas curvas analíticas, determinou-se a concentração dos produtos contidos nas amostras em mol.L⁻¹, multiplicando esta concentração pelo volume de líquido condensado e dividindo pelo tempo de reação, determinou-se o número de mols médio de cada produto líquido.

A partir daí, pode-se determinar a seletividade para cada produto (gasoso e líquido) formado, considerando a razão entre mols do produto desejado formado e mols de etanol ou isopropanol convertido como mostra a equação 5

$$S \text{ (seletividade)} = \frac{\text{mol produzido}}{\text{mol convertido}} \quad \text{(Equação 5)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

A Tabela 1 apresenta os percentuais médios dos teores de Ni, Ca, Ba e Sr encontrados pelas análises de EDX e seus respectivos desvios padrões, para os catalisadores impregnados e a Tabela 2 dos catalisadores co-precipitados. Observou-se que todos os desvios foram menores que 1 e que todos os catalisadores apresentaram uma percentagem real próxima da esperada, as

pequenas diferenças são decorrentes da manipulação dos reagentes e, no caso dos catalisadores co-precipitados, da etapa de lavagem.

As análises de EDX foram realizadas escolhendo três pontos distintos para uma mesma amostra, os valores apresentados nas tabelas abaixo são as médias dos três pontos analisados.

Tabela 1- Média percentual dos metais nos catalisadores impregnados

Catalisadores Impregnados	%Ni Esperado	%Ni Real	% Aditivo Esperado	% Aditivo Real
5Ni/Al(I)	5,0	5,1±0,5	---	---
0,5Ca-5Ni/Al(I)	5,0	5,2±0,1	1,0	0,5±0,02
2,5Ca-5Ni/Al(I)	5,0	3,9±0,4	2,5	2,5±0,2
5Ca-5Ni/Al(I)	5,0	4,2±0,7	5,0	4,7±0,2
0,5Ba-5Ni/Al(I)	5,0	6,0±0,4	1,0	0,6±0,2
2,5Ba-5Ni/Al(I)	5,0	4,0±0,6	2,5	2,5±0,3
5Ba-5Ni/Al(I)	5,0	5,3±0,3	5,0	6,7±0,5
0,5Sr-5Ni/Al(I)	5,0	4,4±0,1	1,0	0,4±0,05
2,5Sr-5Ni/Al(I)	5,0	4,8±0,2	2,5	2,2±0,4
5Sr-5Ni/Al(I)	5,0	4,9±0,3	5,0	4,2±0,1

Tabela 2- Média percentual dos metais nos catalisadores co-precipitados

Catalisadores Co-precipitados	%Ni Teórico	%Ni Real	% Aditivo Teórico	% Aditivo Real
5Ni/Al(C)	5,0	4,5±0,7	---	---
1Ca-5Ni/Al(C)	5,0	5,3±0,3	1,0	1,1±0,1
2,5Ca-5Ni/Al(C)	5,0	4,5±0,1	2,5	2,1±0,02
5Ca-5Ni/Al(C)	5,0	4,3±0,4	5,0	5,4±0,6
1Ba-5Ni/Al(C)	5,0	3,9±0,7	1,0	1,3±0,1
2,5Ba-5Ni/Al(C)	5,0	4,2±0,9	2,5	1,9±0,3
5Ba-5Ni/Al(C)	5,0	5,5± 0,1	5,0	4,0±0,2
1Sr-5Ni/Al(C)	5,0	4,2±0,1	1,0	0,7±0,1
2,5Sr-5Ni/Al(C)	5,0	3,9±0,4	2,5	2,2±0,4
5Sr-5Ni/Al(C)	5,0	5,1±0,6	5,0	4,3±0,3

5.2 Ensaios catalíticos preliminares RVE

Antes das demais caracterizações foram realizados testes catalíticos de reforma a vapor do etanol com o objetivo de selecionar os melhores catalisadores frente à reação, ou seja menor seletividade para eteno. Nesta etapa procurou-se avaliar o melhor teor de cada aditivo (Ca, Ba, Sr) entre os catalisadores impregnados e co-precipitados. Por fim, dos 18 catalisadores contendo aditivos, foram selecionados 6 catalisadores para dar continuidade aos estudos, Estas seleções foram realizadas de acordo com o esquema a seguir:

✓ Grupo do Cálcio:

Catalisadores promovidos com Ca			
Impregnados:		Co-precipitados:	
0,5Ca-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor	1Ca-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor
2,5Ca-5Ni/Al(l)		2,5Ca-5Ni/Al(l)	
5Ca-5Ni/Al(l)		5Ca-5Ni/Al(l)	

✓ Grupo do Bário:

Catalisadores promovidos com Ba			
Impregnados:		Co-precipitados:	
0,5Ba-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor	1Ba-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor
2,5Ba-5Ni/Al(l)		2,5Ba-5Ni/Al(l)	
5Ba-5Ni/Al(l)		5Ba-5Ni/Al(l)	

✓ Grupo do Estrôncio:

Catalisadores promovidos com Sr			
Impregnados:		Co-precipitados:	
0,5Sr-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor	1Sr-5Ni/Al(l)	} Escolha do melhor teor
2,5Sr-5Ni/Al(l)		2,5Sr-5Ni/Al(l)	
5Sr-5Ni/Al(l)		5Sr-5Ni/Al(l)	

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com os 18 catalisadores de Ni contendo aditivos e com os 2 catalisadores de Ni sem aditivos. Estes resultados

mostram a seletividade dos produtos gasosos em (mol produzido/ mol etanol convertido) em função do tempo de reação (minutos).

É importante dizer que todas as reações foram realizadas a 500°C, condição essa favorável a formação de eteno (reação 15), justamente para poder avaliar o comportamento do catalisador perante a inibição da reação de desidratação do etanol, pois conforme estudos realizados por Farjado e Probst (2006) a seletividade máxima para o eteno é alcançada entre 450°C e 500°C em contra partida, catalisadores de Ni necessitam de temperaturas superiores a 500°C para apresentarem alta seletividade a H₂ em reações de RVE.

Além disso, o teor de Ni adicionado (5% em massa) foi baixo justamente para propiciar uma baixa cobertura da superfície do suporte, o que facilita seu estudo.

- Catalisadores de Ni sem aditivos

Para fins comparativos com os catalisadores contendo aditivos, primeiro foram feitos os ensaios com o catalisador sem aditivo impregnado (figura 7 (a)) e com o catalisador sem aditivo co-precipitado (figura 7 (b)). Pelos resultados dos testes catalíticos (figura 7) observou-se um comportamento muito similar entre os dois catalisadores não promovidos. Para ambos houve um aumento na seletividade para o eteno com o tempo de reação. Este comportamento é devido à natureza ácida dos suportes que beneficia a reação de desidratação do etanol (Reação 15), que compete com a reação de reforma do etanol (Reação 1).



Esta alta seletividade para eteno em catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a responsável pela queda na seletividade do H_2 , e pela alta formação de carbono, sendo em média 1,9 mmol/h para 5Ni/Al(I) e 2,02 mmol/h para 5Ni/Al(C) (Tabela 3).

A Tabela 3 apresenta as seletividades para os produtos gasosos formados, H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 e do produto líquido CH_3CHO . O acetaldeído foi o produto líquido majoritário, indicando que uma das reações intermediárias do mecanismo de reforma a vapor do etanol sob catalisadores de níquel é a desidrogenação do etanol a acetaldeído (reação 6), os demais sub-produtos líquidos foram encontrados, porém na forma de traços.

Mesmo com o Ni tendo uma atividade limitada para a reação de deslocamento gás-água (reação 3), devido a sua alta atividade em reações de hidrogenação (VAIDYA; RODRIGUES, 2006) foi observada a ocorrência desta reação, pois a razão entre o número de mols produzidos CO_2/CO foi na média de 3,7 para 5Ni/Al(I) e de 5,6 para 5Ni/Al(C).



Os catalisadores apresentaram uma boa conversão de etanol, chegando ambos em 99%. De acordo com a literatura (VAIDYA; RODRIGUES, 2006) tais resultados já eram os esperados para catalisadores de Ni suportado em Al_2O_3 .

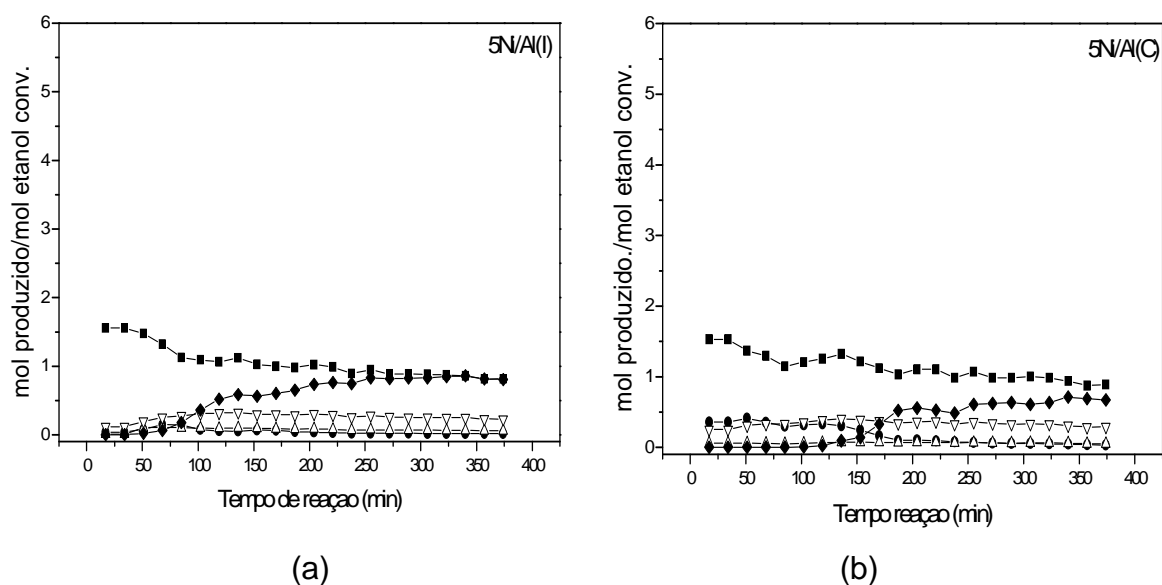


Figura 7- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C para os catalisadores sem aditivos: (a)5Ni/Al(I), (b) 5Ni/Al(C); (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)

Tabela 3- Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado para os catalisadores sem aditivos.

Catalisador	Conversão %	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	Carbono mmol/h
5Ni/Al(I)	99	1,0	0,1	0,1	0,3	0,6	0,02	1,9
5Ni/Al(C)	99	1,1	0,2	0,1	0,3	0,4	0,04	2,0

- Catalisadores de Ni contendo aditivos

De acordo com as Figuras 8-13 e as Tabelas 4-6 pôde-se observar que, para todos os catalisadores com aditivos (Ca, Ba, Sr) preparados por ambos os métodos, houve um aumento na seletividade do H₂ paralelamente a uma queda na seletividade do C₂H₄, quando comparados aos catalisadores sem aditivo (Figura 7 e Tabela 3) o que comprava que estas reações competem entre si.

Essa queda na seletividade para o eteno ocorre devido à presença do aditivo básico neutralizar os sítios ácidos da alumina, diminuindo a quantidade de sítios

ácidos disponíveis. Segundo estudos realizados por Scirè et al., 1998 quando um álcali é adicionado a alumina este se comporta como um veneno sobre os sítios ácidos de Lewis desta alumina. Além disso, esse mesmo estudo sugere que a presença do álcali provoca um aumento do número e da força dos sítios básicos O^{2-} na superfície do catalisador.

Observou-se também que para todos estes catalisadores contendo aditivos houve um aumento na seletividade do acetaldeído, fato este explicado pelo aumento da basicidade do sistema, pois estes sítios básicos favorecem a desidrogenação do etanol a acetaldeído (reação 6) (VAIDYA; RODRIGUES, 2006). Fato este positivo, sendo um caminho a mais para a produção do H_2 para estes catalisadores. (reação 8).



As seletividades dos demais produtos gasosos formados (CO , CO_2 , CH_4) (Tabelas 5-7) também apresentaram diferenças com relação às seletividades dos catalisadores sem aditivos (Tabela 3), pois o enriquecimento eletrônico do Ni com a presença do álcali pode modificar a interação entre os intermediários de reação adsorvidos e a fase metálica (VAIDYA; RODRIGUES, 2006).

A partir destes resultados foram selecionados os melhores catalisadores de cada grupo como mostrou o esquema da página 34, tentando levar em consideração os catalisadores com menor seletividade para o eteno, menor formação de carbono, maior produção de H₂ e maior conversão de etanol.

Dentre os catalisadores contendo cálcio (Tabela 4 e Figuras 8, 9) preparados por ambos os métodos, observou-se uma queda na seletividade do eteno e uma queda na formação de carbono a medida que o teor de Ca foi aumentado.

Tanto para o grupo dos impregnados quanto para o grupo dos co-precipitados os melhores catalisadores foram os preparados com 5% em massa de Ca, chegando a 0 e 0,02 mol de eteno produzido por mol de etanol convertido, para o catalisador impregnado e o co-precipitado, respectivamente. Estes dois catalisadores 5Ca-5Ni/Al(I), 5Ca-5Ni/Al(C) foram os escolhidos para dar continuidade aos estudos.

Tabela 4- Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado para os catalisadores contendo cálcio como aditivo

Catalisador	Conv. %	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C. mmol/h
5Ni/Al(I)	99	1,05	0,07	0,07	0,26	0,59	0,02	1,9
0,5Ca-5Ni/Al(I)	99	0,97	0,03	0,06	0,29	0,34	0,26	1,5
2,5Ca- 5Ni/Al(I)	99	1,23	0,34	0,15	0,42	0,06	0,25	1,5
5Ca-5Ni/Al(I)	99	1,79	0,79	0,21	0,45	0	0,18	1,3
5Ni/Al(C)	99	1,11	0,17	0,06	0,34	0,37	0,04	2,0
1Ca-5Ni/Al (C)	95	0,97	0,08	0,05	0,29	0,48	0,39	1,5
2,5Ca-5Ni/Al(C)	95	1,28	0,09	0,06	0,39	0,40	0,25	1,2
5Ca-5Ni/Al (C)	95	1,40	0,34	0,09	0,34	0,02	0,17	0,3

