



## REFORMA A VAPOR DO ETANOL PARA OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Guilherme de Souza<sup>1,2</sup>, Vinícius C. Ávila<sup>1,2</sup>, Nilson R. Marcílio<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LPR - Laboratório de Processamento de Resíduos

<sup>2</sup> PROCAT - Laboratório de Processos Catalíticos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {gdesouza, avilavc, nilson, perez}@enq.ufrgs.br

**Resumo:** A reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores Ni-Al co-precipitados modificados foi investigada neste trabalho. Os catalisadores foram caracterizados por medidas de área específica, TPR-H<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub>, XRD e TPO. As reações foram precedidas por etapa de ativação com H<sub>2</sub> (400-600°C), sendo conduzidas em reator tubular de leito fixo sob pressão atmosférica, carga de 100 mg, temperaturas entre 400 e 600°C, vazões entre 0,1 e 0,8 mL.h<sup>-1</sup> da mistura líquida água-etanol (1-3 mol/mol) e de 100 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Observou-se um aumento na seletividade para H<sub>2</sub> e CO com o aumento da temperatura da reação e do tempo de residência. Maiores conversões de etanol e consumo de água foram obtidos pelas amostras reduzidas em temperaturas mais elevadas. Maior seletividade para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e menor formação de coque foram obtidos havendo excesso de água na mistura de alimentação. Para temperaturas mais baixas, verificou-se um aumento na conversão de etanol com a substituição parcial de Ni por um terceiro metal, exceto para a amostra contendo Mg. As diferenças encontradas na distribuição de produtos para temperaturas intermediárias relacionam-se ao caráter ácido-base dos sítios ativos. Em temperaturas altas, a amostra não modificada e a amostra contendo Co apresentaram as maiores seletividades para H<sub>2</sub> e CO.

**Palavras-chave:** reforma a vapor do etanol, gás de síntese, catalisadores à base de Ni.

### 1. Introdução

A geração de hidrogênio ou de gás de síntese (mistura de H<sub>2</sub> e CO) através da reforma a vapor do etanol consiste em uma importante alternativa em face às demandas por energia. Enquanto o H<sub>2</sub> possui aplicação em células a combustível, o gás de síntese é utilizado para a produção de metanol ou de combustíveis líquidos e lubrificantes sintéticos pela Síntese de Fischer-Tropsch.

Para a reação de reforma a vapor do etanol, já foram investigados catalisadores à base de Ir (ZHANG *et al.*, 2008), Rh (DELUGA *et al.*, 2004) e Co (LIMA *et al.*, 2009), mas o alto custo destes metais limita a sua utilização em escala industrial. Devido ao seu custo significativamente inferior, a maior parte dos trabalhos disponíveis na literatura se concentra na investigação de catalisadores à base de Ni (WANG *et al.*, 2009).

Trabalhos recentes explorando materiais do tipo hidrotalcitas à base de Ni apresentaram resultados promissores nesta reação, tais como alta atividade e elevada estabilidade térmica (BUSCA *et al.*, 2010, MUROYAMA *et al.*, 2010). No entanto, embora materiais com diferentes composições tenham sido investigados, há poucas referências quanto à influência de diferentes parâmetros operacionais, tais como temperatura de

ativação, tempo de residência e razão água:etanol, sobre o desempenho do catalisador.

Assim, o presente trabalho pretende investigar a influência dos diferentes parâmetros mencionados sobre o desempenho de catalisadores Ni-Al co-precipitados na reação de reforma a vapor do etanol. Além disso, também se pretende estudar catalisadores modificados, nos quais há substituição parcial de Ni por Mo, Co, Zn e Mg.

### 2. Materiais e Métodos

#### Síntese dos catalisadores

A preparação de catalisadores foi feita por co-precipitação contínua em um reator CSTR encamisado, alimentado por bombas dosadoras, conforme método descrito anteriormente (SOUZA *et al.*, 2010). Foram utilizadas soluções contendo sais dos metais. Solução aquosa de carbonato de sódio foi utilizada como agente precipitante. A temperatura (50°C) e o pH (8,0 ± 0,1) do sistema foram mantidos constantes.

Após a precipitação, o material foi submetido à cristalização a 50°C por 1h. Posteriormente, fez-se uma lavagem com água deionizada e filtração a vácuo até que o valor de condutividade da água residual medida fosse inferior a 50 µS.cm<sup>-1</sup>. Na etapa seguinte, ocorreu a

secagem em estufa a 80°C por 24h. Após a moagem e o peneiramento em peneiras granulométricas (32-42 mesh), os sólidos foram submetidos ao tratamento térmico em reator tubular sob fluxo contínuo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de ar sintético a 600°C por 6h.

A composição nominal molar das amostras é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição nominal molar dos catalisadores.

Amostra	Composição nominal (mol %)					
	Mg	Mo	Co	Zn	Ni	Al
NA	0	0	0	0	66	33
MgNA	11	0	0	0	55	33
MoNA	0	11	0	0	55	33
CoNA	0	0	11	0	55	33
ZnNA	0	0	0	11	55	33

#### Caracterização

As medidas de área específica ( $S_{BET}$ ),  $TPR$  e  $TPD$  foram realizadas em um equipamento multipropósito. As amostras (0,1 g) foram dispostas em reator de quartzo em U com saída acoplada a um detector de condutividade térmica ( $TCD$ ). As análises foram precedidas por pré-tratamento sob fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, sendo a temperatura elevada até 250°C (10°C.min<sup>-1</sup>) e mantida neste valor por 1 h.

