

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**Reforma a vapor de butanol com catalisadores de Ni,Co/MgAl₂O₄:
Efeito da composição do catalisador (Ni,Co) e reagentes
(H₂,H₂O,Butanol) nas rotas reacionais de reação.**

Alexandre Baiotto

São Carlos

2016

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Reforma a vapor de butanol com catalisadores de Ni,Co/MgAl₂O₄: Efeito da composição do catalisador (Ni,Co) e reagentes (H₂,H₂O,Butanol) nas rotas reacionais de reação.

Alexandre Baiotto

Dissertação apresentada do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

Co-orientadora: Profa. Dra. Adriana Paula Ferreira

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

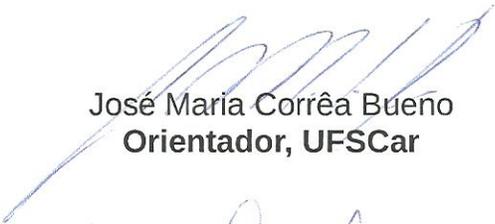
B162r Baiotto, Alexandre
Reforma a vapor de butanol com catalisadores de Ni,Co/MgAl₂O₄ : Efeito da composição do catalisador (Ni,Co) e reagentes (H₂,H₂O,Butanol) nas rotas reacionais de reação / Alexandre Baiotto. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
88 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Catalisador. 2. Butanol. 3. Mecanismo. 4. Níquel. 5. Cobalto. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE ALEXANDRE BAIOTTO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE ABRIL DE 2016.

BANCA EXAMINADORA:



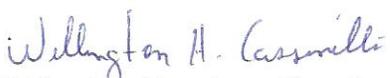
José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Adriana Paula Ferreira
UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Wellington Henrique Cassinelli
IFSP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer:

- Meu orientador, José Maria Corrêa Bueno, pela paciência e dedicação na busca do melhor entendimento do trabalho e dos resultados. Todas conversas foram sempre muito produtivas e tenho certeza que pude aprender muito com o senhor;
- Minha co-orientadora, Adriana Paula Ferreira, pela grande ajuda com sugestões para a melhoria do texto e para os testes em linha;
- Aos membros da banca de qualificação, João Batista e Cristiane Sierra, pelos conselhos que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho.
- Aos colegas de laboratório, Stefanie, Adriano, Paula e Alan, que ajudaram muito no decorrer de todo o trabalho;
- Ao Laboratório de Catálise (DEQ-UFSCar) e ao Laboratório de Preparação de Catalisadores Heterogêneos (DQ-UFSCar), locais que possibilitaram que os testes catalíticos e as sínteses dos catalisadores pudessem acontecer;
- Aos amigos que conheci em São Carlos, Aline, Alisson, Amanda, André, Cavallini, Chaiane, Daniel, Gabriel, Gustavo, Renato, Zantut, por terem animado meu dia-a-dia constantemente durante esses dois anos na cidade;
- Aos meus grandes amigos do RS, Adriana, Alexandre, André, Carol, Fernando, Gabriela, Igor, Loose, Otávio, Patrícia, Rodrigo, pela amizade de longa data, que se manteve apesar da distância;
- Ao casal de amigos que me acompanharam no RS e aqui em São Carlos no último ano, João Vitor e Karen, pela parceria, amizade e companheirismo sem precedentes;
- À minha família que sempre foi muito carinhosa e serviu de exemplo durante todo o meu desenvolvimento;
- Um agradecimento especial aos meus pais, que sempre foram a base em tudo que fiz, dando amor, carinho e apoio em todos os momentos. Ao pai, por me educar sempre pelos seus bons exemplos, tentando sempre ser o melhor no que faz. À mãe por simplesmente ser a pessoa mais amável, carinhosa e generosa que conheci. Amo muito vocês e tenho um orgulho imenso em poder chamá-los de pais.