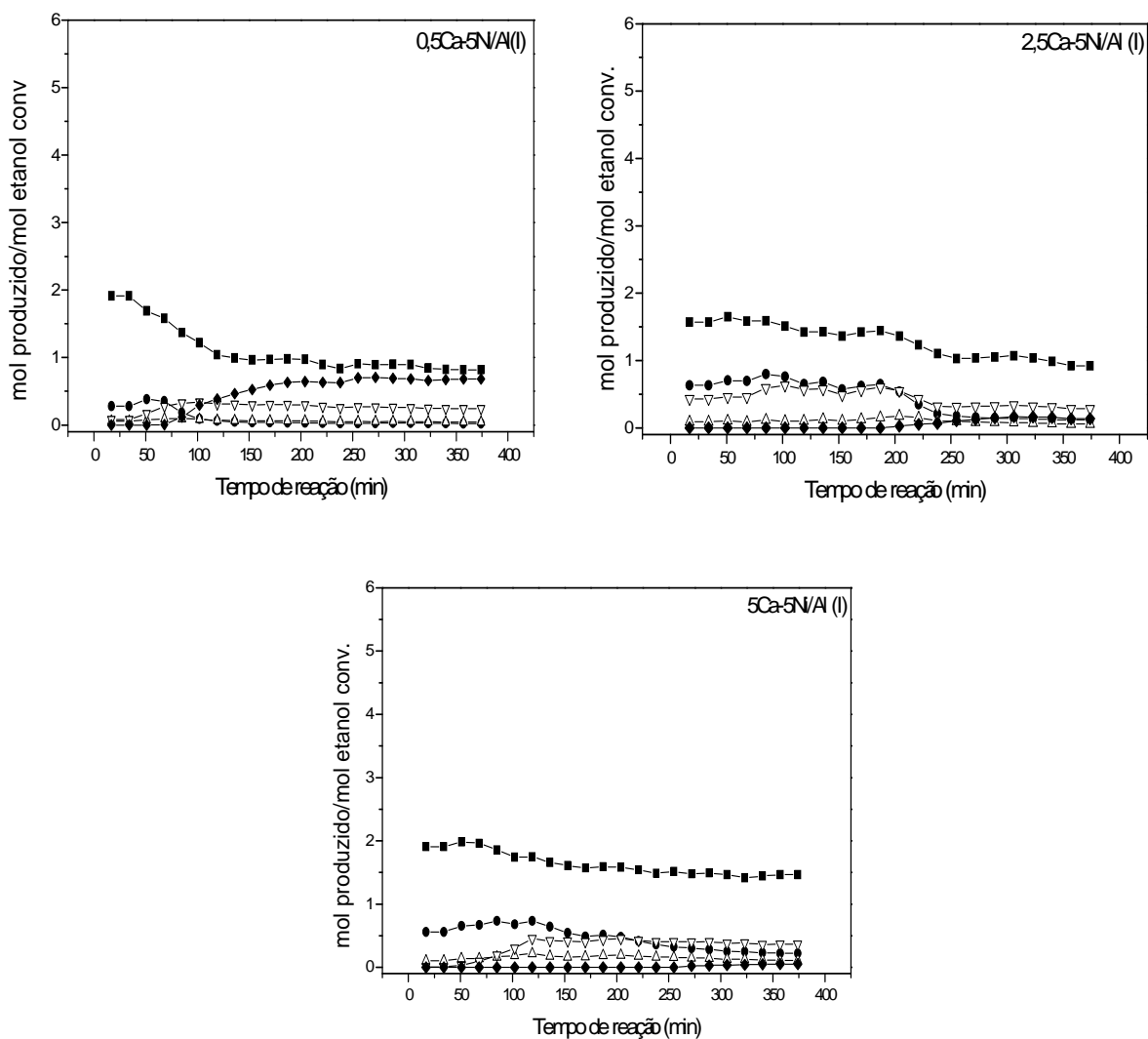


Figura 8- Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al impregnados com Ca (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)

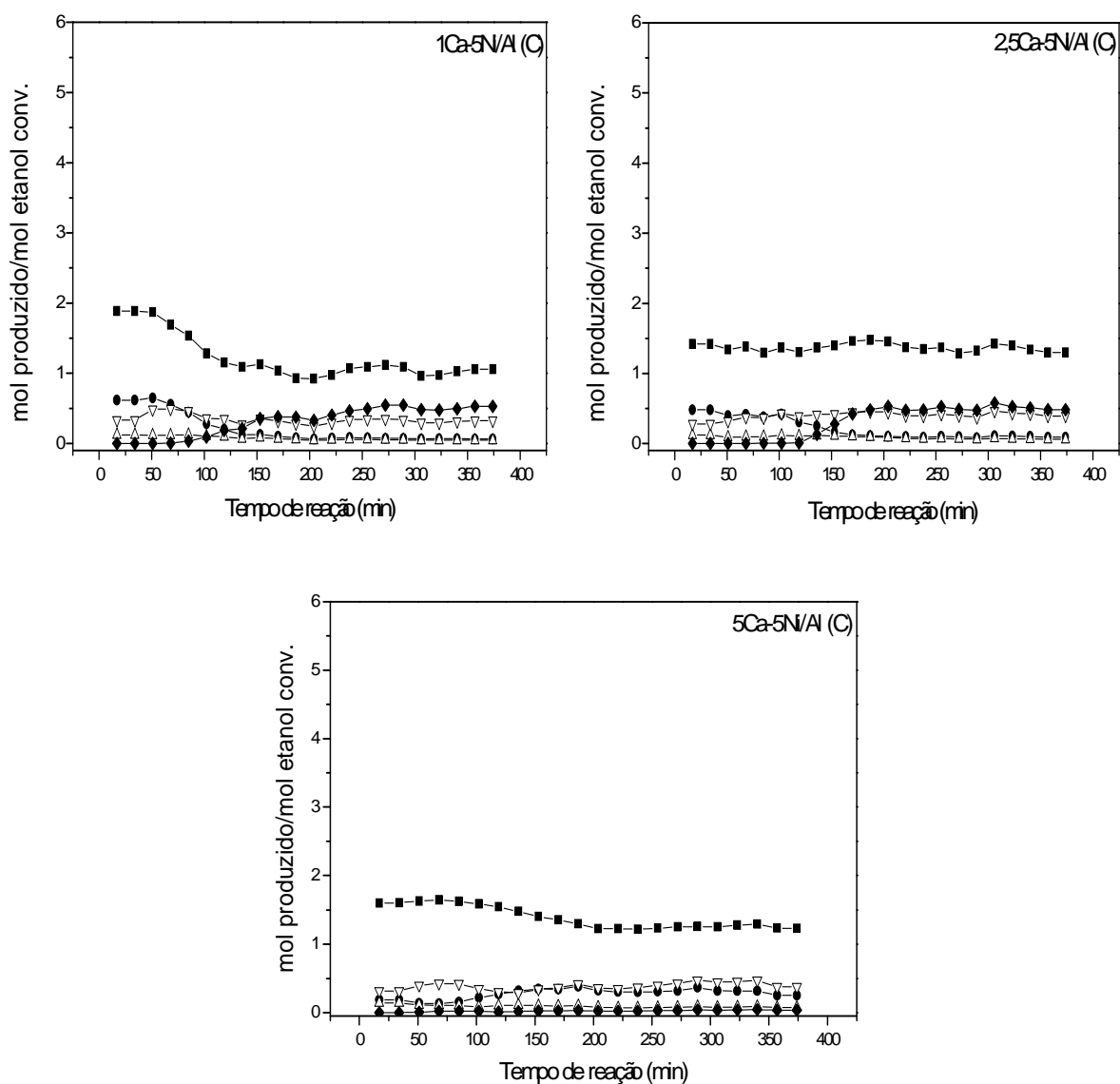


Figura 9- Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al co-precipitados com Ca (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)

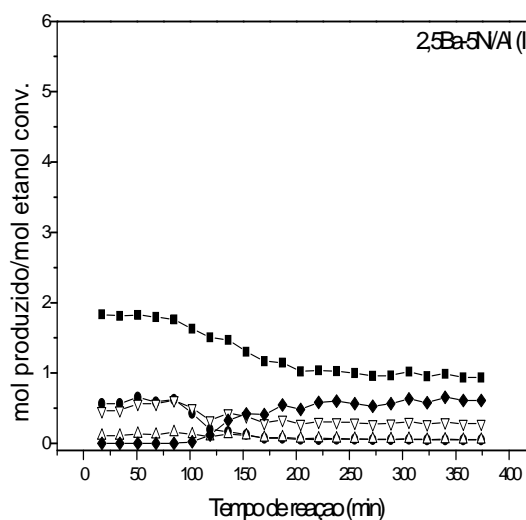
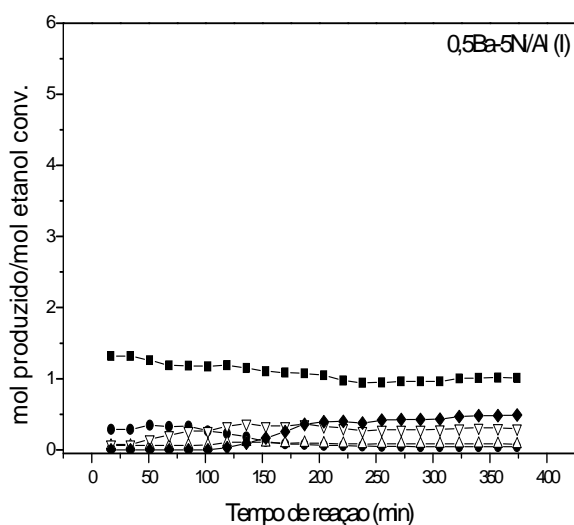
Para os catalisadores contendo bário, preparados por impregnação, (Tabela 5 e Figura 10) foi observado um comportamento diferente. Neste grupo, não houve uma queda na formação de eteno à medida que foi aumentando o teor de Ba, ou seja, não observou-se diferença significativa na seletividade para o eteno entre o catalisador contendo 0,5% de Ba e o catalisador contendo 5% Ba do grupo dos

impregnados. Por isso o catalisador promovido com 0,5% de Ba foi o selecionado para dar continuidade ao estudos.

Já para o grupo dos co-precipitados (Tabela 5 e Figura 11) observou-se uma queda na seletividade para o eteno e uma queda na formação de carbono, à medida que o teor de Ba foi aumentando, sendo o melhor catalisador o 5Ba-5Ni/Al(C).

Tabela 5- Conversão, seletividade dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado para os catalisadores contendo bário como aditivo.

Catalisador	Conv. %	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C. mmol/h
5Ni/Al(I)	99	1,05	0,07	0,07	0,26	0,59	0,02	1,9
0,5Ba-5Ni/Al(I)	99	1,07	0,13	0,08	0,28	0,46	0,11	1,7
2,5Ba-5Ni/Al(I)	99	1,03	0,20	0,09	0,26	0,47	0,21	1,8
5Ba-5Ni/Al(I)	99	1,05	0,14	0,08	0,35	0,45	0,19	1,8
5Ni/Al(C)	99	1,11	0,17	0,06	0,34	0,37	0,04	2,0
1Ba-5Ni/Al (C)	83	1,20	0,19	0,09	0,34	0,32	0,18	1,5
2,5Ba-5Ni/Al(C)	84	1,38	0,18	0,07	0,42	0,28	0,25	1,0
5Ba-5Ni/Al (C)	83	1,55	0,30	0,10	0,47	0,19	0,35	0,8



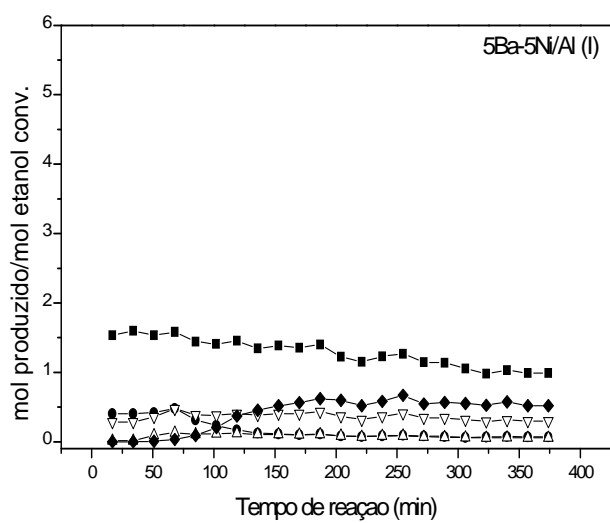
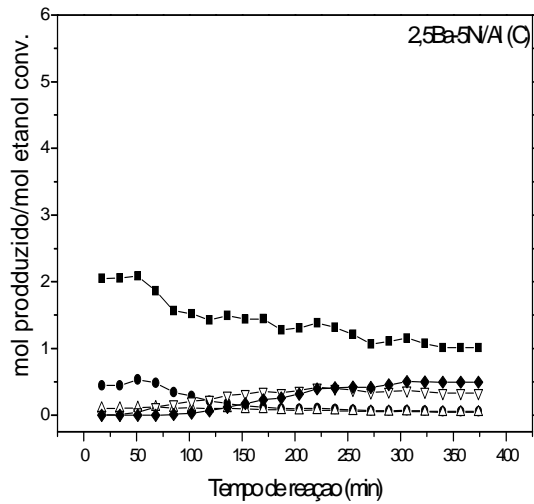
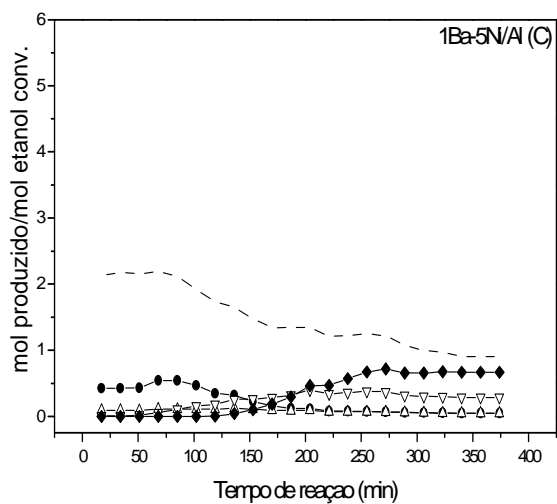


Figura 10- Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al impregnados com Ba (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₂)



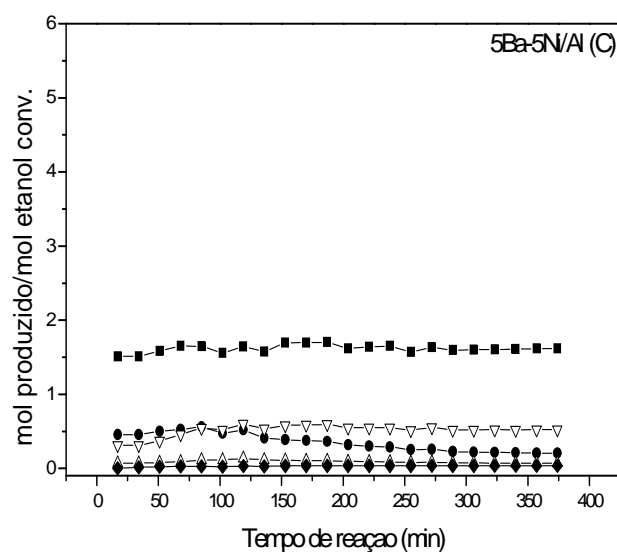


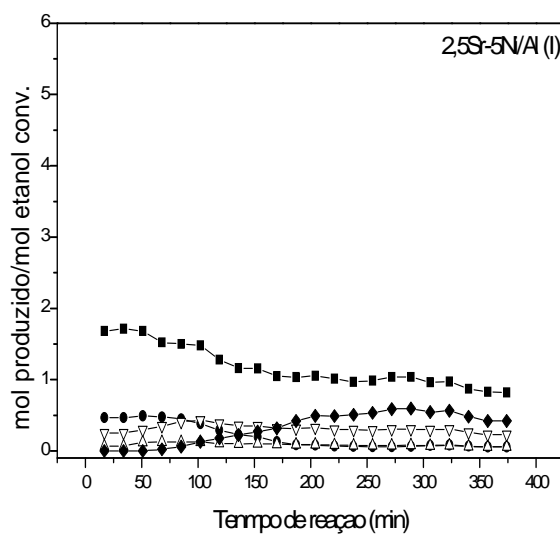
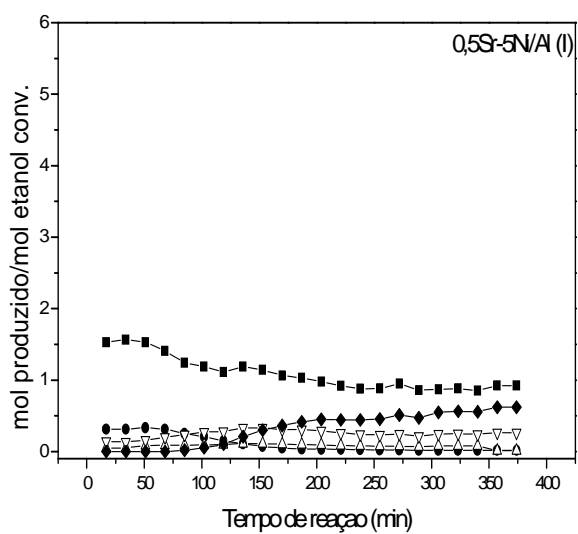
Figura 11- Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al co-precipitados com Ba (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)

Para os catalisadores contendo estrôncio (Tabela 6 e Figuras 12, 13) o comportamento não foi diferente do esperado, tanto para o grupo dos impregnados quanto para o grupo dos co-precipitados houve uma queda na seletividade para o eteno e um aumento na seletividade para o H₂ paralelamente ao aumento do teor de Sr. Assim como nos catalisadores contendo Ca, os catalisadores com 5% em massa de Sr para ambos os métodos foram os que apresentaram melhores resultados. Mas o catalisador impregnado 5Sr-5Ni/Al(I) mostrou uma melhor conversão, chegando 98,5% contra 89,9% do catalisador co-precipitado 5Sr-5Ni/Al(I).