A área específica dos sólidos calcinados foi determinada a partir do método dinâmico de B.E.T. por adsorção de N<sub>2</sub>, sendo o valor obtido a partir da média de quatro repetições.

As análises de redução à temperatura programada ( $TPR-H_2$ ) das amostras calcinadas foram feitas utilizando 30 mL.min<sup>-1</sup> de mistura redutora (10% H<sub>2</sub> v/v). Após o pré-tratamento, foi admitida a mistura redutora e a temperatura foi elevada até 850°C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Nas análises de dessorção à temperatura programada ( $TPD-NH_3$ ), após o pré-tratamento, foi feita a adsorção de NH<sub>3</sub> a 100°C por 30 min, sendo utilizada vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura 5% de NH<sub>3</sub> em He. Para a dessorção, a temperatura foi elevada até 600°C a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> sob vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de He.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação Cu/K $\alpha$ .

#### Ensaio catalítico

A ativação do catalisador foi realizada *in situ* utilizando vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 400°C por 2 h. Para estudar o efeito da ativação, esta etapa também foi conduzida a 500°C por 1 h e a 600°C por 0,5 h.

Os testes foram realizados em reator tubular de leito fixo (d.i. 6 mm), à pressão atmosférica, em temperaturas entre 400-600°C e com alimentação da mistura água-etanol (razão molar 1:1) feita por bomba dosadora à vazão constante de 0,5 mL.h<sup>-1</sup> e de 100 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> ajustados através de controlador de fluxo mássico. A massa de

amostra utilizada foi de 0,1 g diluída em 0,1 g de SiC. Para avaliar o efeito da razão água-etanol e da vazão da mistura de alimentação, foram conduzidos testes em 500°C com razão molar água/etanol entre 1 e 3 e vazão da mistura entre 0,1 e 0,8 mL.h<sup>-1</sup>. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, sendo utilizados detectores de condutividade térmica ( $TCD$ ) e de ionização em chama ( $FID$ ). O valor para cada nível de temperatura foi obtido a partir da média de três injeções.

A conversão e a seletividade da reação foram calculadas conforme o que segue:

$$X_{reagente} = \frac{[reagente]_{ENTRADA} - [reagente]_{SAÍDA}}{[reagente]_{ENTRADA}}$$

$$S_{Ci} = \frac{N[C_N]}{\sum N[C_N]} \quad S_{H2} = \frac{[H_2]}{\sum N[H_{2N}]}$$

Sendo  $X_{reagente}$  a conversão dos reagentes e a seletividade para os produtos ( $S_{Ci}$  e  $S_{H2}$ ) calculada em função da concentração da espécie  $i$  e do número de átomos de H ou C das espécies ( $N$ ).

### 3. Resultados e Discussões

#### Caracterização

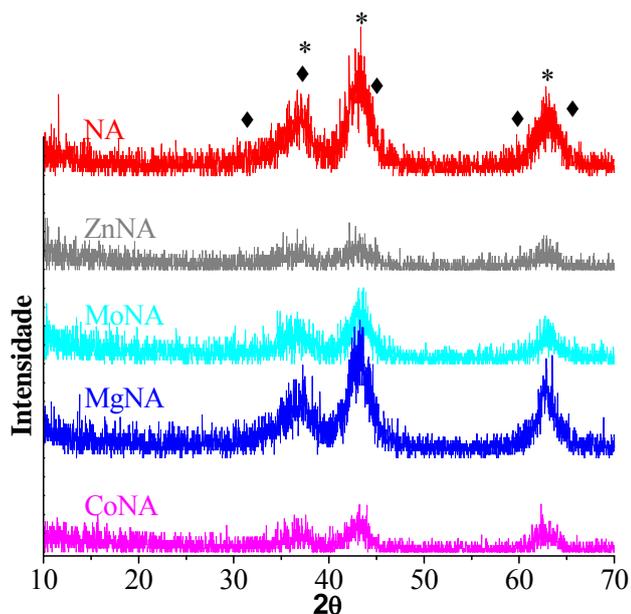
A Tabela 2 mostra os resultados das medidas de área específica dos diferentes catalisadores.

**Tabela 2.** Área específica dos catalisadores.

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
NA	143
MgNA	140
MoNA	168
CoNA	138
ZnNA	141

Observa-se que a substituição parcial de Ni por Co e Zn não altera significativamente o valor de área específica. Entretanto, os catalisadores MgNA e MoNA apresentam área específica mais elevada, revelando a formação de uma estrutura mais porosa proporcionada pela substituição de Ni por Mg ou Mo.

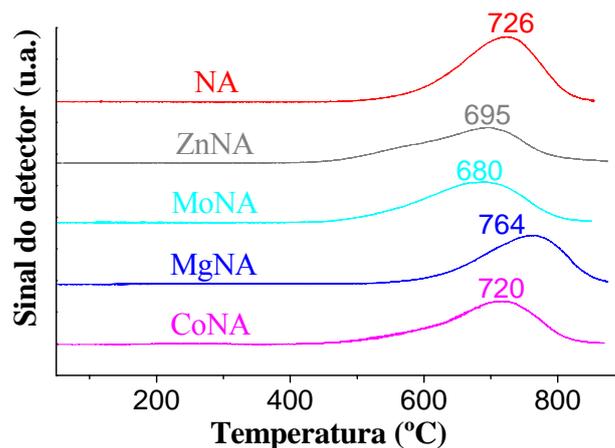
Os difratogramas de raios-X ( $XRD$ ) das amostras calcinadas são mostrados na Figura 1.