RESUMO

O efeito da composição de metal (Ni,Co) e a composição dos reagentes ($H_2:H_2O$: Butanol) nas propriedades catalíticas foram estudados para os catalisadores Ni,Co/MgAl₂O₄ na reação de Reforma a Vapor do Butanol (RVB). Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida com solução alcoólica dos nitratos de Co e Ni sobre o suporte do tipo espinélio MgAl₂O₄, preparado pelo método sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados por fisiossorção de N₂, difração de raios X (XRD), redução à temperatura programada (TPR), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de absorção de raios X próximo da borda (H_2 -XANES). Os testes catalíticos foram realizados na faixa de temperatura de 150 a 650°C, fazendo testes com fluxo de He e outros com fluxo de H₂ (superfície fortemente redutora), avaliando a conversão, distribuição de produtos e seletividade para H₂. Os resultados de XRD confirmaram a formação da estrutura de espinélio MgAl₂O₄ e revelaram alguns traços de NiO no catalisador de 8% em massa de Ni. O TPR, por sua vez, ajudou na identificação das temperaturas de redução dos catalisadores. O TPD revelou que o principal caminho de decomposição do butanol na superfície do catalisador é a desidratação, produzindo butileno e etileno. Os testes catalíticos indicaram outro caminho principal, a desidrogenação oxidativa, formando butiraldeído como primeiro produto relevante da reação. A principal diferença entre o TPD e os testes catalíticos é que durante a reação, a presença de água mantém o catalisador oxidado em temperaturas mais baixas. Pela avaliação dos resultados de XANES, juntamente com a comparação do TPD e dos testes catalíticos sugere-se que o butanol tende a formar butiraldeído quando há maior concentração de óxidos. A TGA revelou que não foi formada quantidade significativa de coque na superfície do catalisador, muito devido à relação água/carbono utilizada nos testes catalíticos. Os catalisadores obtiveram desempenhos equivalentes em relação à seletividade à H₂, possuindo diferenças em relação a alguns produtos intermediários da reação, bem como na temperatura em que eles foram formados no decorrer dos testes catalíticos.

ABSTRACT

The effect of metal composition (Ni,Co) and the reactants composition ($H_2:H_2O:Butanol$) in the catalytic properties were studied for the Ni,Co/ $MgAl_2O_4$ catalysts in the reaction of steam reforming of butanol (SRB). The catalysts have been prepared by wet impregnation with alcoholic solution of the Co and Ni nitrates on the support of the spinel $MgAl_2O_4$ kind, prepared by the sol-gel method. The catalysts have been characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperatura programmed reduction (TPR), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray absorption near edge structure (H_2 -XANES). The catalytic tests had been realized in the 150-650°C temperature range, making testes with He flow and others with H_2 flow (strongly reducing atmosphere), evaluating conversion, products distribution and H_2 selectivity. The XRD reesults confirmed the formation of $MgAl_2O_4$ spinel structure and revealed some traces of NiO in the catalyst with 8% of Ni in mass. The TPR helped in the identification of the reducing temperatures of the catalysts. TPD revealed that the main route of butanol's decomposition in the catalyst surface is the dehydration, producing butylene and etylene. The catalytic tests have indicated another main route, the oxidative dehydrogenation, forming butyraldehyde as the first relevant product of the reaction. The main difference between TPD and catalytic tests is that during the reaction, the presence of water kept the catalyst oxidized in low temperatures. By the XANES evaluation of the results, along with the comparison between TPD and catalytic tests, is suggested that butanol have the tendency to form butyraldehyde when there are more oxide concentration. The TGA revelead that wasn't formed significant quantity of the coke in the catalyst surface, probably due to the steam/carbon rate utilized in the catalytic tests. The catalysts had obtained equivalent performance related to H_2 selectivty, having some small diferences related to the intermediate products of the reaction, and in the temperature which they were formed during the catalytc tests, as well.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	
RESUMO.....	
ABSTRACT.....	
SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Butanol	15
3.2 Geração de Hidrogênio.....	16
3.2.1 Hidrogênio a partir de Fontes Fósseis	18
3.3.2 Hidrogênio a partir de Fontes Renováveis	19
3.4 Reforma a vapor do etanol	22
3.5 Reforma a vapor do butanol	24
3.6 Catalisadores	26
3.6.1 Catalisador a base de níquel para reforma.....	27
3.6.2 Catalisador a base de cobalto para reforma de álcoois	29
3.6.3 Catalisador bimetálico a base de níquel e cobalto para a reforma de álcoois	31
3.7 Mecanismo de reforma de álcoois com catalisadores de Ni e Co	34
3.8 Suporte	39
3.9 Desativação e envenenamento do catalisador	42
4 METODOLOGIA	45
4.1 Reagentes e gases utilizados	45
4.2 Preparação dos catalisadores	45
4.2.1 Síntese do MgAl ₂ O ₄ com Estrutura Espinélio pelo Método Sol-gel.....	45
4.2.2 Impregnação dos Metais sobre o Espinélio MgAl ₂ O ₄	46
4.3 Fisiossorção de N ₂	46
4.4 Difração de raios x (XRD)	46
4.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)	47