Tabela 6 - Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado para os catalisadores contendo estrôncio como aditivo.

catalisador	Conv. %	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO	C. mmol/h
5Ni/Al(I)	99	1,05	0,07	0,07	0,26	0,59	0,02	1,9
0,5Sr-5Ni /Al(I)	98,	0,92	0,03	0,08	0,26	0,48	0,39	1,8
2,5Sr-5Ni/Al(I)	98	1,00	0,06	0,08	0,30	0,44	0,11	1,5

5Sr-5Ni/Al(I)	98	1,32	0,33	0,10	0,40	0,05	0,13	1,3
5Ni/Al(C)	99	1,11	0,17	0,06	0,34	0,37	0,04	2,0
1Sr-5Ni/Al (C)	89	1,07	0,06	0,05	0,24	0,47	0,16	1,7
2,5Sr-5Ni/Al(C)	89	0,98	0,07	0,04	0,30	0,42	0,29	1,1
5Sr-5Ni/Al (C)	89	1,27	0,31	0,11	0,42	0,03	0,50	0,7



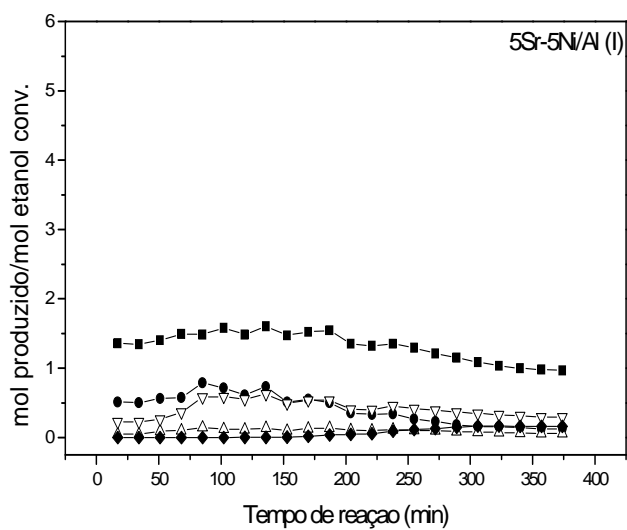
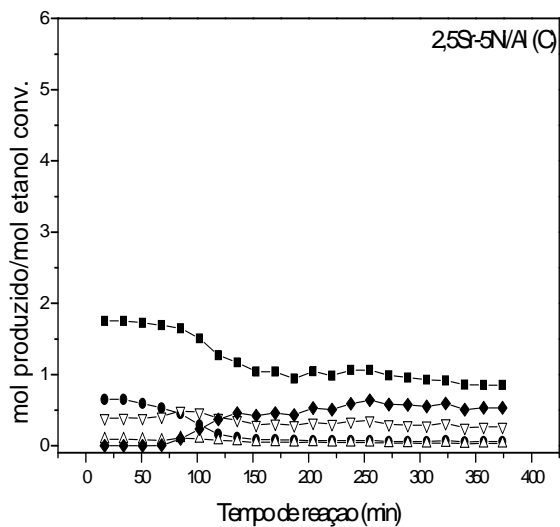
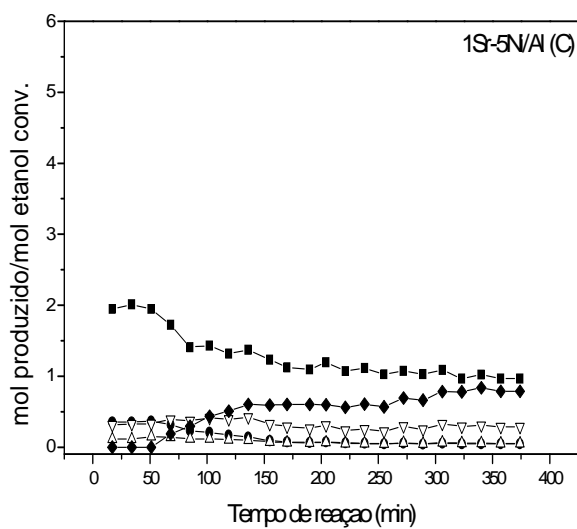


Figura 12- Ensaio catalítico (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al impregnados com Sr (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)



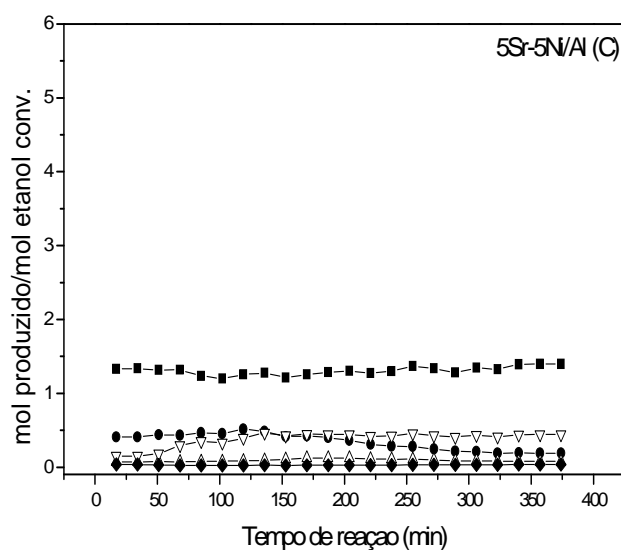


Figura 13- Ensaios catalíticos (RVE) para os catalisadores 5Ni/Al co-precipitados com Sr (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₄)

De acordo com a literatura a ordem crescente de basicidade destes elementos alcalinos terrosos é Ca<Sr<Ba (MAITRA et al., 1992). A priori, a partir desta informação, a lógica seria o Ba ser mais efetivo para a inibição da reação de desidratação do etanol por ser o mais básico, seguido pelo Sr e por último o Ca. Porém, como foi observado o resultado obtido foi na ordem inversa da basicidade. O Ca foi o mais eficiente seguido do Sr e por último o Ba.

Este comportamento pode estar relacionado com as temperaturas de decomposição dos sais precursores. De acordo com Maitra et al. (1992) os carbonatos e os nitratos de Ca, Ba e Sr são bases mais fracas do que seus óxidos correspondentes e antes da etapa de calcinação estes aditivos(Ca, Ba e Sr) se encontravam na forma de nitratos nos catalisadores impregnados e na forma de carbonatos nos catalisadores co-precipitados. Por isto, o catalisador “mais básico” e mais ativo para inibir a desidratação do etanol será aquele que estiver em maior

parte na sua forma oxidada. Para isso, a temperatura de calcinação deve ser alta o suficiente para permitir a decomposição do sal em seu óxido correspondente. A seguir, na Tabela 7 estão as temperaturas que os sais se decompõem por completo em seus respectivos óxidos (MAITRA et al., 1992; VERRIER et al., 2008).

Tabela 7- Temperatura de decomposição dos sais

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	562°C
CaCO_3	692°C
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	572°C
SrCO_3	892°C
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	577°C
BaCO_3	1008°C

A temperatura de calcinação utilizada para todas as amostras foi de 550°C, pois de acordo com estudos realizados por Moterra; Magnacca, (1996), dependendo do precursor, acima de 600°C já pode começar a ter uma mudança de fase da γ -Al₂O₃.

De acordo com Szanyi et al. (2005) e Verrier et al. (2008) a temperatura de decomposição destes sais (Tabela 7), quando estão incorporados na alumina caem até 100°C a menos. Então a temperatura de calcinação utilizada foi suficiente para decompor os nitratos, porém pode não ter sido suficiente para decompor os carbonatos. Isso explica porque a princípio os catalisadores impregnados apresentaram melhor inibição da reação de desidratação do etanol e conseqüentemente, menor formação de carbono.

Nas próximas seções, a partir das demais caracterizações dos catalisadores selecionados, tentaremos confirmar e explicar tais comportamentos perante a RVE.

5.3 Fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.)

A Tabela 8 apresenta a área superficial do suporte e dos catalisadores para os suportes preparados via impregnação.

Tabela 8- Área específica do suporte e dos catalisadores impregnados.

Catalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)
γ -Al ₂ O ₃ comercial	220
5Ni/Al(I)	186
5Ca-5Ni/Al(I)	151
0,5Ba-5Ni/Al(I)	183
5Sr-5Ni/Al(I)	176

Observou-se um decréscimo da área superficial específica do suporte com a introdução do níquel e dos aditivos. Esta redução das áreas específicas pode ser devido à obstrução parcial dos poros do suporte com a incorporação do metal ou pela possível aglomeração do metal na superfície (CHICA; SAYAS 2009; NGUYEN et al., 2008). Além das prováveis diferenças dos tamanhos das partículas, esta diferença entre as áreas dos três catalisadores promovidos esta relacionado com os diferentes teores em massa adicionados (5% Ca, 0,5% Ba, 5% Sr) o que também limita uma comparação direta entre eles.

A Tabela 9 apresenta a área superficial específica do suporte e dos catalisadores com os suportes preparados via co-precipitação. Observa-se que também houve um pequeno decréscimo das áreas superficiais com a introdução do níquel e dos aditivos, como já era esperado (NGUYEN et al., 2008).

Tabela 9- Área específica do suporte e dos catalisadores co-precipitados.

Catalisador	Área BET (m².g⁻¹)
γ -Al ₂ O ₃	252
5Ni/Al(C)	238
5Ca-5Ni/Al(C)	226
5Ba-5Ni/Al(C)	248
5Sr-5Ni/Al(C)	250

De acordo com os dados da Tabela 9, tanto o suporte, quanto os catalisadores tiveram áreas superficiais significativamente maiores do que os preparados pelo método da impregnação (Tabela 8). Um dos motivos pelo qual houve esta diferença nas áreas é porque a principal etapa responsável pela formação dos poros nos sólidos é a calcinação, nesta etapa ocorrem reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, com liberação de gases que irão conferir porosidade ao catalisador. Portanto, na preparação dos catalisadores pelo

método da co-precipitação tem-se a decomposição do $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ adicionado a decomposição do carbonato do aditivo $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ mais a decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, conferindo assim mais poros ao sólido do que os catalisadores que foram preparados pelo método da impregnação que contam apenas com a decomposição do nitrato do aditivo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e com a decomposição do $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Outro fato relacionado com este aumento das áreas superficiais é que na co-precipitação trabalha-se em condições de supersaturação para que velocidade de precipitação seja alta, formando pequenas partículas. Nestas condições a velocidade de nucleação é maior que a velocidade de crescimento do cristal, obtendo-se precipitados que podem ser amorfos. Estes sólidos amorfos têm um alto grau de desorganização o que lhes conferem altas áreas superficiais.

5.4 Redução a temperatura programada (RTP)

Esta técnica é utilizada para estudar o comportamento da redução das fases oxidadas e no presente estudo observou-se as fases do NiO. E em alguns casos, também é possível obter o grau de interação do óxido com o suporte (VOS et al., 2001). Os suportes não apresentaram redução dentro da faixa analisada (100°C a 1000°C), a redução da alumina ocorre em 1700°C (GON ZÁLEZ et al., 2006)

Observou-se que em todos os perfis de RTP (Figura 14-16) houve a presença de três picos principais. O pico α entre 560°C e 600°C corresponde a redução das espécies de NiO com uma fraca interação com o suporte não estando ligados quimicamente. O pico β entre 700°C e 750°C corresponde a espécies de alumínio de níquel não estequiométrico ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$) e o pico γ presente acima de

800°C representa as fases de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl_2O_4). Esta última estrutura é do tipo espinélio, termicamente estável, o que exige altas temperaturas de redução (Rynkowski et al.,1993). Então, o que irá diferenciar os perfis de RTP dos catalisadores serão as intensidades de cada um dos picos.

A Figura 14 mostra os resultados obtidos na análise de RTP dos catalisadores sem e com cálcio, sendo os suportes preparados em (a) pelo método da impregnação e em (b) pelo método co-precipitação. A Tabela 10 apresenta o consumo de H_2 referente a cada pico (α, β, γ) de todos catalisadores presentes na figura 14. O número de mols total de H_2 teórico significa a quantidade total de H_2 consumido para que haja redução total das espécies de Ni^{+2} para Ni^0 . Este número foi calculado de acordo com as porcentagens de Ni encontradas no EDX (Tabela 1).

Observa-se na Figura 14 (a) e na Tabela 10 que o catalisador promovido (a) 5Ca-5Ni/Al(I) apresentou uma maior quantidade de espécies de Ni com fraca interação com o suporte quando comparado com o não promovido (a) 5Ni/Al(I), pois pela Tabela 10 observa-se que o consumo molar de H_2 do picos α é maior do que o consumo dos picos β e γ na amostra com cálcio. Já para a amostra sem aditivo o pico γ foi o majoritário, ou seja, apresentou o maior consumo molar de H_2 . Neste catalisador (a) 5Ni/Al(I) 68% do Ni se encontra na forma de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl_2O_4), contra 26% no catalisador com cálcio(a) 5Ca-5Ni/Al(I).

O grau de redução (quantidade de níquel reduzido em relação à quantidade total presente no catalisador) apresenta resultados interessantes. Como mostra a Tabela 10, o grau de redução diminuiu para 89% com a adição de cálcio por impregnação. Isto pode ter acontecido porque quando o Ca é depositado antes do Ni, pode ocorrer outros tipos de interação ou até formação de novas fases oxidadas, como uma solução sólida. Uma interação é quando o NiO interage diretamente com o suporte puro

formando Ni-Al a outra é quando o Ni interage diretamente com o Ca formando Ni-Ca. Estas diferentes interações podem ser as responsáveis por esta queda do grau de redução.

A Figura 14 (b) apresenta os perfis de RTP dos catalisadores no qual seus suportes foram preparados por co-precipitação, observa-se que este método favoreceu a formação das espécies de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl_2O_4) pois o perfil do catalisador não promovido (b) 5Ni/Al(C) apresentou apenas o pico γ . Isso indica que esta metodologia favoreceu a difusão e a estabilização do Ni^{+2} dentro das redes da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Segundo Rynkowski et al. (1993) precursores da estrutura espinélio podem ser formados já em solução aquosa, levando a formação desta fase mesmo a baixa temperatura de calcinação. O catalisador (b) 5Ni/Al(C) apresentou 100% de redução (Tabela 10).

Já pelo perfil do catalisador promovido (b) 5Ca-5Ni/Al(C) observou-se que a adição do cálcio favoreceu a formação dos demais picos referentes as espécies de Ni menos interagidas com o suporte (picos α, β) devido ao mesmo efeito já explicado, para o catalisador impregnado com cálcio. Porém seu grau de redução foi de apenas 55%.

Esta diferença na porcentagem de redução das espécies de níquel entre os catalisadores 5Ca-5Ni/Al(I) (89%) e o 5Ca-5Ni/Al(C) (55%) é um dos motivos pelo qual o catalisador preparado por co-precipitação 5Ca-5Ni/Al(C) apresentou uma conversão de etanol 5% menor que o catalisador preparado por impregnação 5Ca-5Ni/Al(I) como observou-se nos ensaios catalíticos (Tabela 5), pois como é sabido, os sítios ativos para a reação de reforma são os sítios metálicos (Ni^0).