**Figura 1.** Difratogramas de raios-X (XRD) das amostras calcinadas. As principais fases identificadas são:  
\*- NiO; ◆- NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Em geral, a baixa cristalinidade dos difratogramas mostrados na Figura 1 está de acordo com os valores de área específica encontrados para estas amostras (Tabela 2). Entretanto, foi possível identificar picos de difração em 37,0, 45,0, 59,7 e 65,6°, os quais podem ser atribuídos ao óxido misto NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. As amostras também apresentam picos em  $2\theta = 37.4, 43.4$  e  $63.1^\circ$ , os quais podem ser atribuídos a NiO. As mesmas fases foram observadas na literatura para amostras Ni-Al co-precipitadas (MARTÍNEZ *et al.*, 2004). Observa-se que a substituição parcial de Ni por um terceiro metal diminui significativamente a cristalinidade do material, exceto para MgNA, indicando a formação de partículas menores.

Os perfis de TPR-H<sub>2</sub> são mostrados na Figura 2 e revelam a presença de um pico de redução em temperaturas entre 600-800°C. O pico de redução apresenta um largo pico, o qual se inicia em temperaturas de aproximadamente 450°C para as amostras ZnNA, MoNA e CoNA. Nota-se que os máximos dos picos de redução dos catalisadores NA e MgNA se localizam em temperaturas mais elevadas - 726 e 764°C, respectivamente - enquanto que o dos picos das amostras ZnNA, MoNA e CoNA estão localizados entre 680 e 720°C.



**Figura 2.** Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras.

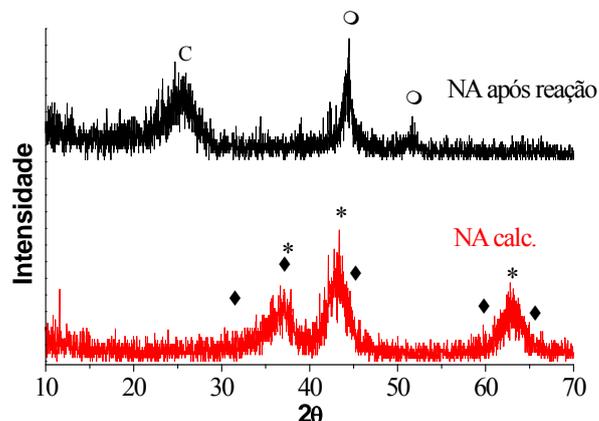
A amostra NA apresenta o máximo do pico de redução em 726°C, muito próximo do reportado para amostras Ni-Al similares (MUROYAMA *et al.*, 2010; MARTÍNEZ *et al.*, 2004). Este pico está associado à redução do níquel presente no óxido misto NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

No caso da amostra MgNA, o máximo do pico de redução localiza-se em 764°C. Este pico pode estar associado à redução dos óxidos mistos NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este último consiste em uma fase com alta estabilidade, sendo necessárias elevadas temperaturas para sua redução (DAZA *et al.*, 2010), o que justificaria o fato de o pico estar deslocado para temperaturas maiores.

Apesar de ter sido identificado NiO por XRD (Figura 1), não se observa a redução desta fase (em temperaturas entre 300 e 400°C), sugerindo não haver NiO segregado. Além disso, o largo pico observado indica a redução de NiO com forte interação com o suporte.

A baixa temperatura de redução apresentada pela amostra ZnNA aponta para um efeito sinérgico entre Zn e Ni. Assim, para esta amostra (ZnNA) e para a amostra MoNA, a redução envolvendo os óxidos mistos NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e de Mo-Ni-Al ocorreria em temperaturas inferiores a 700°C.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra NA calcinada e após ser submetida à reação.



**Figura 3.** Difratogramas de raios-X (XRD) da amostra NA fresca, calcinada e após reação. As fases identificadas são:  
C- carbono amorfo; O- Ni<sup>0</sup>; \*- NiO; ◆- NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Após a reação, o catalisador (NA após reação) apresenta um pico largo entre 21 e 29°, o qual se associa ao carbono (coque) depositado sobre as partículas do catalisador. Também foram identificados picos em  $2\theta = 44.5$  e  $51.9^\circ$ , os quais podem ser atribuídos ao níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ).

Os perfis de  $TPD\text{-NH}_3$  são mostrados na Figura 4. A partir da análise desses perfis, é possível fazer uma avaliação da acidez dos sítios dos diferentes catalisadores testados. Observam-se 2 picos de desorção para todas as amostras. O primeiro pico situa-se em torno de  $200^\circ\text{C}$  e representa sítios com fraca acidez, enquanto que o segundo pico representa sítios com acidez moderada e se localiza em torno de  $350^\circ\text{C}$ . As curvas de  $TPD$  revelam que há diminuição da interação de  $\text{NH}_3$  com ambos os sítios fracos e moderadamente ácidos com a substituição parcial de Ni por um terceiro metal. Essa interação é menor quando adicionados metais com maior caráter alcalino, motivo pelo qual os picos da amostra contendo Mg ( $\text{MgNA}$ ) e Zn ( $\text{ZnNA}$ ) possuem menor intensidade.