4.6 Dessorção à temperatura programada (TPD).....	47
4.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES)	48
4.8 Testes Catalíticos.....	49
4.9 Análise Termogravimétrica (ATG).....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Propriedades Texturais	53
5.2 Difração de Raios X (XRD)	53
5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)	56
5.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD)	57
5.5 XANES in situ.....	62
5.6 Reforma a vapor do butanol.....	67
5.7 Análise Termogravimétrica (ATG).....	76
5.8 Mecanismo Reacional	78
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
7. REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Partilha de combustíveis no consumo final total nos anos de 1973 e 2012, (adaptado de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014).....	10
Figura 2	Fórmula molecular $C_4H_{10}O$ (ELEKEIROZ, 2008).....	14
Figura 3	Produção de Hidrogênio (Adaptada de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP, 2006).....	16
Figura 4	Ciclo do carbono no bioálcool (Adaptado de Shah e Sem, 2011).....	20
Figura 5	Reações da reforma a vapor do butanol (Adaptada de NAHAR e MADHANI, 2010).....	24
Figura 6	Metais de transição – Aumento da energia de ligação (Adaptado de CHORKENDORFF et al, 2003	25
Figura 7	Esquema reduzido dos catalisadores Ni/AlMg e NiCo/AlMg (Adaptado de REMÓN, 2013).....	31
Figura 8	Rendimento de H_2 na reforma a vapor do etanol (CHEN et al., 2012).....	33
Figura 9	Esquema que ilustra uma revisão sobre a reforma a vapor do etanol sob as superfícies metálicas de níquel e cobalto (Adaptado de Zanchet et al, 2015).....	35
Figura 10	Mecanismo de reação do butanol (Adaptado de ROY, 2014).....	36
Figura 11	Avaliação dos principais suportes (CHORKENDORFF, 2003).....	39
Figura 12	Conversão pela função do tempo pelo Ni/MgAl ₂ O ₄ com diferentes aditivos. (TRANE-RESTRUP et al., 2013).....	40
Figura 13	Influencia na velocidade da reação (MOUJLIJIN, 2001).....	42
Figura 14	Imagem de microscópio eletrônico (filamento de carbono) (SEHESTED, 2006).....	43
Figura 15	Esquema simplificado da unidade catalítica utilizada na realização de ensaios de reforma a vapor do butanol.....	49
Figura 16	Difratogramas do suporte e dos catalisadores calcinados.....	54
Figura 17	Perfis de redução para os catalisadores calcinados.....	56
Figura 18	TPD do butanol para o suporte (MgAl ₂ O ₄). Produtos: Metano, Butiraldeído, Etileno, Propano, Butileno, Acetaldeído, CO e H ₂ . A corrente do H ₂ e do CO foram divididas por 5 para melhor observação dos produtos.....	58
Figura 19	TPD do butanol para os catalisadores de 8Ni, 4Co-4Ni, 8Co. Produtos: CO e H ₂	59
Figura 20	TPD do butanol para os catalisadores de 8Ni, 4Co-4Ni, 8Co. Produtos: Metano, Butiraldeído, CO ₂ , Etileno, Propano, Butileno, Acetaldeído e Propaldeído.....	60
Figura 21	Espectros de XANES do catalisador 8Ni resolvido na temperatura, durante redução. Avaliado na borda do Ni (8333 eV).....	63
Figura 22	Espectros de XANES do catalisador 8Co resolvido na temperatura, durante redução. Avaliado na borda do Co (7709 eV).....	64
Figura 23	Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica para o catalisador 8Ni.....	65
Figura 24	Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica com superfície redutora (H ₂) para o catalisador 8Ni.....	66