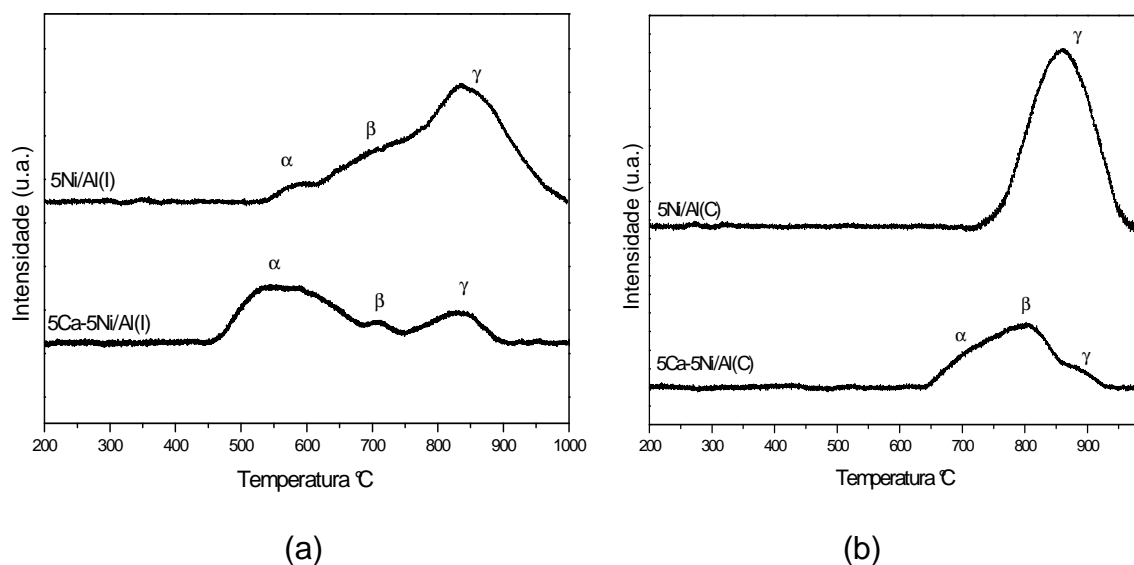


Figura 14- Perfis de RTP dos catalisadores com e sem cálcio: (a) impregnados (b) co-precipitados

Tabela 10 - Consumo de H_2 (1×10^{-5} mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores com e sem cálcio por ambos os métodos de preparação.

Catalisador	α	β	γ	Mols total de H_2	Grau de redução
				Teórico ($\times 10^{-5}$)	(%)
5Ni/Al(I)	0,5	4,9	11,8	17,3	100%
5Ca-5Ni/Al(I)	7,4	1,9	3,6	14,5	89%
5Ni/Al(C)	--	--	15,3	15,3	100%
5Ca-5Ni/Al(C)	2,9	5,4	0,4	14,6	55%

A Figura 15 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores contendo bário por impregnação 15(a) e por co-precipitação 15(b) e o mesmo comportamento com relação às interações níquel/suporte para os catalisadores contendo cálcio foi observado. Com a adição de bário por ambas as metodologias, houve um aumento da intensidade do pico α paralelo a uma queda na intensidade do pico γ (Tabela 11), pois o bário também favoreceu a formação de espécies Ni mais facilmente

redutíveis, ou seja, menos interagidas com o suporte, isto ocorre devido à concorrência entre o Ni e o bário para interagir com a alumina. Porém, como se observa na Tabela 11, a adição de bário por ambas as metodologias também diminuiu o grau de redução do catalisador, apresentando 71% para 0,5Ba-5Ni/Al(I) e 69% para 5Ba-5Ni/Al(C). Neste grupo de catalisadores não se pôde comparar diretamente o 0,5Ba-5Ni/Al(I) com o 5Ba-5Ni/Al(C) pois estes apresentam diferentes teores de bário. Assim, não foi possível fazer uma relação entre a porcentagem de conversão e grau de redução como foi feito com os catalisadores contendo cálcio.

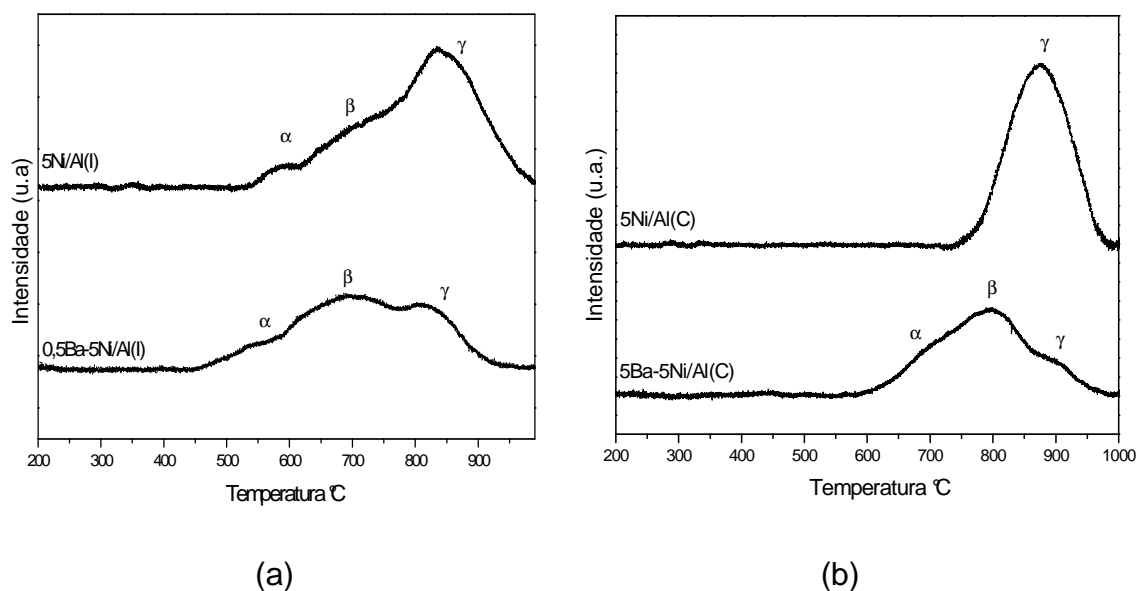


Figura 15- Perfis de RTP dos catalisadores contendo bário: (a) impregnados (b) co-precipitados

Tabela 11- Consumo de H₂ (1x10⁻⁵ mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores com e sem bário por ambos os métodos de preparação.

Catalisador	α	β	γ	Mols total de H ₂	Grau de redução (%)
				Teórico (x10 ⁻⁵)	
5Ni/Al(I)	0,5	4,9	11,8	17,3	100%
0,5Ba-5Ni/Al(I)	4,4	5,0	4,1	19,2	71%
5Ni/Al(C)	--	--	15,3	15,3	100%
5Ba-5Ni/Al(C)	4,2	7,1	1,6	18,6	69%

A Figura 16 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores contendo estrôncio por impregnação 16(a) e por co-precipitação 16(b) e novamente o mesmo comportamento com relação às interações níquel/suporte foi observado. Com a adição de estrôncio por ambas as metodologias, houve um aumento da intensidade do pico α paralelo a uma queda na intensidade do pico γ (Tabela 12), isso significa que o estrôncio também favoreceu a formação de espécies Ni menos interagidas com o suporte. Porém como se observa na Tabela 12, a adição de estrôncio por co-precipitação diminuiu o grau de redução do catalisador, apresentando 86% para 5Sr-5Ni/Al(C). Já no catalisador promovido com estrôncio via impregnação 5Sr-5Ni/Al(I) o grau de redução permaneceu sendo de 100%.

Esta diferença na porcentagem de redução das espécies de níquel entre os catalisadores 5Sr-5Ni/Al(I) (100%) e o 5Sr-5Ni/Al(C) (86%) pode ser um dos motivos pelo qual o catalisador contendo estrôncio por co-precipitação apresentou uma conversão de etanol 9% menor do que o catalisador contendo estrôncio por impregnação, como observado nos ensaios catalíticos (Tabela 7).

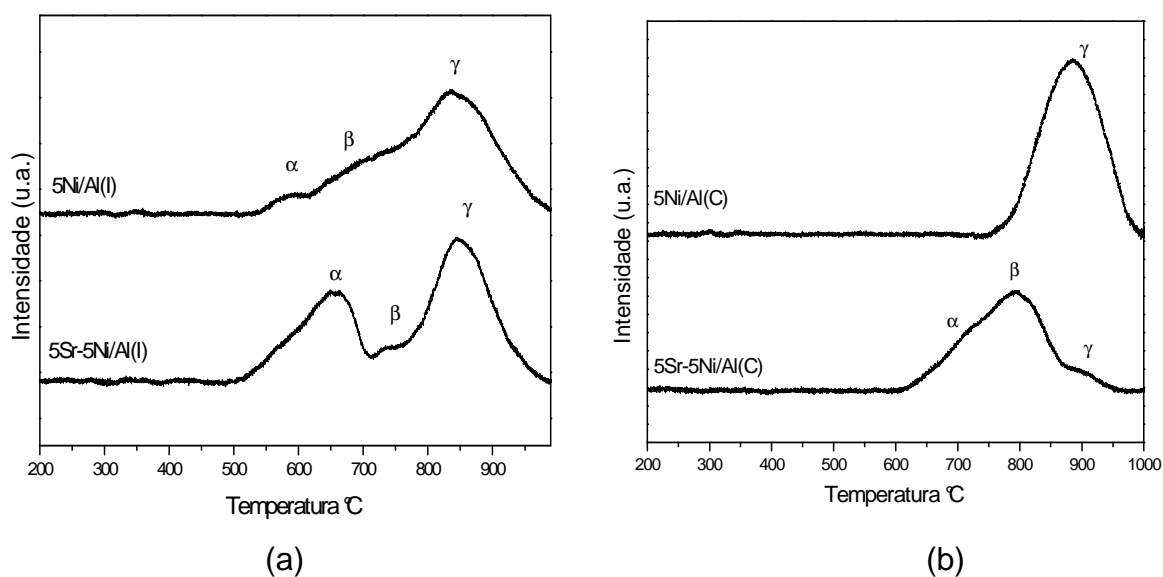


Figura 16- Perfis de RTP dos catalisadores contendo estrôncio: (a) impregnados (b) co-precipitados

Tabela 12 - Consumo de H_2 (1×10^{-5} mol) de cada pico e grau de redução dos catalisadores com e sem estrôncio por ambos os métodos de preparação

Catalisadores	α	β	γ	Mols total de H_2	Grau de redução (%)
				Teórico ($\times 10^{-5}$)	
5Ni/Al(I)	0,5	4,9	11,8	17,3	100%
5Sr-5Ni/Al(I)	6,4	0,4	11,1	16,8	100%
5Ni/Al(C)	--	--	15,3	15,3	100%
5Sr-5Ni/Al(C)	5,4	6,8	0,7	14,8	86%

5.5 Reação de Decomposição do Isopropanol

Existem formas diretas ou indiretas para determinar o caráter ácido e básico de um catalisador. A determinação indireta consiste de medidas da atividade catalítica em reações modelos. Estas reações devem ser simples e as condições operatórias

devem ser selecionadas de modo a evitar a desativação do catalisador. Uma das grandes vantagens deste método é o de distinguir centros de adsorção de centros ativos (FIGUEREIDO; RIBEIRO 1987).

A reação de decomposição do isopropanol tem sido considerada como uma reação típica para investigação de propriedades ácidas e básicas dos sítios catalíticos (GERVASINI; AUROUX 1991). Dessa maneira o catalisador pode ser classificado de acordo com a sua tendência para a desidratação, formando propeno e éter diisopropílico, ou com a sua tendência para a desidrogenação, formando acetona. Segundo Cortez; Meira (2008) dependendo das propriedades ácido-básico dos catalisadores, a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos E_1 , E_2 e E_{1B} (Figura 17), porém através desta reação não é possível estabelecer uma diferença entre a natureza dos sítios.

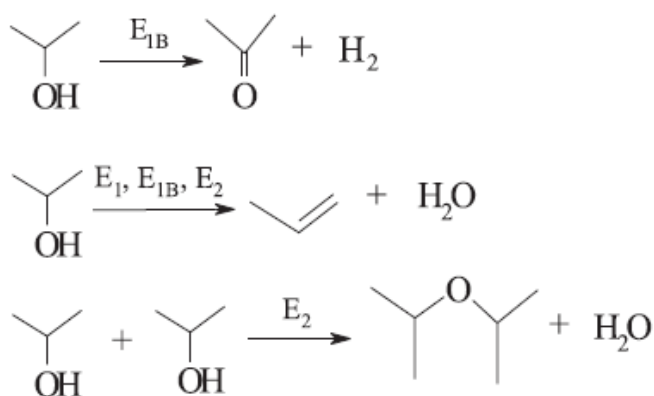


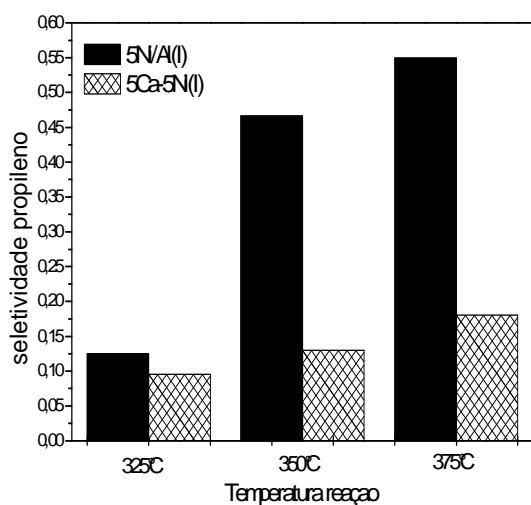
Figura 17- Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol (CORTEZ; MEIRA 2008).

Estudos realizados por Gervasini; Auroux (1991) assumem que a desidratação do isopropanol é catalisada por sítios ácidos, enquanto a desidrogenação é catalisada por ambos os sítios, ácidos e básicos. Como consequência tem-se que a

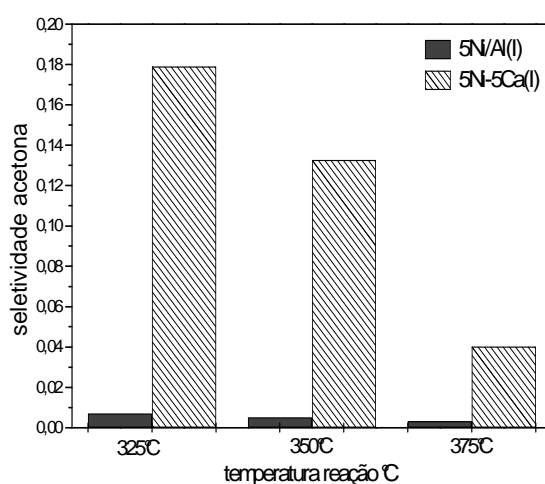
taxa de desidratação do isopropanol é considerada como uma medida da acidez do catalisador enquanto a razão entre a taxa de desidrogenação e a taxa de desidratação é considerada uma medida da basicidade.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas às seletividades do propileno e da acetona dadas em mol produzido por mol de isopropanol convertido, dos catalisadores com e sem cálcio por ambos os métodos. Nestes resultados observou-se que a adição de cálcio favoreceu uma queda na seletividade para o propileno, enquanto que a formação de acetona foi favorecida. Segundo Cortez; Meira 2008 a maior formação de acetona nos catalisadores promovidos com cálcio se deve ao maior número de sítios básicos proporcionados pela maior densidade dos pares $\text{Ca}^{+2} \text{O}^{-2}$ no sistema catalítico. Já a alta formação de propileno nos catalisadores sem aditivos é devido a maior densidade dos pares $\text{Al}^{+3} \text{O}^{-2}$.

Com relação às duas metodologias de preparação, observou-se que o catalisador impregnado com cálcio 5Ca-5Ni/Al (I) demonstrou ser mais eficiente com relação a queda da acidez do sistema do que o catalisador contendo cálcio via co-precipitação 5Ca-5Ni(C). Na temperatura de 375°C a diferença nas seletividades do propileno entre o catalisador 5Ni/Al(I) e o 5Ca-5Ni/Al(I) (Figura 18 (a)) foi de 3,7 mols, enquanto entre o catalisador 5Ni/Al(C) e o catalisador 5Ca-5Ni/Al(C) (Figura 19(a)) esta diferença foi de 2,9 mols. Isto está relacionado com o fato de que na impregnação as espécies que estão sendo incorporadas no suporte se encontram apenas na superfície do catalisador, enquanto que na co-precipitação parte destas espécies se encontram no “bulk” do material e parte na superfície, ou seja, na impregnação há uma maior densidade de sítios básicos superficiais.