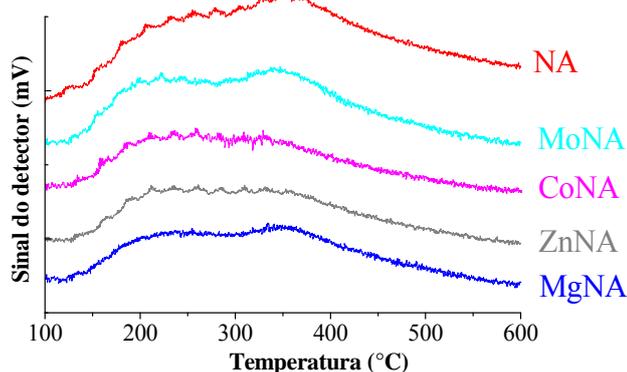
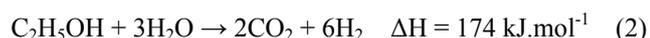


Figura 4. Perfis de  $TPD\text{-NH}_3$  das amostras.

#### Testes catalíticos

As principais reações envolvidas nesse processo consistem nas reações de reforma a vapor do etanol formando gás de síntese (eq. 1) ou formando preferencialmente  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  (eq. 2), quando utilizado excesso de água:



Outras reações que também podem ocorrer incluem as reações de desidratação (eq. 3) e de desidrogenação (eq. 4) do etanol, além da posterior decomposição do acetaldeído (eq. 5) e de formação de coque, através da decomposição do metano (eq. 6):



O gás de síntese também pode ser obtido a partir de reações de reforma a vapor (eq. 7) e de reforma com  $\text{CO}_2$  (eq. 8) do metano gerado no processo.



Os resultados de conversão de etanol e de seletividade para teste com mistura equimolar água-etanol na faixa de temperaturas  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  são mostrados na Figura 5.

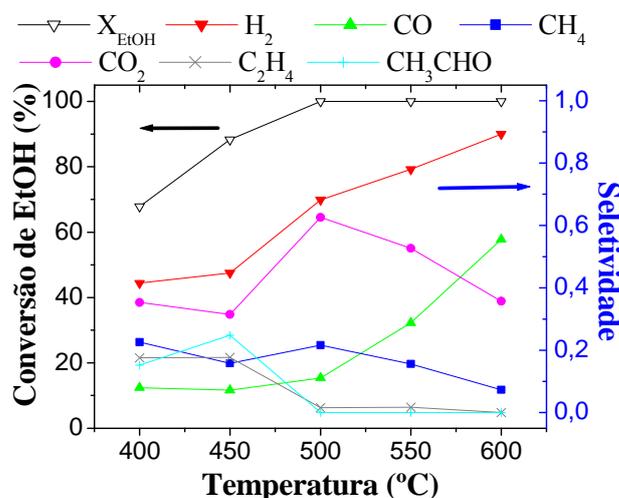
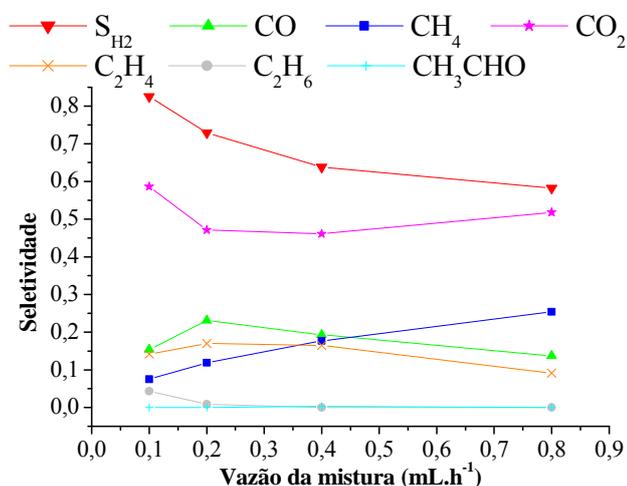


Figura 5. Conversão de etanol e seletividade da reação em função da temperatura de reação ( $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1$ ;  $T_{\text{red}} = 400^\circ\text{C}$ ; Vazão mistura =  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ ).

Nas condições empregadas, a Figura 5 mostra que a conversão de etanol é completa para temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ . Na faixa de temperatura de  $400$  a  $450^\circ\text{C}$ , embora os principais produtos formados sejam  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ , observa-se a formação de significativa quantidade de metano, eteno e acetaldeído (seletividade de aproximadamente 20% para cada componente), sugerindo a ocorrência das reações de desidratação (eq. 3) e desidrogenação (eq. 4) do etanol, bem como a reação de decomposição do acetaldeído formado (eq. 5). Entre  $450^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , a seletividade para estes produtos ( $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) diminui sensivelmente e aumenta para  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ . Para temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ , a seletividade para  $\text{CO}_2$  e para  $\text{CH}_4$  diminui, enquanto que a seletividade para  $\text{H}_2$  e para  $\text{CO}$  continua aumentando, apontando para o predomínio da reação de reforma a vapor formando gás de síntese (eq. 1) em temperaturas altas. Nessa mesma faixa de temperaturas ( $550\text{-}600^\circ\text{C}$ ), a formação de  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{CH}_3\text{CHO}$  é praticamente nula. O aumento da seletividade para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  com o aumento da temperatura é esperado devido à natureza endotérmica das reações, tendo sido também observado em outro estudo da reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores do tipo hidrotalcitas a base de Ni (RESINI *et al.*, 2009). A diminuição da seletividade para metano e aumento para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  pode estar relacionado ao favorecimento da reação de decomposição do metano (eq. 6), bem como a outras

reações de geração de gás de síntese a partir de  $\text{CH}_4$ , como as reações de reforma a vapor (eq. 7) e reforma com  $\text{CO}_2$  (eq. 8).