Figura 25	Combinação linear entre as referências (folha de Co e CoO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica para o catalisador 8Co.....	67
Figura 26	Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada: 100mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 120mL/min de He no arraste.....	68
Figura 27	Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada: 30mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 120mL/min de He no arraste.....	72
Figura 28	Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada em superfície redutora: 100mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 80mL/min de He e 40mL/min de H ₂ no arraste.....	74
Figura 29	Análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica dos catalisadores 8Ni, 8Co, 2.5Co-5.5Ni, 4Co-4Ni, 5.5Co-2.5Ni após reação catalítica de estabilidade pelo período de seis horas.....	77
Figura 30	Rota reacional da RVB para os catalisadores baseados em Ni e Co.....	78
Figura 31	Rota reacional da RVB com atmosfera redutora (fluxo de H ₂) para catalisador baseado em Ni	80
Figura 32	Rota reacional da RVB com atmosfera redutora (fluxo de H ₂) para catalisador baseado em Co	81

LISTA DE TABELAS

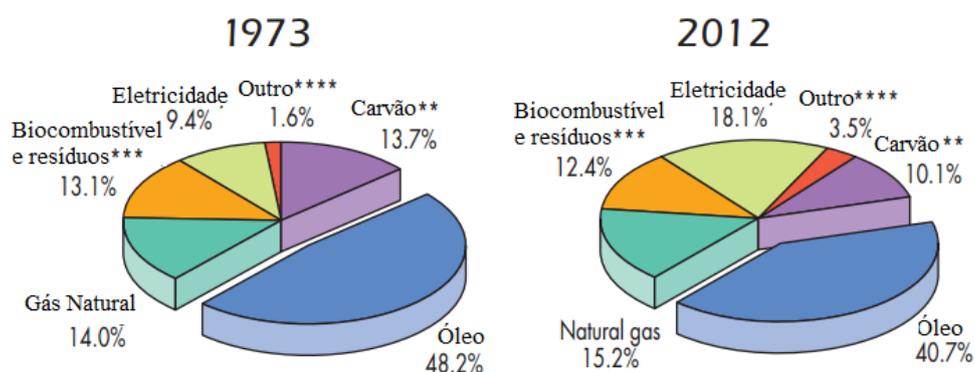
Tabela 1	Obtenção de hidrogênio a partir do gás natural.....	18
Tabela 2	Características do Níquel (Adaptado de CHEMICOOL, 2012).....	27
Tabela 3	Características do Cobalto (Adaptado de LENNTECH, 2015).....	29
Tabela 4	Seletividade média do produto gasoso da reforma a vapor do etano com catalisadores não promovidos e promovidos de Co/MgAl ₂ O ₄ , com catalisadores a 500°C, carvão e conversão do etanol. (Adaptado de Profeti, 2008).....	30
Tabela 5	Teste em leito fixo com equilíbrio termodinâmico. Condições experimentais: t=2h, T=650°C, P=1 atm, Q=0,12 mL/min, W/m _{org} = 4 g cat.min/g _{org} (Rémon,2013).....	32
Tabela 6	Possíveis etapas da RVE (adaptado de Bshish et al, 2011).....	34
Tabela 7	Razões Massa/Carga	47
Tabela 8	Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo a gás	50
Tabela 9	Propriedades texturais dos catalisadores e do suporte.....	52

1 INTRODUÇÃO

O mundo, atualmente, passa por uma grande mobilização em busca de formas de energia alternativas aos combustíveis fósseis, que além de altamente danosos ao meio ambiente estão fadados a acabar, uma vez que são classificados como combustíveis não renováveis, ou seja, combustíveis formados em uma escala de tempo geológica.

A Figura 1 apresenta as matrizes energéticas mundiais no decorrer de 30 anos. O resultado é preocupante, uma vez que há um pequeno aumento no consumo de fontes não renováveis no valor total de energia consumida. Essa mudança ainda é lenta, comparada com a necessidade de substituição das fontes não renováveis, uma vez que no ano de 2012 ainda havia mais de 60% do consumo de energia mundial, sendo preenchidas por essas fontes.

Partilha de combustíveis no consumo final total nos anos de 1973 e 2012



**Nesses gráficos, turfa e xisto betuminoso são agregados ao carvão.

*** Dados de consumo final de biocombustíveis e resíduos foram estimados para um número de países

**** Inclui geotérmica, solar, eólica, térmica, etc.

FIGURA 1: Partilha de combustíveis no consumo final total nos anos de 1973 e 2012, (adaptado de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014).

Nesse contexto, o hidrogênio surge com força, pois é uma energia limpa que pode ser usada com alta eficiência na geração de eletricidade, sendo usado em sistemas de células combustíveis. Sua produção ainda é baseada, principalmente, na reforma a vapor

de nafta e gás natural, que são formas de energia não renováveis, não resolvendo o problema citado anteriormente.