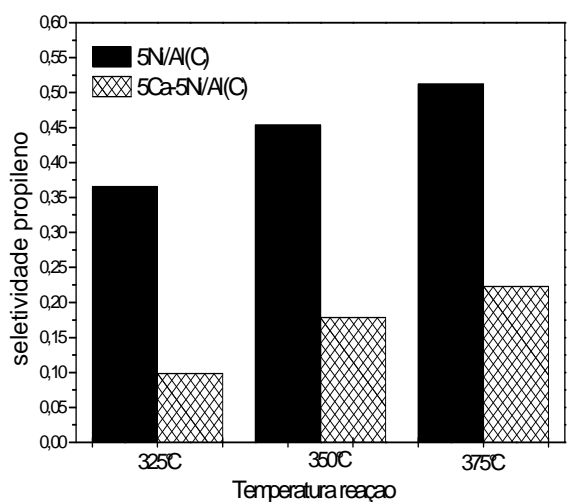


(a)

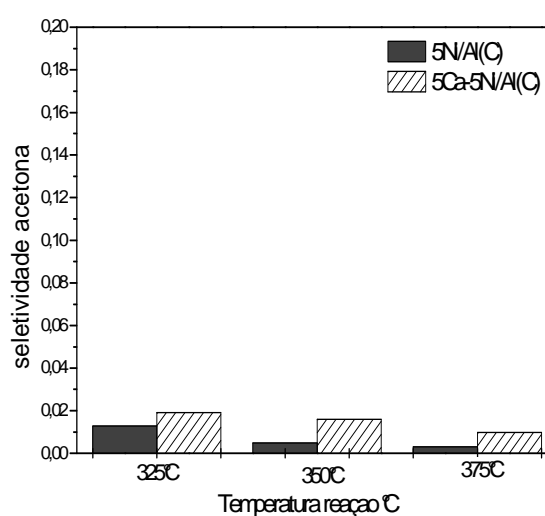


(b)

Figura 18- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregados 5Ni/Al(I) e 5Ca-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona



(a)



(b)

Figura 19- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores coprecipitados 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona

Nas Figuras 20 e 21 estão às seletividades para o propileno e para a acetona dos catalisadores com e sem bário, obtidos por ambos os métodos. Observou-se que a adição de bário favoreceu uma queda na seletividade para o propeno por ambos os métodos, o que indica uma queda na acidez do sistema. Porém a queda proporcionada pelo catalisador co-precipitado 5Ba-5Ni/Al(C) (Figura 20(a)) foi mais significativa do que a queda proporcionada pelo catalisador impregnado 0,5Ba-5Ni/Al(C) (Figura 21(a)). Na temperatura de 375°C a diferença nas seletividades do propileno entre o catalisador 5Ni/Al(C) e o catalisador 5Ba-5Ni/Al(C) foi de 2,5 mols, enquanto entre os catalisadores 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(C) esta diferença foi de 0,8 mols. Este comportamento já era o esperado devido aos diferentes teores de bário contido nas amostras.

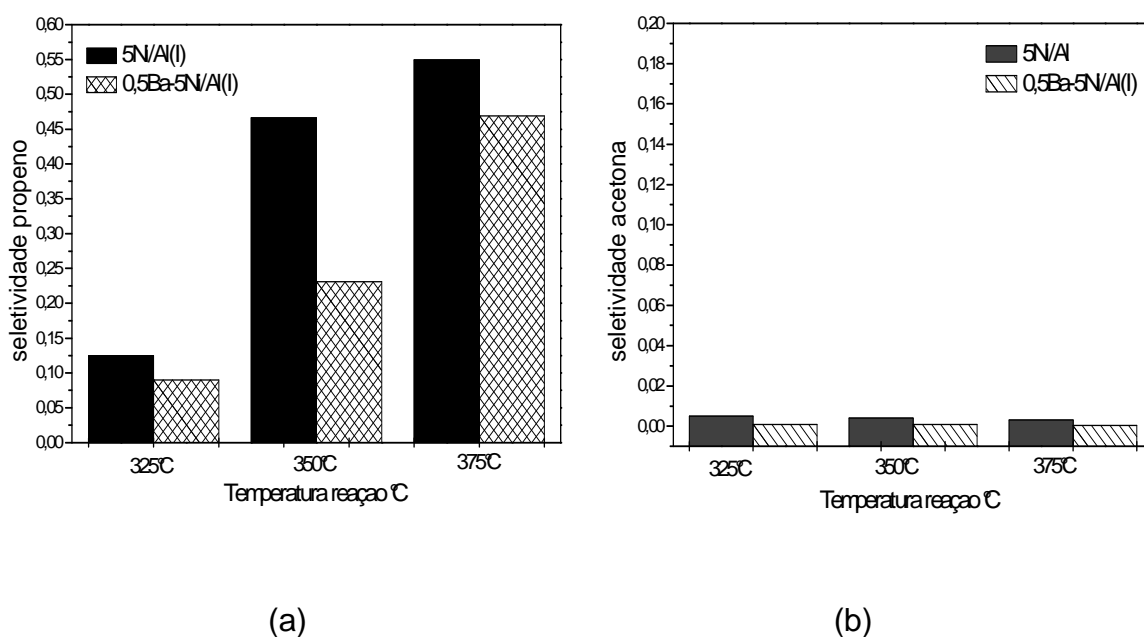


Figura 20- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona

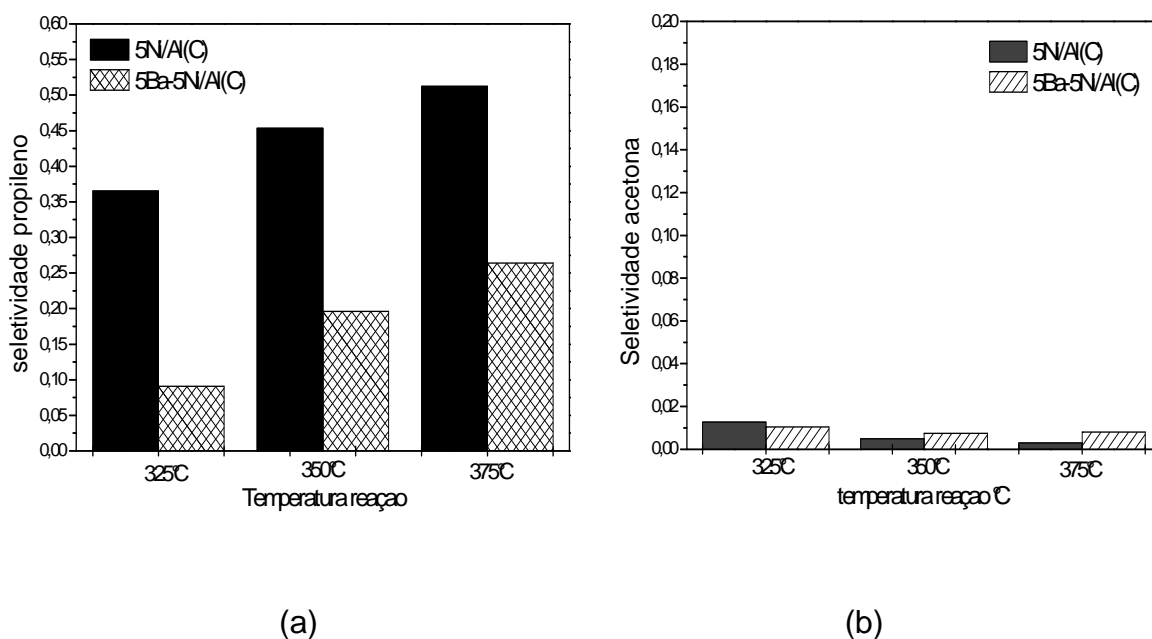
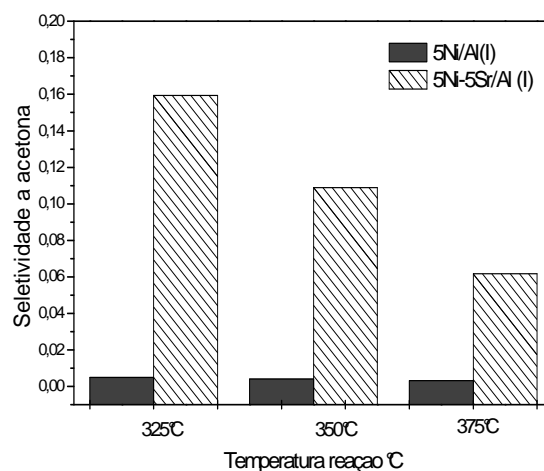
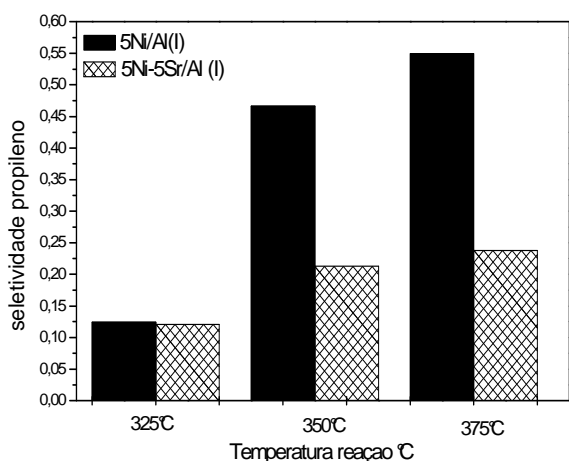


Figura 21- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona

Nas Figuras 22 e 23 estão às seletividades do propileno e da acetona para os catalisadores com e sem estrôncio, obtidos por ambos os métodos. Observou-se que a adição de estrôncio também favoreceu uma queda na seletividade do propeno por ambos os métodos. Porém, o catalisador impregnado com estrôncio demonstrou ser mais eficiente na queda da acidez. Observou-se que na temperatura de 375°C a diferença nas seletividades do propileno entre o catalisadores 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I) (Figura 22(a)) foi de 3,12 mols, enquanto entre o catalisador 5Ni/Al(C) e o catalisador 5Sr-5Ni/Al(C) (Figura 23(a)) esta diferença foi de 2,45 mols. Isto esta relacionado com o fato de que na impregnação há uma maior densidade de sítios básicos superficiais, como explicado anteriormente.



(a)

(b)

Figura 22- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I): (a) propileno (b) acetona

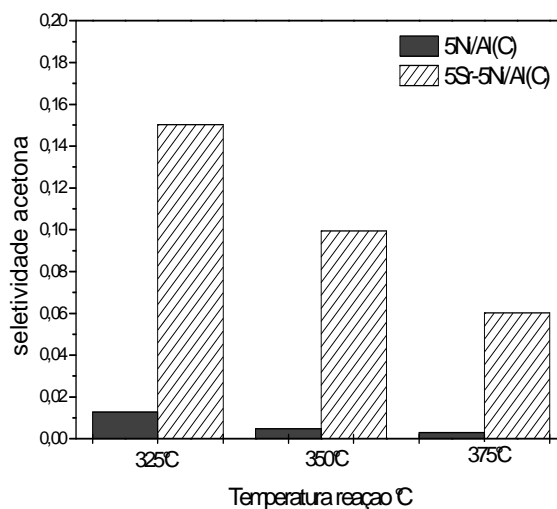
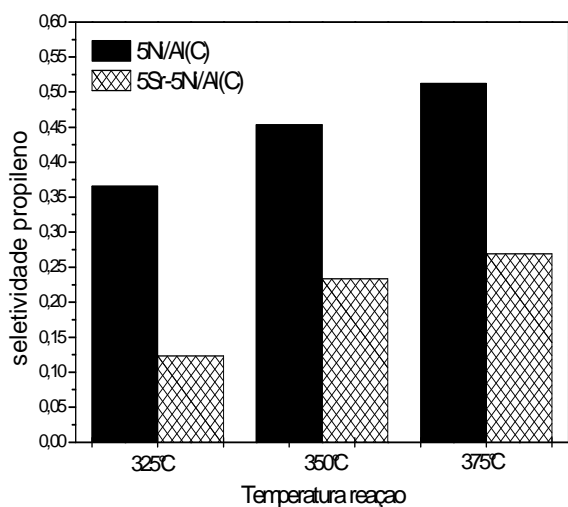


Figura 23- Seletividades em função da temperatura de reação dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Sr-5Ni/Al(C): (a) propileno (b) acetona

Como foi observado em todos os resultados (Figuras 18-23), para cada temperatura de reação há uma seletividade correspondente para o propileno e para a acetona, porém a proporção entre eles tendem a se manter e por isso poderia ter

sido usado qualquer temperatura para discutir as seletividades. Contudo para a comparação dos resultados, foram usadas as seletividades encontradas na maior temperatura de reação (375°C), pois de acordo com estudos realizados por Wang et al. (1999) a seletividade para o propileno é maior quanto maior for a temperatura de reação e o contrário acontece com a seletividade para a acetona, ou seja, diminui com o aumento da temperatura.

A seletividade referente à acetona não foi discutida, mesmo com esta mantendo a tendência esperada que era o aumento da seletividade com a adição dos aditivos. A desidrogenação do isopropanol para acetona envolve um mecanismo concertado com a participação de ambos os sítios ácidos e básicos, a avaliação do caráter básico dos catalisadores pode não ser de confiança se for avaliado com base nas seletividades para acetona.

Portanto, seguindo esta correlação entre acidez e seletividade para o propileno, obteve-se a seguinte ordem de acidez para os sistemas catalíticos; catalisadores contendo aditivos preparados via impregnação: 5Ca-5Ni/Al(I) < 5Sr-5Ni/Al(I) < 0,5Ba-5Ni/Al(I) e para os catalisadores contendo aditivos preparados via coprecipitação: 5Ca-5Ni/Al(C) < 5Sr-5Ni/Al(C) = 5Ba-5Ni/Al(C). Dentre os dois métodos utilizados a impregnação demonstrou ser a mais eficiente para neutralização dos sítios ácidos do suporte.

5.6 Difração de raios X pelo método do pó (DRX)

Nas Figuras 24 (a) e (b) estão respectivamente, os difratogramas dos suportes puros e do precursor do catalisador co-precipitado, ou seja, o material antes do tratamento térmico.

Observa-se que tanto a alumina comercial quanto a alumina co-precipitada (Figura 24 (a)) apresentam os mesmos picos de difração em $2\theta = 19,1^\circ$; $32,9^\circ$; $37,0^\circ$; $39,3^\circ$; $46,0^\circ$; $61,0^\circ$; $66,6^\circ$ e $84,5^\circ$ (o) atribuídos a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 79-1558). Porém, os picos da alumina co-precipitada são menos intensos e mais alargados, o que define sua baixa cristalinidade e entra em acordo com sua alta área superficial encontrada (Tabela 9).

No difratograma do precursor (Figura 24 (b)) observaram-se várias fases distintas. Em $2\theta = 15,3^\circ$; $27,4^\circ$; $35,2^\circ$; $53,1^\circ$; $65,6^\circ$ (x) tem-se os picos referentes a boehmita cristalina $\gamma\text{-AlOOH}$, em $2\theta = 22,1^\circ$; $26,5^\circ$; $45,1^\circ$ (#) tem-se os picos referentes a gibssita, um tri-hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JUN-CHENG 2006), e em $2\theta = 15,8^\circ$; $35,2^\circ$; $44,7^\circ$ (*) observou-se os picos referentes ao hidroxicarbonato de alumínio $\text{Al-CO}_3\text{-OH}$ (JCPDS- 12-628).