Os valores de seletividade da reação a  $500^\circ\text{C}$  obtidos para diferentes vazões da mistura equimolar água-etanol são apresentados na Figura 6.



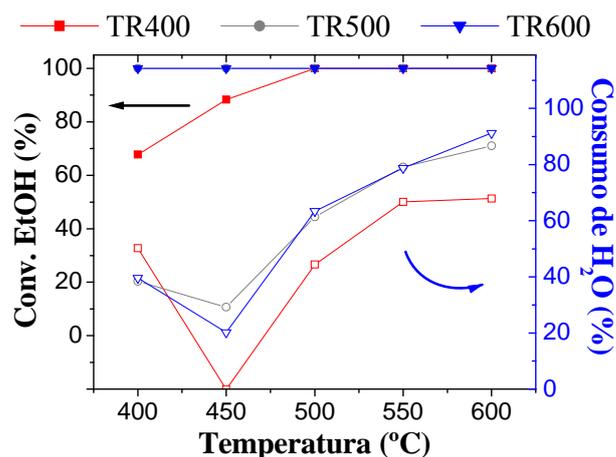
**Figura 6.** Seletividade da reação a  $500^\circ\text{C}$  em função da vazão de alimentação da mistura. (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; T<sub>red</sub> =  $400^\circ\text{C}$ ; T<sub>reação</sub> =  $500^\circ\text{C}$ ).

A Figura 6 mostra uma diminuição da seletividade para  $\text{H}_2$  com o aumento na vazão da mistura ou diminuição do tempo de residência. Também se observa alta seletividade para  $\text{CO}_2$  e a formação de pequena quantidade de etano em baixas vazões, isto é, em altos tempos de residência ( $0,1 \text{ mL.h}^{-1}$ ). Para o intervalo de vazões entre  $0,2$  e  $0,8 \text{ mL.h}^{-1}$ , a seletividade para  $\text{CO}$ , eteno e etano diminui com o aumento da vazão, enquanto que a seletividade para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  aumenta com o incremento da vazão. Assim, de uma forma geral, a seletividade para  $\text{H}_2$  e para  $\text{CO}$  é maior para altos tempos de residência.

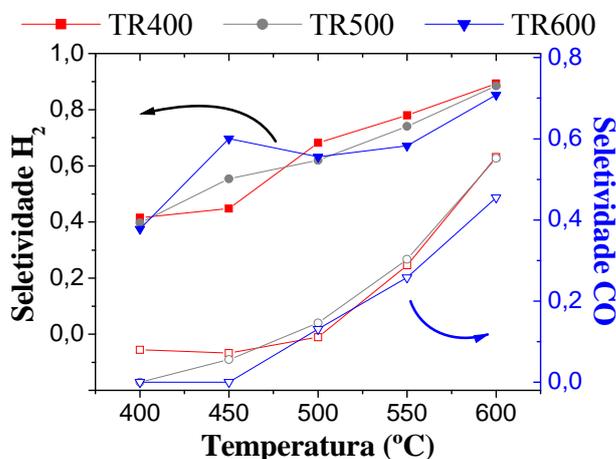
Os resultados de conversão de etanol e de consumo de água para o catalisador reduzido em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 7. A conversão de etanol é completa para a amostra reduzida a  $500$  e  $600^\circ\text{C}$ , enquanto que a amostra ativada em  $400^\circ\text{C}$  apresenta conversões de etanol inferiores a  $100\%$  em temperaturas abaixo de  $500^\circ\text{C}$ . Embora os óxidos de níquel sejam ativos para a reação em estudo, o resultado sugere um maior período de auto-ativação para a amostra reduzida em menor temperatura. Esse resultado é justificado pelas curvas de TPR, as quais indicam a redução do níquel em temperaturas elevadas (Fig. 2).

Quanto ao consumo de água, a Figura 7 revela um comportamento similar para as três condições de ativação, aumentando o seu valor com o aumento da temperatura de reação. O aumento do consumo de água com a temperatura é esperado, uma vez que a reação de reforma a vapor do etanol gerando  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  (eq. 1) é predominante em temperaturas maiores, conforme observado na Figura 5. Entretanto, há uma diminuição na conversão em todos os testes na temperatura de  $450^\circ\text{C}$ . Embora água esteja sendo consumida nas reações de reforma do etanol (eq. 1 e eq. 2), esse fenômeno relaciona-se ao favorecimento de reações

que produzem água, como a reação de desidratação do etanol (eq. 3), sendo que a seletividade para  $\text{C}_2\text{H}_4$  alcança valor de aproximadamente  $20\%$  em  $450^\circ\text{C}$  (Figura 5). O fato de a ativação ter sido efetuada em temperaturas inferiores ao necessário para a redução do níquel, conforme verificado na análise TPR (Figura 2), também pode contribuir para o menor consumo de água em  $450^\circ\text{C}$ . Acima de  $450^\circ\text{C}$ , o consumo de água para a amostra reduzida a  $400^\circ\text{C}$  permanece inferior às demais, enquanto que as amostras ativadas em  $500$  e  $600^\circ\text{C}$  apresentam valores próximos.



**Figura 7.** Conversão de etanol e consumo de água em função da temperatura de reação para amostra reduzida em diferentes temperaturas. (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; Vazão mistura =  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ ).



**Figura 8.** Seletividade para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  em função da temperatura de reação para amostra reduzida em diferentes temperaturas. (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; Vazão mistura =  $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$ ).