Com o intuito de diminuir a dependência das energias não renováveis, tem-se estudado, com sucesso, outras formas de produção de hidrogênio, como a reforma a vapor de compostos oxigenados. A reforma a vapor do etanol (RVE), por exemplo, já possui diversos estudos científicos com bons resultados e entendimento, como os trabalhos de Zanchet et al (2015) e Chen, et al (2012). A reforma a vapor do butanol (RVB) já possui alguns trabalhos na literatura, como os de Bimbella et al (2012) e Cai et al (2012), no entanto, são poucas as publicações nessa área, fazendo com que esse seja um campo favorável para estudo.

Outra motivação para utilização do butanol é que ele pode ser obtido de forma renovável por duas maneiras: fermentação ABE, utilizando como principais fontes de açúcar o milho, seguido da mandioca. O butanol é obtido na proporção de 60% dos produtos da fermentação, sendo um dos constituintes do chamado “bio-butanol”, que também contém 30% de acetona e 10% de etanol. (NATALAENSE, 2013). E, também, a pirólise rápida de resíduos agroindustriais. Na pirólise, o líquido pirolítico obtido é uma mistura complexa de compostos orgânicos, geralmente chamados de bio-óleo. Dependendo do resíduo utilizado na pirólise, o butanol pode ser encontrado em quantidades significativas e, dessa forma, alguns autores, como Bimbella et al. (2012), já o estudam como composto modelo da pirólise.

Uma grande dificuldade em reações de reforma a vapor de diversos compostos para produção de hidrogênio é a busca por um catalisador estável que seja seletivo para a formação de H_2 e que também seja resistente ao acúmulo de carbono. A formação do carbono na superfície do catalisador ocorre devido à quebra de ligações C-C e C-H na reação de RVB, aliado à falta de oxigênio suficiente para oxidar o C na superfície, ou seja, gaseificar o C a CO.

A geração de H_2 , através da RVB, é comumente realizada com catalisadores a base de Ni suportados em óxidos metálicos, especialmente baseados em alumínio (BIMBELLA et al, 2012; MEDRANO et al, 2014; ROY et al, 2014), devido ao níquel ser conhecido pela alta atividade e seletividade para hidrogênio, além de ter custo relativamente baixo ao comparar com metais nobres. No entanto, ainda é um desafio desenvolver um catalisador que seja resistente à desativação por coque.

Nesse contexto, Bimbella et al (2012) utilizaram precursores metálicos, empregando magnésio (Mg) e cobre (Cu) para evitar a formação de coque. Mg foi escolhido devido a basicidade do MgO, impedindo a deposição de carbono pela gaseificação dos depósitos, aumentando a estabilidade do catalisador. Já, o Cu foi escolhido por ser um metal ativo com energia de ligação carbono-metal menor que o níquel, permitindo uma adsorção menos forte das moléculas e, desestabilizando, dessa forma, os precursores da formação de coque nos sítios ativos. (BIMBELLA et al, 2012)

Catalisadores a base de Co também são utilizados nas reações de RVB (CAI et al, 2012, 2013). Além de reformar butanol, Cai e colaboradores realizaram também a reforma a vapor do biobutanol, que é o produto da fermentação ABE (Acetona, Butanol e Etanol) nas proporções de 30, 60 e 10%, respectivamente. A adição de irídio (Ir) foi estudada, uma vez que experimentos anteriores indicam que a adição desse metal indicou um efeito positivo na atividade dos catalisadores à base de Co, na reforma de diferentes álcoois.

Catalisadores para reforma de etanol precisam ser capazes de fazer a quebra de ligações C-H, bem como de fazer a clivagem de ligações C-C. Ni e Co, devido ao seu estado eletrônico, promovem essas quebras (LIBERATORI, 2007). Sendo assim, o principal problema evidenciado no uso desses catalisadores na reforma a vapor de álcoois é a deposição de carbono na superfície.

Devido à característica oxidante do Co, a sua adição a um catalisador de Ni promoveria uma melhor oxidação do carbono acumulado na superfície. Assim, em um catalisador bimetálico de Co-Ni, o efeito de oxidação do Co pode controlar a formação de coque em uma interface Co-Ni, mantendo a alta atividade do Ni para a reação de RVE (BRAGA, 2012). Dessa forma, serão estudados catalisadores de Co, Ni e um catalisador bimetálico com ambos os metais no trabalho.