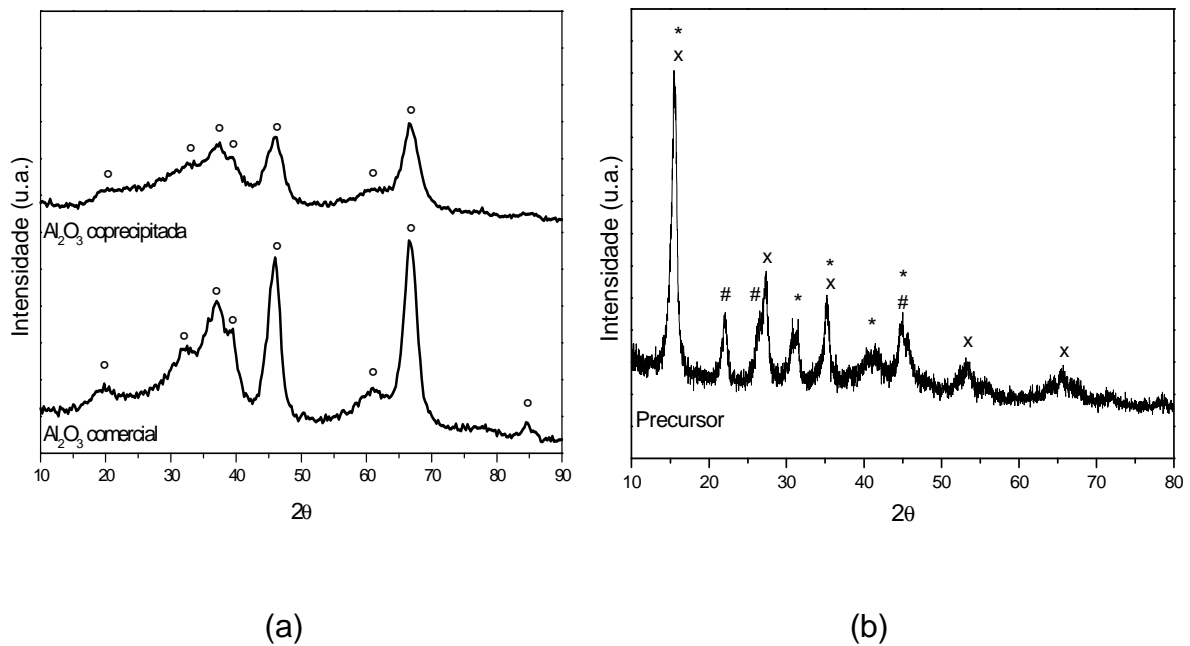


Figura 24- Difratomogramas: (a) alumina co-precipitada e alumina comercial (b) precursor da alumina co-precipitada, sendo (o)= γ - Al_2O_3 , (x)= γ - AlOOH , (#)= $\text{Al}(\text{OH})_3$ e (*)= $\text{Al-CO}_3\text{-OH}$

Na Figura 25(a) observa o difratograma do catalisador impregnado 5Ni/Al(I). Os picos em $2\theta = 19,7^\circ; 32,9^\circ; 37,0^\circ; 39,3^\circ; 46,0^\circ; 61,0^\circ$ e $66,7^\circ$ (o) são atribuídos a estrutura do suporte γ - Al_2O_3 (JCPDS 79-1558) e os picos presentes em $2\theta = 37,2^\circ; 43,3^\circ$ e $62,7^\circ$ (+) (JCPDS 73-1519) são referentes as espécies do NiO. Os sinais em $2\theta = 19,0^\circ; 31,8^\circ; 37,4^\circ; 45,5^\circ$ e $60,0^\circ$ (#) (JCPDS 10-339) podem ser atribuídos ao NiAl_2O_4 .

Já no catalisador impregnado 5Ca-5Ni/Al(I) (Figura 25 (a)) além dos picos referentes a γ - Al_2O_3 (o) e ao NiAl_2O_4 (#), observaram-se sinais referentes ao CaO em $2\theta = 37,4^\circ$ e $32,0^\circ$ (X) (JCPDS 37-1497) e sinais referentes ao aluminato de cálcio $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ em $2\theta = 26,1^\circ; 27,0^\circ; 29,22^\circ; 32,97^\circ; 48,32^\circ; 52,35^\circ$ (*) (JCPDS 33-251).

Quase não se percebe os picos referentes ao NiO, porém nota-se que houve um pequeno deslocamento de $2\theta = 43,3^\circ$ para $2\theta = 42,9^\circ$ do catalisador 5Ni/Al(I) para o

catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) (linha pontilhada). O parâmetro de rede para o NiO é $a=4,17$ (JCPDS 73-1519), para o catalisador 5Ni/Al(I) este parâmetro permaneceu $a=4,17$ já com a adição de cálcio por impregnação no catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) esse parâmetro de rede passou a ser $a=4,21$. A partir destes dados pode-se inferir que este aumento do parâmetro de rede ocorreu devido a distorção causada com a inserção do cálcio na rede do NiO, uma vez que o raio iônico do Ca^{+2} (1,0 Å) é maior que o raio iônico do Ni^{+2} (0,69 Å) (SHANNON 1976), formando assim uma solução sólida entre CaO e NiO. A formação desta nova espécie oxida explica porque o grau de redução caiu 11% com a adição de cálcio por impregnação como se observou nos resultados de RTP (Tabela 10).

Na Figura 25(b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(I), 5Ca-5Ni/Al(I) após o ensaio catalítico de RVE de 6 h. Observou-se a permanência dos picos referentes às fases (0) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (+) NiO, (#) NiAl_2O_4 , e além destes agora nota-se picos em $2\Theta=45,3^\circ$ e $51,7^\circ$ e $77,0^\circ$ (δ) (JCPDS 4-850) referentes ao Ni° e um sinal em $2\Theta=25,61^\circ$ (C) (JCPDS- 89-8487) referente a depósitos de carbono grafite (KOO et al., 2008; THERDTHIANWONG et al., 2008).

A presença de espécies NiO no catalisador 5Ni/Al(I) após a reação indica que houve oxidação do Ni° durante a reação, pois de acordo com o RTP este catalisador reduz 100% (Tabela 10), já para o catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) era de se esperar a presença de NiO pois pelo RTP este catalisador não foi totalmente reduzido (Tabela 10).

Nestes difratogramas dos catalisadores pós reação, não foi observado os picos referentes às espécies $\text{CaO}(X)$ e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(*)$ (figura 25(b)), o que indica que estas espécies podem ter sido altamente dispersas devido a alta temperatura utilizada na

redução do catalisador (850°C) que provocou a diminuição do cristalito e consequentemente tornou estes sinais imperceptíveis.

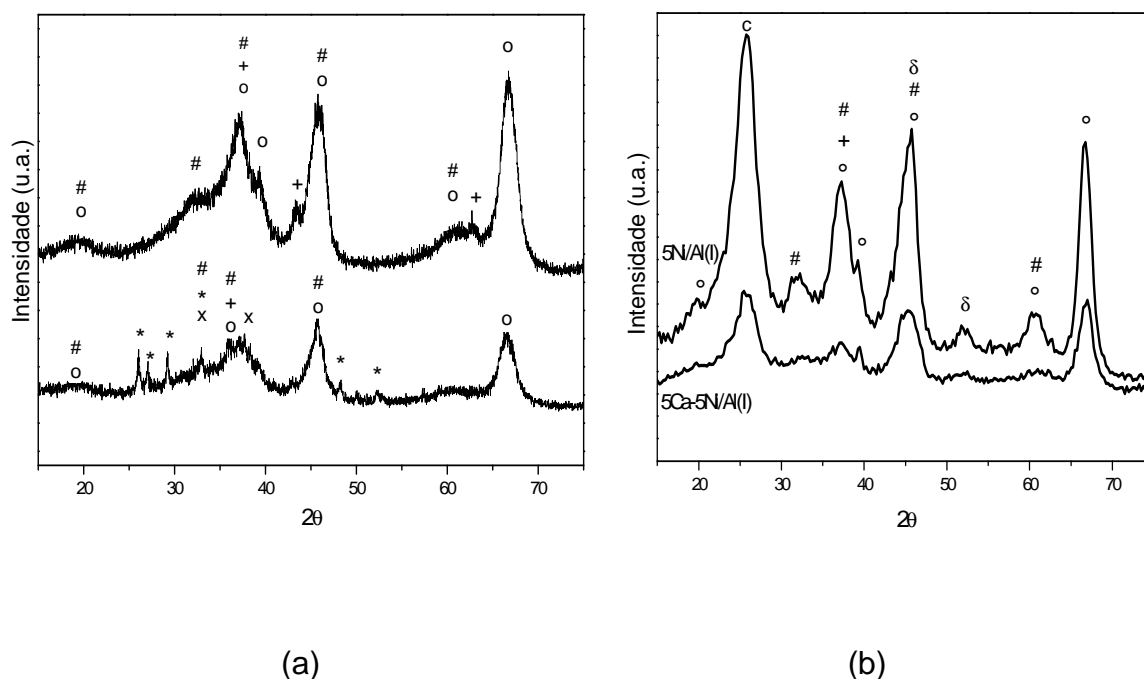


Figura 25- Difratomogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Ca-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação, (b) catalisadores após reação. Sendo (o)= γ - Al_2O_3 , (+)= NiO, (#)= NiAl_2O_4 , (X)= CaO, (*)= $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, (δ)= Ni^0 e (C)= carbono grafite.

Na Figura 26(a) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C), respectivamente. Logo se observa uma diferença significativa com relação à forma dos picos entre os difratogramas dos catalisadores impregnados com cálcio (Figura 25 (a)) e os difratogramas dos catalisadores co-precipitados com cálcio (Figura 26 (a)). Esta diferença também será percebida para os contendo bário e estrôncio. Este comportamento já era o esperado devido o método da co-precipitação favorecer a formação de espécies amorfas e consequentemente espécies com maior área superficial, como observado pelo BET (Tabelas 9 e 10).

No difratograma do catalisador 5Ni/Al(C) (Figura 26 (a)) os picos em $2\Theta = 19,7^\circ$; $37,0^\circ$; $46,0^\circ$ e $66,7^\circ$ (0) referem-se a estrutura do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 79-1558), para o NiO foi observado apenas um pico em $2\Theta = 37,0^\circ$ (+) (JCPDS 73-1519), e os sinais presentes em $2\Theta = 19,7^\circ$; $37,0^\circ$ e $45,5^\circ$ (#) (JCPDS 10-339) são atribuídos ao NiAl_2O_4 . Para o catalisador 5Ca-5Ni/Al(C) (Figura 26 (a)) foram observados os mesmos picos referentes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0) ao NiAl_2O_4 (#) e ao NiO(+), além destes um único pico referente ao $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ foi observado em $2\Theta = 29,2^\circ$ (*) (JCPDS 33-251).

Devido a baixa cristalinidade observada em ambos os catalisadores (Figura 26 (a)), não foi possível identificar os picos referentes ao CaO e nem o pico principal referente ao NiO em $2\Theta = 43,3^\circ$, por isso, não se pode afirmar que houve a formação de solução sólida entre o CaO e NiO. Porém os indícios são fortes, uma vez que o cálcio e o níquel apresentam a mesma valência +2 e a mesma estrutura cristalina cúbica de face centrada, o que facilita a formação de uma solução sólida. Além disso, a formação da solução sólida seria um dos motivos pelo qual o grau de redução do catalisador 5Ca-5Ni/Al(C) foi de apenas 55% como observado no perfil de RTP (Tabela 10).

Na Figura 26 (b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C) após o ensaio catalítico de RVE de 6 h. Observou-se a presença dos mesmos picos referentes às fases (0) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (+) NiO, (#) NiAl_2O_4 , além destes, também observa-se picos referentes ao (δ)Ni⁰ e ao (C) carbono grafite. A presença de espécies NiO no catalisador 5Ni/Al(C) pós reação indica que houve oxidação do Ni⁰ durante a reação, pois de acordo com o RTP este catalisador reduz 100% (Tabela 10). Já para o catalisador 5Ca-5Ni/Al(C) era de se esperar a presença de NiO pois pelo RTP este catalisador reduziu apenas 55%.

Um importante comportamento que pode ser notado nos difratogramas dos catalisadores pós reação é observado em $2\Theta = 25,6^\circ\text{C}$ (Figuras 25(b) e 26(b)). A presença do elemento alcalino terroso nos catalisadores aparenta diminuir a formação de carbono ordenado (carbono grafite), por ambas as metodologias, e é sabido que o carbono grafite necessita de maior temperatura para ser removido do que o carbono amorfo, pois este último é mais desordenado e mais reativo o que exige menor temperatura de gaseificação (CARRERO et al 2010).

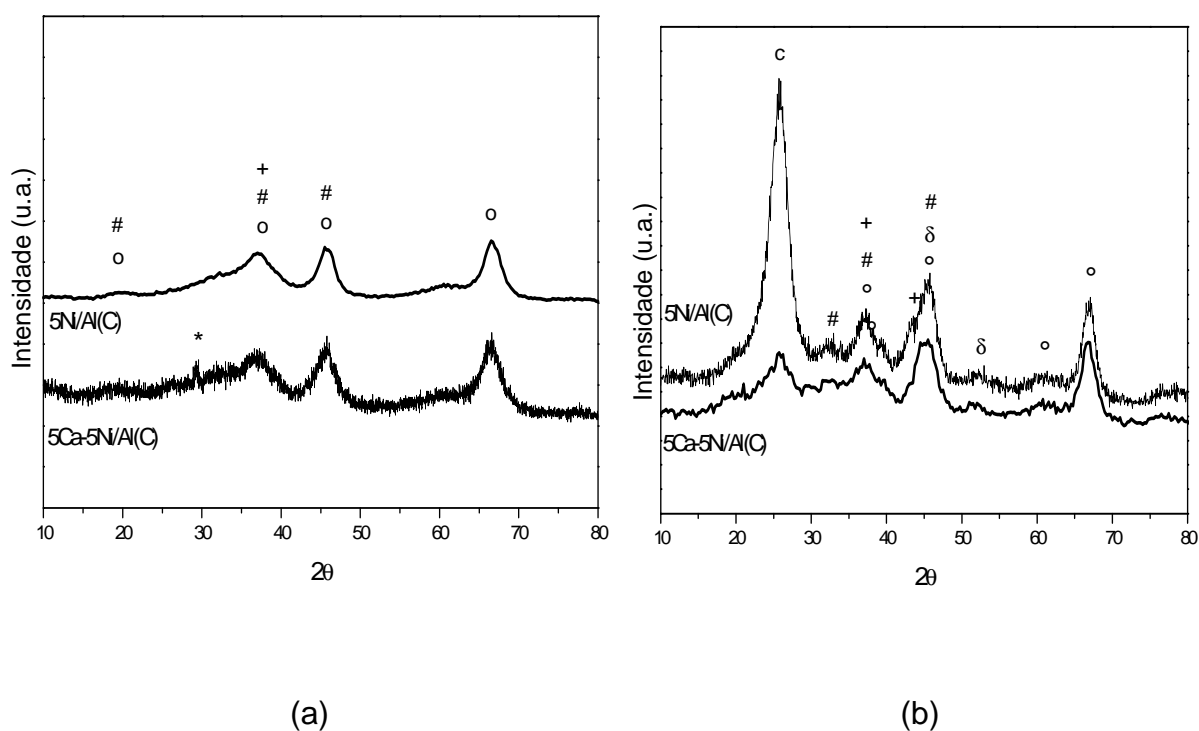


Figura 26- Difratogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ca-5Ni/Al(C), (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (o)= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (+)= NiO, (#)= NiAl_2O_4 , (*)= $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, (δ)= Ni° e (C)= carbono grafite

Na Figura 27(a) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(I), 0,5Ba-5Ni/Al(I). Em ambos os difratogramas observou-se a presença dos picos referentes às fases (o) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (#) NiAl_2O_4 . No difratograma do catalisador 0,5Ba-5Ni/Al(I) não foi observado nenhum pico referente a espécies de bário devido o

baixo teor deste (0,5%) e também quase não foi observado picos referentes ao NiO (+), por isso não é possível afirmar se houve a formação de uma solução sólida.

Na Figura 27 (b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(I) após o ensaio catalítico de RVE de 6 horas. Observou-se a permanência dos picos referentes às fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄, além destes, também observou-se picos referentes ao Ni⁰ (δ) e ao carbono grafite (C). Quase não se nota diferença nas intensidades dos picos referentes ao carbono grafite (C) entre o catalisador 5Ni/Al(I) e o catalisador 0,5Ba-5Ni/Al(I). Esta observação entra em acordo com a baixa eficiência deste catalisador em diminuir a formação de carbono (Tabela 5).