A seletividade para  $\text{H}_2$  e para  $\text{CO}$  para a amostra reduzida em diferentes temperaturas é mostrada na Figura 8. Para todos os testes, observa-se um aumento na seletividade para  $\text{H}_2$  e para  $\text{CO}$  com o aumento da temperatura, o que é esperado pela entalpia da reação (eq. 1). O comportamento diferenciado observado na seletividade para  $\text{H}_2$  em  $450^\circ\text{C}$  também deve estar relacionado à redução do níquel e à maior ocorrência de reações secundárias previamente discutidas.

Os resultados da reação conduzida com diferentes razões água-etanol na temperatura de  $500^\circ\text{C}$  são apresentados na Tabela 3.

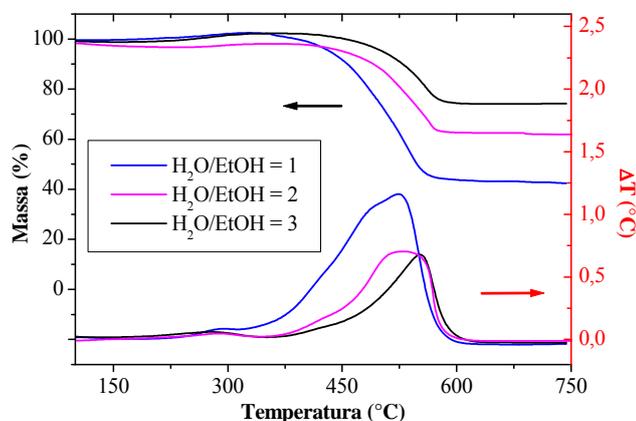
**Tabela 3.** Seletividade da reação a 500°C com diferentes razões molares água-etanol da mistura de alimentação após 1h.

Razão H <sub>2</sub> O:EtOH	Seletividade – produtos com carbono (%)						S <sub>H<sub>2</sub></sub>
	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	
1	18	47	21	0	14	0	60
2	13	54	13	1	19	0	66
3	10	66	9	0	15	0	74

(Tred = 400°C; Treação = 500°C; Vazão mistura = 0,5 mL.h<sup>-1</sup>).

A distribuição de produtos para os testes com diferentes razões molares água-etanol revelam como o excesso de água favorece a formação de H<sub>2</sub> e diminui a produção de CO. A maior seletividade para H<sub>2</sub> é acompanhada pelo aumento na formação de CO<sub>2</sub>, apontando para a maior ocorrência da reação C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O → 2CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub> (eq. 2). As reações com menor razão água:etanol, por sua vez, apresentam maior seletividade para CO e para CH<sub>4</sub>, sugerindo maior ocorrência de outras reações, tais como C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → CO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> (eq. 4 + eq. 5) e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + H<sub>2</sub>O → 2CO + 4H<sub>2</sub> (eq. 1), favorecendo a formação de gás de síntese. A distribuição de produtos segue a tendência apontada por estudo similar conduzido com catalisadores a base de níquel (ZHANG *et al.*, 2009).

As curvas TPO-DTA dos catalisadores utilizados nos testes com diferentes razões água:etanol são dispostas na Figura 9.



**Figura 9.** Curvas TPO-DTA dos catalisadores.

As curvas de variação de massa após a reação revelam um ganho percentual de massa e correspondente variação de temperatura na faixa entre 150 – 350 °C, relacionado à reoxidação parcial da fase metálica dos catalisadores. O difratograma de raios-X da amostra após reação (Fig. 3) revela a formação de Ni<sup>0</sup>, o qual oxida a NiO com o aquecimento da amostra na atmosfera oxidante empregada na TPO. Em temperaturas entre 350 e 600°C, observa-se uma sensível perda percentual de massa relacionada à combustão de coque depositado sobre a superfície das partículas, formado predominantemente pela decomposição de hidrocarbonetos (eq. 6). Com efeito, maiores perdas percentuais de massa revelam uma maior tendência à desativação por deposição de coque. As curvas mostram como há menor formação de coque com a

utilização de uma mistura com maior quantidade de água, indicando o favorecimento das reações de Boudouard (eq. 9) e de gaseificação do coque (eq. 10):



Adicionalmente, a localização do pico DTA correspondente à combustão do coque na Figura 9 informa sobre a natureza do coque depositado. Quanto maior for a sua temperatura, mais pesado será este material. Embora ocorra uma menor formação de coque, observa-se que o material carbonáceo formado nos testes com maior razão água:etanol é mais pesado, exigindo uma maior temperatura quando se deseja a sua regeneração (SOUZA & PEREZ-LOPEZ, 2010).

A conversão do etanol e consumo de água apresentado pelos diferentes catalisadores em temperaturas entre 400 e 600°C se encontra na Figura 10. Nota-se que, exceto para as amostras NA e MgNA, a conversão de etanol é total para todos os níveis de temperatura. Assim, não é possível correlacionar os valores de conversão de etanol com as medidas de área específica (Tabela 2) nas condições empregadas nos testes de atividade. Além disso, o resultado sugere a ocorrência de um período de ativação destas duas amostras (NA e MgNA) durante a reação, já que a redução dos óxidos presentes ocorre em temperaturas superiores às demais, como mostrado na análise TPR (Figura 2).