A escolha do suporte deve levar em conta a sua resistência térmica e a resistência à mobilidade das partículas metálicas. Um bom suporte deve evitar a sinterização e proporcionar uma boa dispersão das partículas metálicas. Para catalisadores baseados em Ni na reforma a vapor de álcoois, o suporte mais comum é o γ -Al₂O₃ (BIMBELLA et al, 2012; LIBERATORI et al, 2007). Já, para catalisadores de Co, nota-se que para esse mesmo suporte, o Co se oxida em reação e difunde na estrutura da alumina, reagindo com o óxido para formar o CoAl₂O₄, causando a perda de sítios ativos (ÁVILA-NETO et al, 2012; de LIMA et al, 2009). Dessa forma, suportes que tenham menor reatividade com os

óxidos (NiO e CoO) são preferidos, como MgAl_2O_4 , La_2O_3 , MgO. Foi escolhido o espinélio de aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), sintetizado pelo método de sol-gel, conforme Braga (2012).

Para um melhor entendimento da reação de reforma a vapor do butanol, deve-se compreender como os catalisadores agem em contato com a molécula, como acontece a quebra das ligações entre os átomos presentes, uma vez que cada um dos catalisadores apresenta especificidades, agindo de forma diferente em contato com a substância. Nesse sentido, o presente trabalho analisa os resultados de ensaios catalíticos, buscando entender melhor essas diferenças.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar a rota reacional da reforma a vapor do butanol, realizada com catalisadores de Co e Ni, suportados em MgAl_2O_4 .

Como objetivos específicos:

- Estudar os efeitos da composição de teor metálico no catalisador bimetálico de Co-Ni.
- Compreender o processo de desativação do catalisador, observando a deposição de carbono sobre a superfície durante a reação de reforma.
- Entender a influência dos reagentes, butanol e H_2O no mecanismo reacional, bem como avaliar a reação sob atmosfera redutora (com alimentação de H_2).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção será descrito o estado da arte a respeito da reforma a vapor do butanol, os metais e os suportes comumente utilizados como catalisadores dessa reação, além de comentários acerca da matriz energética mundial e da necessidade de fontes renováveis de energia.

3.1 Butanol

O composto n-butanol é um álcool com a seguinte fórmula molecular, C_4H_9OH , a qual é evidenciada pela Figura 2. Ele é um líquido incolor de forte odor alcóolico, sendo um ótimo solvente orgânico, com relativa solubilidade em água. É inflamável, combustível e seus gases são tóxicos (ELEKEIROZ, 2008).

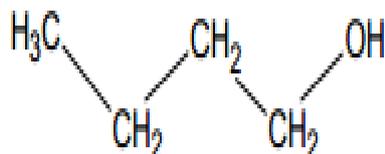


FIGURA 2: Fórmula molecular $C_4H_{10}O$ (ELEKEIROZ, 2008)

Há diversas maneiras para obtenção de butanol, no entanto, os estudos têm apontado para três processos principais de produção, a partir de fontes renováveis: fermentação, alcoolquímico e termoquímico. O primeiro consiste basicamente na fermentação do tipo ABE (Acetona-Butanol e Etanol), obtidos na proporção de 3-6-1 partes de produto, sendo a mistura conhecida como biobutanol. O segundo consiste na obtenção de etanol por fermentação tradicional e posterior condensação de etanol a butanol pela síntese de Guerbet. O último consiste na pirólise e gaseificação da biomassa para obtenção do bio-óleo, produto complexo que contém butanol (NATALAENSE, 2013).

O bio-óleo é composto por uma mistura complexa de compostos orgânicos oxigenados e água, na relação mássica de 85/15. Os principais constituintes incluem álcoois, ácidos carboxílicos, açúcares, aldeídos e cetonas, assim como carboidratos mais complexos e materiais derivados da lignina. De acordo com Oasmaa e Meier (2005), a partir da análise laboratorial de quatro bio-óleos diferentes, foi identificado que, embora o metanol, etanol e o etileno-glicol sejam comumente usados como compostos modelo, o n-butanol é o álcool que está presente em maior proporção nas amostras avaliadas (BIMBELLA, 2009).

O Brasil é um país que tem um potencial imenso para a produção de butanol pelos três métodos citados anteriormente, devido a grande quantidade de resíduos agroindustriais que podem ser utilizados para esse fim. Sendo assim, o estudo da utilização do butanol na reforma a vapor se justifica, com a intenção de sugerir uma nova alternativa para produção de hidrogênio no país.