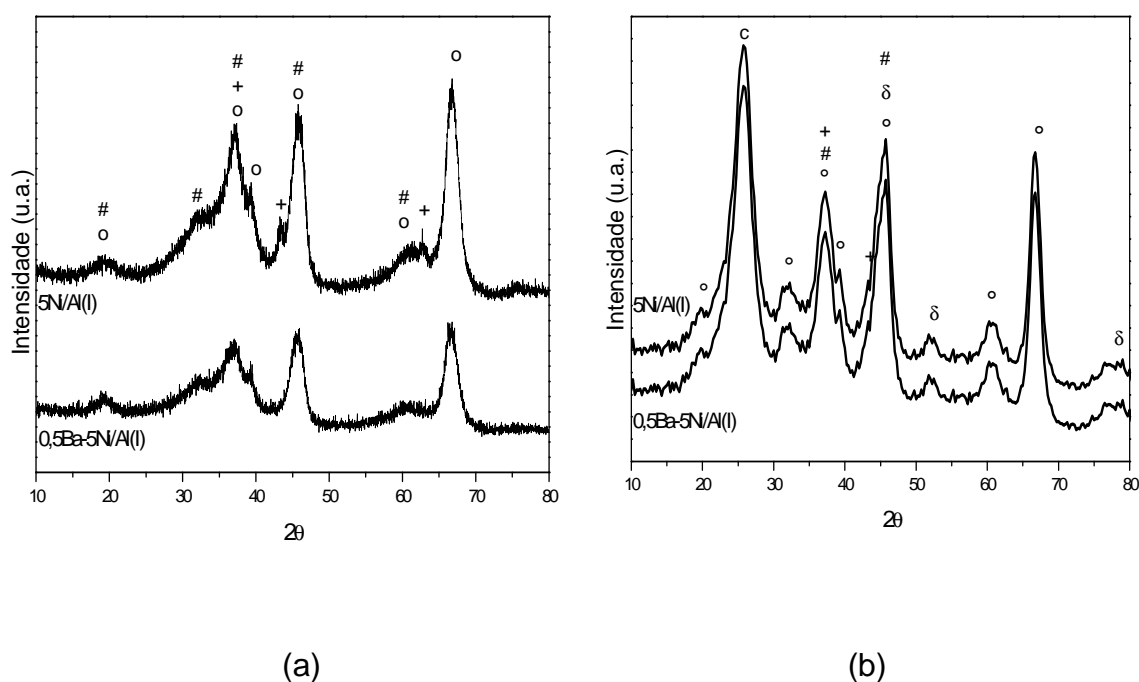


Figura 27- Difratogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 0,5Ba-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al₂O₃, (+)= NiO, (#)= NiAl₂O₄, (δ)= Ni⁰ e (C)= carbono grafite

Na Figura 28(a) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C). Em ambos os difratogramas observou-se a presença dos picos referentes às fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄. No difratograma do catalisador 5Ba-5Ni/Al(C) observou-se pequenos picos em $2\Theta = 20,4^\circ$, $36,1^\circ$, $42,8^\circ$ e $59,2^\circ$ (Δ) (JCPDS 11-697) os quais coincidem com os picos referentes ao BaCO₃ e não observou-se picos referentes ao BaO, indicando que não houve decomposição do BaCO₃. A partir disto pode-se inferir que mesmo o bário sendo o elemento mais básico dentre os três alcalinos terrosos que foram utilizados, ele não foi o mais eficiente na neutralização dos sítios ácidos da alumina por estar presente no sistema catalítico na forma de carbonato.

Seria conveniente outro tipo de caracterização para confirmar esta hipótese, pois devido o método da co-precipitação favorecer sólidos amorfos não se pode afirmar baseado apenas na análise de DRX a presença de BaCO₃ neste catalisador.

Por não ser possível acompanhar o deslocamento do pico principal do NiO com a adição do bário não foi possível observar pelo DRX a formação da solução sólida neste sistema catalítico.

Na Figura 28 (b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C) após o ensaio catalítico de RVE de 6 h. Observou-se a permanência das fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄, além destes, também observaram-se picos referentes ao Ni (δ) e ao carbono grafite (C). No catalisador contendo aditivo após reação, também observou a permanência dos sinais que se referem ao BaCO₃(Δ).

Pôde-se notar uma significativa diferença nas intensidades dos picos referentes ao carbono (C) indicando que a incorporação do bário por co-precipitação também diminuiu a formação de carbono ordenado (carbono grafite).

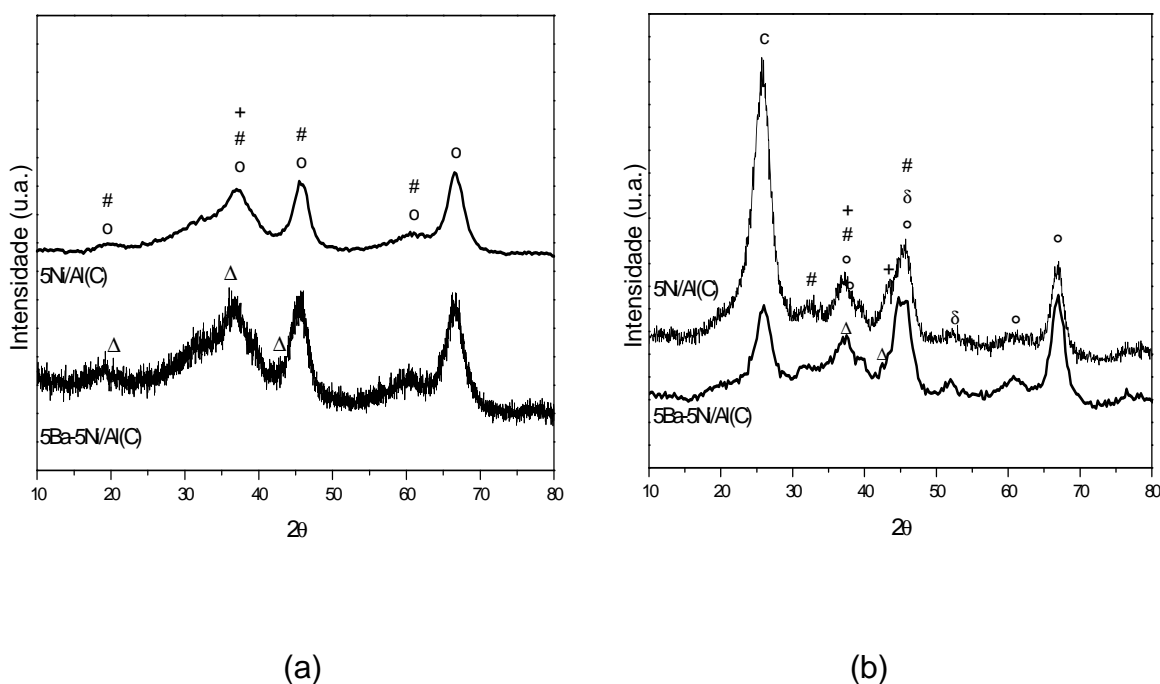


Figura 28- Difratoogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Ba-5Ni/Al(C): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al₂O₃, (+)= NiO, (#)= NiAl₂O₄, (Δ)= BaCO₃, (δ)= Ni^o e (C)= carbono grafite

Na Figura 29(a) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I). Em ambos os difratogramas observou-se a presença dos picos referentes às fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄. No difratograma do catalisador 5Sr-5Ni/Al(I) observaram-se também picos em $2\Theta = 30,0^\circ$ e $49,8^\circ$ (X) (JCPDS 6-520), os quais se referem ao SrO e picos em $2\Theta = 25,1^\circ$, $35,0^\circ$, $44,2^\circ$ e $47,3^\circ$ (α) (JCPDS 30-1298) referentes ao SrNO₃, indicando que houve uma decomposição parcial do nitrato de estrôncio. Além destes observou-se picos em $2\Theta = 25,6^\circ$, $29,4^\circ$, $31,3^\circ$, $44,1^\circ$ e $46,4^\circ$ (ν) referentes a uma nova espécie oxida SrNiO₂ (JCPDS 76-1700). Como se pôde observar houve a formação de um sistema catalítico complexo, com a presença de diferentes espécies de estrôncio.

Na Figura 29 (b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(I), 5Sr-5Ni/Al(I) após o ensaio catalítico de RVE de 6 horas. Em ambos observou-se a presença das fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄, e do Ni⁰ (δ). Quase não se nota diferença entre as intensidades dos picos referente ao carbono grafite (C), porém no difratograma do catalisador 5Sr-5Ni/Al(I) em 2 θ entre 25,0° e 25,6° além do carbono grafite também observou-se a presença de SrNO₃ e SrNiO₂, como foi observado no difratograma do catalisador antes da reação (Figura 29 (a)).

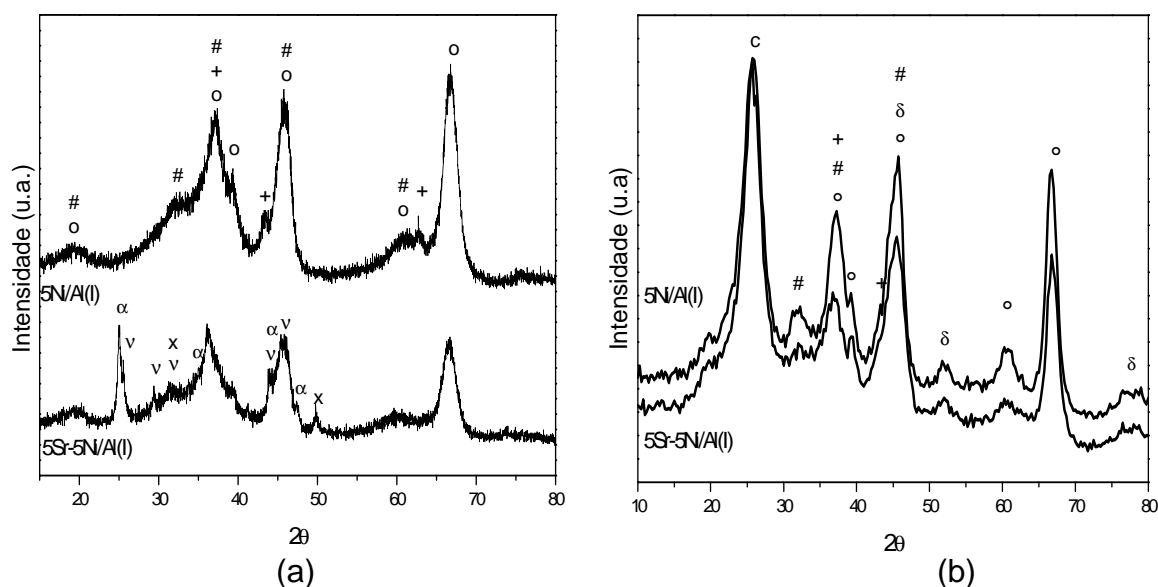
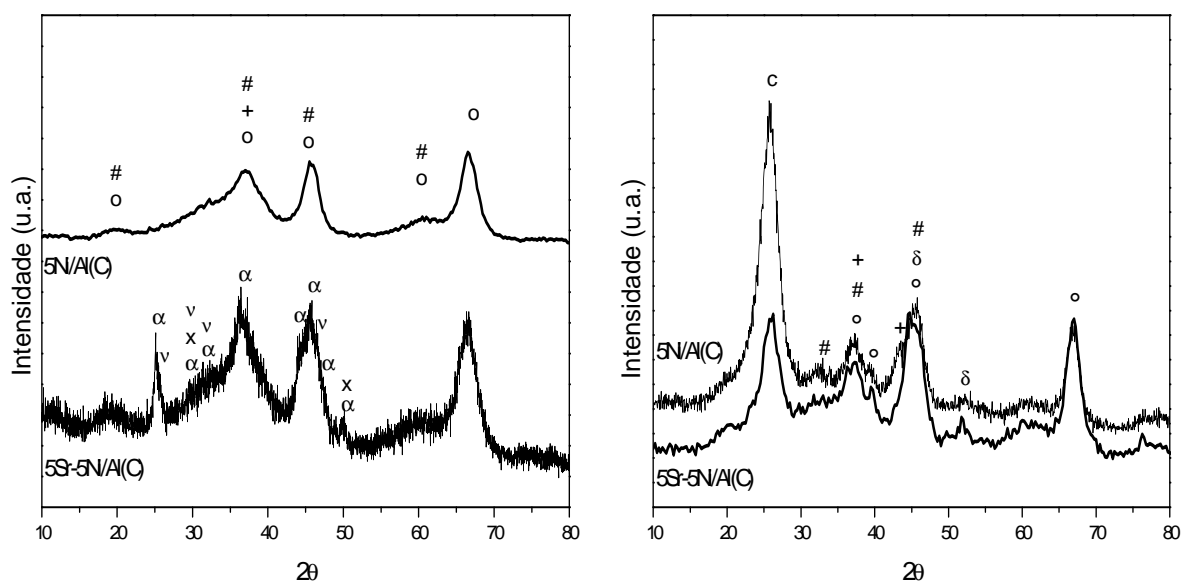


Figura 29- Difratogramas dos catalisadores impregnados 5Ni/Al(I) e 5Sr-5Ni/Al(I): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0)= γ -Al₂O₃, (+)= NiO, (#)= NiAl₂O₄, (α)= SrNO₃, (X)= SrO, (v)= SrNiO₂, (δ)= Ni⁰ e (C)= carbono grafite

Na Figura 30(a) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C) e 5Sr-5Ni/Al(C). Em ambos os difratogramas observaram-se a presença dos picos referentes às fases (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄. No difratograma do catalisador promovido 5Sr-5Ni/Al(C) observou-se picos em 2 θ = 30,0° e 49,8° (X) (JCPDS 6-

520) os quais se referem ao SrO, picos em $2\theta = 25,3^\circ; 29,6^\circ; 31,5^\circ; 36,7^\circ; 44,0^\circ; 45,6^\circ; 47,4^\circ$ e $50,2^\circ$ (α) (JCPDS 5-418) referentes ao SrCO_3 , indicando que houve uma decomposição parcial no carbonato de estrôncio. Além destes picos observou-se em $2\theta = 25,6^\circ; 29,4^\circ; 31,3^\circ$ e $46,4^\circ$ (ν) picos referentes a uma nova espécie oxidada SrNiO_2 (JCPDS 76-1700).

Na Figura 30 (b) são apresentados os difratogramas dos catalisadores 5Ni/Al(C), 5Sr-5Ni/Al(C) após o ensaio catalítico de RVE de 6 horas. Em ambos observou-se a permanência das fases (0) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (+) NiO, (#) NiAl_2O_4 , e a presença do Ni $^\circ$ (δ). Além disto, nota-se uma significativa diferença entre as intensidades dos picos referente ao carbono grafite (C) indicando que a incorporação do estrôncio por co-precipitação também diminuiu a formação de carbono ordenado (carbono grafite).



(a)

(b)

Figura 30- Difratogramas dos catalisadores co-precipitados 5Ni/Al(C) e 5Sr-5Ni/Al(C): (a) catalisadores antes da reação (b) catalisadores após reação. Sendo (0) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (+) NiO, (#) NiAl_2O_4 , (α) SrCO_3 , (X) SrO, (ν) SrNiO_2 , (δ) Ni $^\circ$ e (C) carbono grafite

5.7 Ensaios catalíticos (RVE)

Após as análises das caracterizações observou-se que o catalisador preparado com cálcio via impregnação 5Ca-5Ni/Al(I) demonstrou ser o mais eficiente na redução da acidez do suporte γ -Al₂O₃, o que conseqüentemente inibiu a formação de eteno. Devido ao seu bom desempenho o catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) foi então aplicado na reação de reforma a vapor do etanol por 24 h para poder avaliar sua estabilidade quanto a formação de eteno e produção de coque em um período maior de uso.

A partir da análise dos resultados (Figura 31) e (Tabela 13) observa-se que os principais produtos gasosos formados foram H₂, CH₄, CO₂, C₂H₂ e o produto líquido majoritário CH₃CHO. Com base na distribuição destes produtos pode-se inferir que as reações predominantes foram: a decomposição do etanol (reação 4), seguida pela reação de deslocamento gás-água (reação 3) e a desidrogenação do etanol a acetaldeído (reação 6). Todavia a temperatura utilizada não favoreceu a reforma do metano (reação 5) e do acetaldeído produzido (reação 8), o que acarreta em uma baixa seletividade para o H₂.



A formação de carbono foi de 0,75mmol/h, (Tabela 13) provavelmente este carbono provém de outras reações como a reação de Boudouard (reação 18)



Como se observa no gráfico de seletividade (Figura 31), a formação de eteno (reação 15) foi nula em praticamente todo o tempo de reação, dessa forma o catalisador apresentou-se estável durante as 24 h reação e não sofreu desativação devido à formação de coque.