Quanto ao consumo de água, a Figura 10 revela uma diminuição na temperatura de 450°C. Assim como observado na Figura 7, essa queda no consumo aponta para a maior ocorrência de reações que produzem água em 450°C e também pode estar relacionado às condições de ativação. Após 450°C, o consumo de água aumenta com o aumento da temperatura. Dentre as amostras, observa-se que CoNA, ZnNA e MoNA apresentam maiores taxas de conversão de água. Os menores valores de consumo de água para as amostras NA e MgNA novamente podem estar relacionadas ao período de ativação pelo qual estas amostras podem passar, já que reduzem em temperaturas superiores às demais amostras (Figura 2).

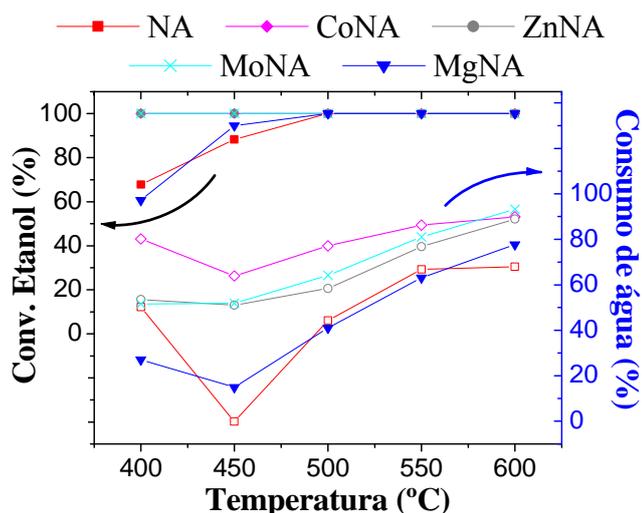


Figura 10. Conversão de etanol (símbolos cheios) e consumo de água (símbolos vazados) em função da temperatura (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; vazão N<sub>2</sub> e mistura = 100 mL.min<sup>-1</sup> e 0,5 mL.h<sup>-1</sup>).

A Tabela 4 exhibe a seletividade para os produtos da reação (base carbono) para os diferentes catalisadores na temperatura de 500°C. Como os resultados de conversão dos reagentes apresentados na Figura 10 sugerem, pode-se fazer uma distinção dos produtos formados pelo grupo de catalisadores CoNA, MoNA e ZnNA daqueles apresentados pelas amostras NA e MgNA.

Tabela 4. Seletividade da reação (base carbono) a 500°C.

Am.	Seletividade (%)						
	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
NA	11	63	21	3	2	0	0
MgNA	9	36	5	0	35	7	8
MoNA	9	68	23	0	0	0	0
CoNA	17	61	22	0	0	0	0
ZnNA	16	60	24	0	0	0	0

(EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; vazão N<sub>2</sub> e mistura = 100 mL.min<sup>-1</sup> e 0,5 mL.h<sup>-1</sup>).

Na Tabela 4 é possível identificar um menor número de produtos formados pelos catalisadores CoNA, MoNA e ZnNA. Para estas amostras, não se verificou a formação de eteno/etano e de compostos orgânicos oxigenados. As amostras CoNA e ZnNA apresentam as maiores seletividades para o CO ao mesmo tempo em que MoNA tem a maior formação de CO<sub>2</sub> na temperatura de 500°C.

Por sua vez, as amostras MgNA e NA apresentam distribuição de produtos diferente em relação ao das demais na mesma temperatura de reação. MgNA tem baixa seletividade para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, relativamente elevada seletividade para eteno e formação de acetona e acetaldeído. A formação de oxigenados é esperada devido à maior alcalinidade desta amostra, conforme mostrado nas análises TPD (Figura 4), a qual favorece reações de desidrogenação do etanol (eq. 4), sendo o acetaldeído um intermediário para a acetona. Entretanto, a acidez conferida pelo níquel proporcionaria ambos os sítios ácidos fracos de Lewis e básicos fortes de Brønsted, conduzindo à formação de eteno e de acetaldeído através do mecanismo E<sub>1CB</sub> (AUPETRE *et al.*, 2005). Em relação ao catalisador NA,

nota-se diferença na formação, ainda que baixa, de etano e de eteno. A seletividade para estes produtos relaciona-se ao predomínio de sítios com maior caráter ácido apresentado por esta amostra nas medidas de TPD (Figura 4), os quais favorecem reações de desidratação do etanol (eq. 3). A maior ocorrência destas reações em temperaturas mais baixas - as quais produzem água - para as amostras NA e MgNA está de acordo com o menor consumo de água observado para estas amostras na Figura 10.

Na Figura 11, compara-se a seletividade para os componentes do gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO) apresentada nos testes das amostras para os diferentes valores de temperatura de reação. Em geral, os resultados mostram um aumento da seletividade para H<sub>2</sub> e para CO com o aumento da temperatura, estando de acordo com o reportado na literatura (BUSCA *et al.*, 2010, WANG *et al.*, 2009), embora a seletividade para CO observada seja maior por se utilizar uma razão EtOH/H<sub>2</sub>O menor. Com relação à seletividade para hidrogênio, nota-se que as amostras MoNA, CoNA, MgNA e NA apresentam valores de seletividade próximos para temperaturas mais altas (600°C), sendo que a amostra MgNA apresenta o maior intervalo de variação em seu valor. Analisando o comportamento das amostras CoNA e MgNA na Figura 11, juntamente com a seletividade da reação a 500°C (Tabela 4), observa-se que a amostra CoNA é mais seletiva para H<sub>2</sub> e CO durante todo o intervalo de temperatura, enquanto que a amostra MgNA forma outros compostos oxigenados e hidrocarbonetos em temperaturas mais baixas.