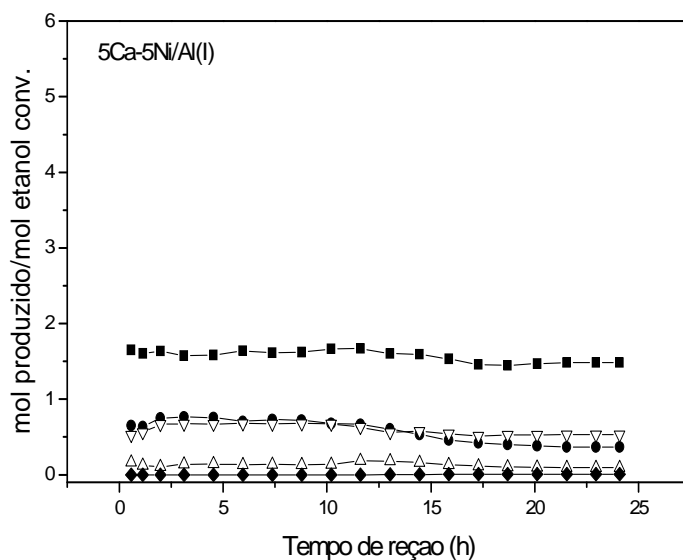


Figura 31- Ensaio catalítico (RVE) a 500°C por 24 h para o catalisador promovido 5Ca-5Ni/Al(l) (■ H₂, ● CH₄, △ CO, ▽ CO₂, ◆ C₂H₂)

Tabela 13- Conversão, seletividade média dos principais produtos (mol prod./mol etanol conv.) e carbono formado

Conv. %	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	CH ₃ CHO	C mmol/h
99%	1,6	0,6	0,1	0,6	0,0	0,3	0,75

Como já foi discutido neste trabalho, os testes catalíticos foram realizados em condições experimentais favoráveis a formação de eteno justamente para poder avaliar o comportamento do catalisador perante a inibição da reação de desidratação do etanol, pois conforme estudos realizados por Farjado; Probst (2006) a seletividade máxima para o eteno é alcançada entre 450°C e 500°C em contra partida, catalisadores de Ni necessitam de temperaturas superiores a 500°C para apresentarem alta seletividade a H₂. A partir destas considerações e tendo em vista a eficiência comprovada do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) em inibir a formação de eteno, foi avaliado o efeito da temperatura sobre a reação de reforma a vapor do etanol . A reação permaneceu 2 h a 550°C, 2 h a 600°C e 2 h a 650°C (Figura 32). Observou-se que a seletividade do catalisador para o H₂ dependeu da temperatura de reação, como era o esperado, e que a 650°C a produção de H₂ chegou a 4 mols, atingindo 67% da idealidade estequiométrica, que são 6 mols de H₂. Porém para uma melhor análise e discussão dos resultados é preciso fazer um estudo mais detalhado, com maior tempo de reação para cada temperatura, para poder avaliar a distribuição dos demais produtos gasosos, produtos líquidos e a formação de coque ao longo da reação.

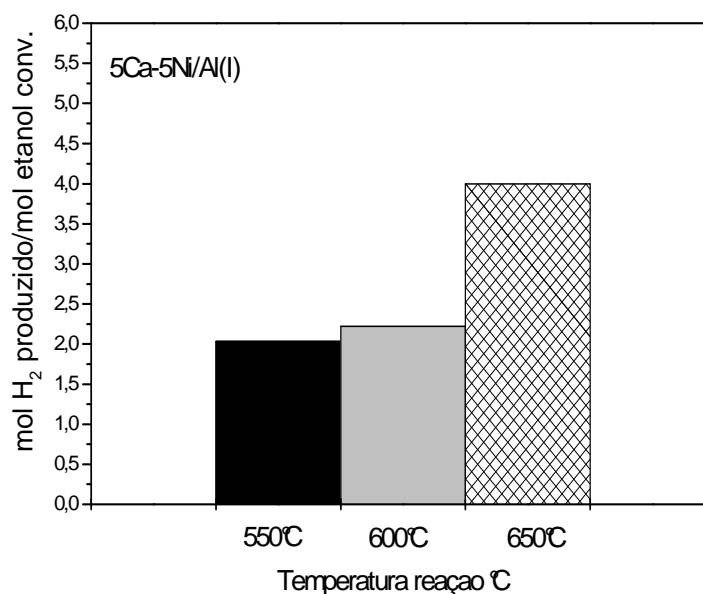


Figura 32- Seletividades para o H₂ em função da temperatura de reação

5.8 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 33 apresenta uma imagem obtida por MEV do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) após a RVE de 24 h, a qual comprova a formação de filamentos de carbono. Sabe-se que o tipo de carbono formado é influenciado pelo tamanho de partícula. De acordo com Lee e Li (2008) e Pasetyo e Do (1999) para catalisadores de Ni, menores tamanhos de partículas de Ni levaram à formação de carbono filamentososo com baixa taxa de crescimento, devido à baixa força motriz para a difusão do carbono através dos pequenos cristalitos, mostrando uma relação entre o tamanho do cristalito e o tipo do carbono formado. O tipo de depósito carbonáceo formado pode influenciar no desempenho da reação de reforma a vapor de etanol, filamentos fibrosos de carbono permitem a exposição do níquel metálico por um maior período de tempo, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo no decorrer da reação e o que justifica seu bom desempenho e a não desativação mesmo com a presença

do coque. Já os demais depósitos carbonáceos não filamentosos encapsulam o níquel, obstruindo a fase metálica catalítica e decrescendo a conversão com o tempo.

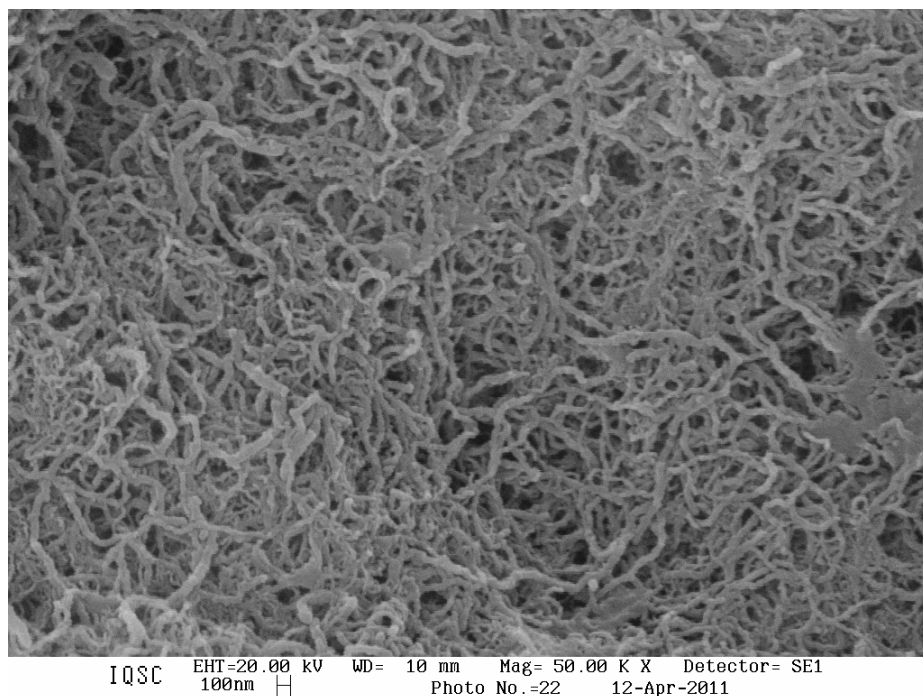


Figura 33- M.E.V. do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) após a reação de reforma a vapor do etanol a 500° C por 24 h.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pelos ensaios catalíticos e as discussões realizadas baseadas nas caracterizações é possível concluir que com relação aos dois tipos de metodologias empregadas na incorporação dos elementos alcalinos terrosos no suporte, a impregnação demonstrou ser um método mais eficiente na diminuição da acidez da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do que o método da co-precipitação, isso provavelmente ocorre porque nesse tipo de metodologia o aditivo impregnado recobriu a superfície do catalisador, atuando como um veneno nos sítios ácidos superficiais da alumina enquanto que no método da co-precipitação o aditivo pode ter sido distribuído, tanto na superfície, quanto no *bulk* do material.

Já com relação ao aditivo, o cálcio demonstrou ser o mais eficiente na inibição da reação de desidratação do etanol, sendo o menos seletivo para o eteno. Este comportamento pode estar relacionado com o fato de que as temperaturas de decomposição dos sais precursores do cálcio são menores do que as temperaturas dos precursores dos demais elementos, portanto os sistemas catalíticos que continham o cálcio apresentaram uma maior densidade de sítios básicos, fato observado na reação de decomposição do isopropanol.

Um interessante comportamento observado pelas análises de DRX foi que a presença do óxido de cálcio nos catalisadores aparentou diminuir a formação de carbono ordenado (carbono grafite) o que facilita sua gaseificação, pois é sabido que o carbono grafite necessita de maior temperatura para ser removido do que o carbono amorfo.

Portanto, após a análise dos resultados observou-se que o sistema catalítico 5Ca-5Ni/Al(I) demonstrou ser o mais eficiente na redução da acidez da alumina e

consequentemente obteve menor formação de eteno e deposição de carbono, por isto foi aplicado na RVE por 24 horas para análise da sua estabilidade. Observou-se que a formação de eteno foi nula em todo o tempo de reação e consequentemente o catalisador não sofreu desativação devido à formação de coque, este fato pode estar relacionado com o tipo de carbono formado, pois de acordo com a micrografia do catalisador após a reação houve a formação de carbono filamentosos, o que justifica seu bom desempenho e a não desativação mesmo com a presença do coque.

Pelo ensaio catalítico com rampa de temperatura observou-se que a seletividade do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) para o H₂ dependeu da temperatura de reação, como era o esperado, e que a 650°C a produção de H₂ chegou a 4 mols, resultado este satisfatório, tendo em vista o baixo teor de níquel contido no sistema catalítico.

Portanto, para otimização do processo e uma maior produção de H₂ é preciso fazer um estudo detalhado, avaliando o desempenho do catalisador 5Ca-5Ni/Al(I) quando submetido a diferentes temperaturas de reação por um maior período de tempo, diferentes teores de Níquel e diferentes temperaturas de calcinação dos precursores.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, n. 1-4, p. 257-264, 2007.

AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 6, p. 263-267, 2002.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Editora da Universidade Federal de São Carlos, 1987. 22 p.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 395-402, 2010.

CAVALLARO, S.; CHIODO, V.; VITA, A.; FRENI, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 123, n. 1, p. 10-16, 2003.

CORTEZ, G.; MEIRA, M. D. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de VO_x/MgyAlO_x na reação de decomposição do isopropanol. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1290-1295, 2008.

CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1-2, p. 37-43, 2009.

DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W.; MACHOCKI, A. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 137, n. 2-4, p. 453-459, 2008.

Embrapa - Assessores parlamentares norte-americanos buscam informações sobre biocombustíveis brasileiros. Disponível em:

<<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2010/agosto/3a-semana/assessores-parlamentares-norte-americanos-buscam-informacoes-sobre-biocombustiveis-brasileiros/?searchterm=maiores%20produtores%20etanol%202010>>. Acesso em:

18 abr. 2011.

FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 134-141, 2006.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, n. 1-4, p. 145-155, 2002.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, n. 2, p. 659-666, 2005.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, n. 1, p. 31-45, 2000.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 6, p. 259-268, 2003.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; et al. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. **Applied Catalysis A: General**, v. 270, n. 1-2, p. 1-7, 2004.

GATES, S. M.; RUSSELL JR., J. N.; YATES JR., J. T. Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(111). **Surface Science**, v. 171, n. 1, p. 111-134, 1986.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces II. Determination by catalytic decomposition of isopropanol. **Journal of Catalysis**, v. 131, n. 1, p. 190-198, 1991.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. **Science**, v. 315, n. 5813, p. 808 -810, 2007.

GOLDSTEIN, J. I. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1992. 820 p.

GONZÁLEZ, R.; RAMÍREZ, R.; TARDÍO, M.; CHEN, Y.; KOKTA, M. Equilibrium and nonequilibrium distribution of aliovalent light-impurity ions in simple oxides. **Physical Review B**, v. 74, n. 1, p. 94-102, 2006.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.

IDRISS, H. Ethanol reactions over the surface of noble metal/ cerium oxide catalysts. **Platinum Metals Review**, v.48, n.3, p. 105-115, 2004.

International Energy Agency - Energy Publications. Disponível em: <http://www.iea.org/publications/free_new_Desc.asp?PUBS_ID=1199>. Acesso em: 14 abr. 2011.

JUN-CHENG, L.; LAN, X.; FENG, X.; ZHAN-WEN, W.; FEI, W. Effect of hydrothermal treatment on the acidity distribution of Al₂O₃ support. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 766-770, 2006.

KOO, K. Y.; ROH, H.-S.; SEO, Y. T.; et al. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 183-190, 2008.

LEE, W. J.; LI, C.-Z. Opposite effects of gas flow rate on the rate of formation of carbon during the pyrolysis of ethane and acetylene on a nickel mesh catalyst. **Carbon**, v. 46, n. 9, p. 1208-1217, 2008.

LISBOA, J. DA S.; SANTOS, D. C. R. M.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, n. 1, p. 15-21, 2005.

MAIA, Thaisa Aparecida. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol.** 2007. 174f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MAITRA, A. M.; CAMPBELL, I.; TYLER, R. J. Influence of basicity on the catalytic activity for oxidative coupling of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 85, n. 1, p. 27-46, 1992.

MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, GRACIELA; LABORDE, M. Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 1, p. 67-71, 2004.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, n. 3-4, p. 497-532, 1996.

NGUYEN, L. Q.; ABELLA, L. C.; GALLARDO, S. M.; HINODE, H. Effect of nickel loading on the activity of Ni/ZrO₂ for methane steam reforming at low temperature. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 93, n. 2, p. 227-232, 2008.

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

Portal H₂ - A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível. Disponível em: <<http://www.portalh2.com.br/prtlh2/hidrogenio.asp>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

PRASETYO, I.; DO, D. D. Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition. **Carbon**, v. 37, n. 12, p. 1909-1918, 1999.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/g-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 106, n. 1, p. 73-82, 1993.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam

reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1462-1471, 2007.

SCIRÈ, S.; CRISAFULLI, C.; MAGGIORE, R.; MINICÒ, S.; GALVAGNO, S. Effect of the acid-base properties of Pd-Ca/Al₂O₃ catalysts on the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: FT-IR and TPD characterization. **Applied Surface Science**, v. 136, n. 4, p. 311-320, 1998.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographyc**, v. 32, p. 751-767, 1976.

STENCEL, M. J. **Raman spectroscopy for catalysis**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 220 p.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; et al. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 29, n. 10, p. 1075-1081, 2004.

SZANYI, JANOS; KWAK, J. H.; HANSON, J.; et al. Changing morphology of BaO/Al₂O₃ during NO₂ uptake and release. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 109, n. 15, p. 7339-7344, 2005.

The New York Times - Oil and Gasoline - Petroleum - News - Times Topics.

Disponível em: <<http://topics.nytimes.com/top/news/business/energy-environment/oil-petroleum-and-gasoline/index.html?scp=2&sq=oil%20prices&st=cse>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 2, p. 160-168, 2008.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997.

URASAKI, K.; TOKUNAGA, K.; SEKINE, Y.; MATSUKATA, M.; KIKUCHI, E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 600-604, 2008.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39-49, 2006.

VERRIER, C.; KWAK, J. H.; KIM, D. H.; PEDEN, C. H. F.; SZANYI, JÁNOS. NO_x uptake on alkaline earth oxides (BaO, MgO, CaO and SrO) supported on [gamma]-Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 136, n. 1-2, p. 121-127, 2008.

VIZCAÍNO, A. J.; ARENA, P.; BARONETTI, G.; et al. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3489-3492, 2008.

VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles. **Journal of Catalysis**, v. 198, n. 1, p. 77-88, 2001.

WACHS, I. E.; FITZPATRICK, L. E. **Characterization of catalytic materials**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992. 202 p.

WANAT, E. C.; VENKATARAMAN, K.; SCHMIDT, L. D. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1-2, p. 155-162, 2004.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O.; et al. Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 137, n. 1-3, p. 239-252, 1999.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley, 1985. 214 p.

World Energy Council. Disponível em:
<<http://www.worldenergy.org/publications/3040.asp>>. Acesso em: 18 abr. 2011.