Quanto à variação da seletividade para o monóxido de carbono em função da temperatura de reação, a Figura 11 mostra que os catalisadores NA e CoNA apresentam os maiores valores de seletividade para temperaturas altas. Assim como é observado na análise da seletividade para H<sub>2</sub>, a amostra ZnNA apresenta os menores valores de seletividade para CO em temperaturas mais altas.

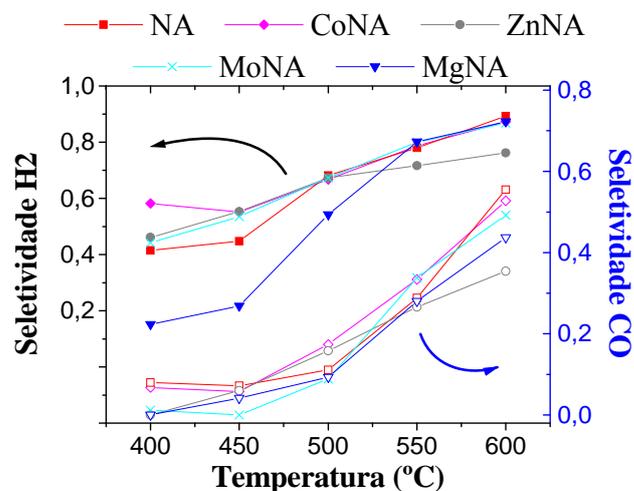


Figura 11. Variação da seletividade para H<sub>2</sub> (símbolos cheios) e para CO (símbolos vazados) em função da temperatura. (EtOH:H<sub>2</sub>O = 1; vazão N<sub>2</sub> e mistura = 100 mL.min<sup>-1</sup> e 0,5 mL.h<sup>-1</sup>).

#### 4. Conclusão

As medidas de área específica revelam elevada área para as amostras Ni-Al sintetizadas. Exceto para a amostra contendo Mo, há pequena alteração em seu valor quando Ni é parcialmente substituído por um terceiro metal.

As amostras NA e MgNA apresentam maior cristalinidade e pico de redução em temperaturas mais elevadas em relação às demais.

Os resultados dos testes catalíticos conduzidos em diferentes vazões a 500°C revelam uma tendência de aumento na seletividade para H<sub>2</sub> e para CO em menores vazões ou maiores tempos de residência, enquanto que maiores vazões favorecem a formação de CH<sub>4</sub>.

Nas condições empregadas, avaliando as diferentes condições de ativação da amostra NA, maiores conversões de etanol (para temperaturas baixas) e consumo de água foram obtidas pelas amostras reduzidas em temperaturas mais elevadas. Há um aumento na seletividade para H<sub>2</sub> e CO com o aumento da temperatura de reação, sendo que, no geral, a amostra NA ativada em 600°C apresentou os menores valores de seletividade para estes produtos.

Os testes com diferentes razões água:etanol revelam um aumento na seletividade para H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> quando há excesso de água, enquanto que há maior formação de CO e CH<sub>4</sub> para mistura equimolar. Os ensaios de TPO-DTA mostram uma maior tendência à desativação do catalisador por deposição de coque para os testes realizados com menor quantidade de água, mas o coque formado é mais facilmente queimado quando se deseja a sua regeneração.

Em relação aos resultados dos testes catalíticos com os catalisadores Ni-Al, as amostras NA e MgNA apresentam menores conversões em temperaturas baixas e uma distribuição de produtos diferenciada em temperaturas intermediárias, a qual está de acordo com as curvas de TPD destas amostras. Já as amostras ZnNA, CoNA e MoNA apresentam menor número de subprodutos no mesmo valor de temperatura, sendo mais seletivas para hidrogênio e para monóxido de carbono. As amostras NA e CoNA apresentam maiores valores de seletividade para H<sub>2</sub> e CO em temperaturas elevadas.

#### 5. Referências

AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. Ethanol steam reforming over Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel oxide-supported Rh catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 233, p. 464-477, 2005.

BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; RESINI, C.; SISANI, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts for hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5356-5366, 2010.

DAZA, C. E.; GALLEGOS, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel*, v. 89, p. 592-603, 2010.

DELUGA, G. A.; SALGE, J. R.; SCHMIDT, L. D.; VERYIOS, X. E. A. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming. *Science*, v. 303, p. 993-997, 2004.

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

MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBAO, R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. *Applied Catalysis A: General*, v. 274, p. 139-149, 2004.

MUROYAMA, H.; NAKASE, R.; MATSUI, T.; EGUCHI, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 1575-1581, 2010.

RESINI, C.; MONTANARI, T.; BARATTINI, L.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; SISANI, M.; MARMOTTINI, F.; COSTANTINO, U. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, p. 83-93, 2009.

SOUZA, G.; KRUSE, A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Síntese e caracterização de catalisadores Fe-Al co-precipitados modificados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 18., 2010, Foz do Iguaçu, Anais.

SOUZA, G.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Desenvolvimento de catalisadores Fe-Al modificados e sua aplicação no processo GTL visando a obtenção de combustíveis líquidos. In: CONGRESSO ÍBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 22., 2010, Viña del Mar, Anais.

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

ZHANG, B.; CAI, W.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4377-4386, 2008.

ZHANG, L.; LI, W.; LIU, J.; GUO, C.; WANG, Y.; ZHANG, J. Ethanol steam reforming reactions over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-supported Ni-La catalysts. *Fuel*, v. 88, p. 511-518, 2009.