3.2 Geração de Hidrogênio

Hidrogênio pode ser produzido por uma variedade de matérias-primas. Isso inclui recursos fósseis, como gás natural e carvão, assim como de fontes renováveis, como biomassa e água, com entrada para diferentes fontes energéticas (luz solar, vento, ondas ou hidrelétricas) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP, 2006).

Diversas tecnologias podem ser utilizadas, incluindo química, biológica, eletrolítica, fotolítica e termo-química. Cada tecnologia está em um estágio diferente de desenvolvimento, oferecendo oportunidades, benefícios e desafios únicos. Diversos fatores influenciam na produção, como disponibilidade de matéria-prima, avanço da tecnologia, aplicações e demanda do mercado, custos e políticas locais. Abaixo, um resumo de matérias-primas e alternativas para o processo: (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP, 2006) (Figura 3).

Algumas matérias primas e processos alternativos

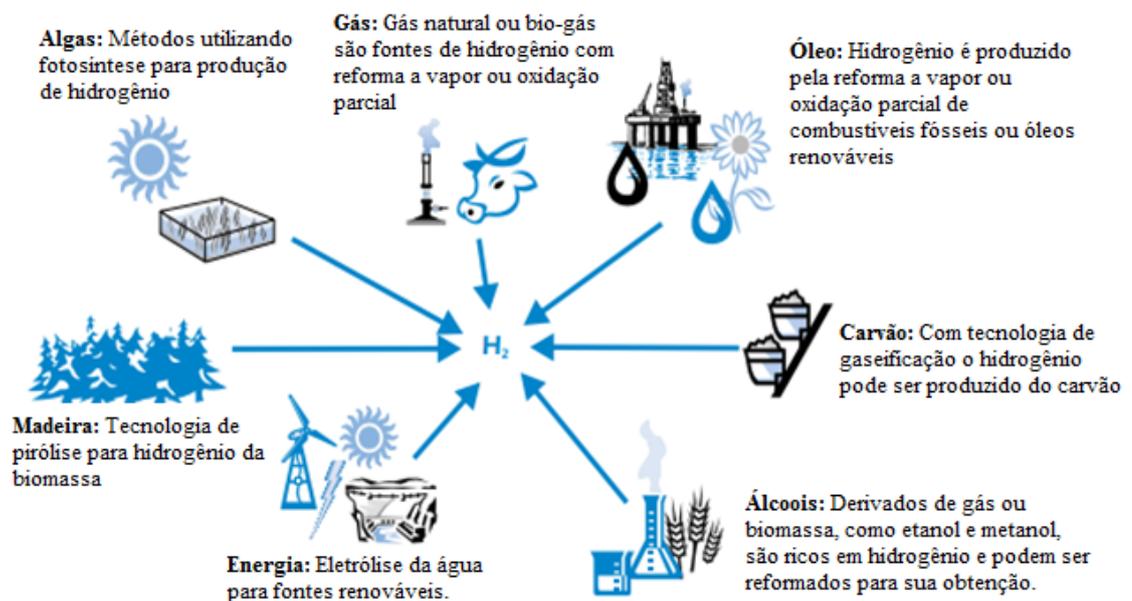


FIGURA 3: Produção de Hidrogênio (Adaptada de INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP, 2006)

Atualmente, a forma mais barata de produzir o hidrogênio é a partir do gás natural, de derivados de petróleo ou de carvão. Em todos esses casos há emissão de quantidades relevantes de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO_2). Na busca de alternativas renováveis para produção de hidrogênio, destacam-se como as principais: eletrólise da água a partir de energias renováveis, reforma de etanol e a gaseificação de biomassa. As emissões nocivas ao meio ambiente são consideravelmente menores, embora os custos de produção sejam consideravelmente maiores (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS TECNOLÓGICOS, 2010).

A reforma a vapor é um processo que coloca em contato vapor d'água e o composto que se deseja reformar, buscando obter hidrogênio como produto de interesse, além de outros produtos secundários, como CO_2 , monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4). Para reformar o composto, ou seja, conseguir quebrar as ligações C-C, C-O, C-H e O-H, é necessário operar com altas temperaturas, além de utilizar altas razões vapor/carbono, com intuito de evitar a formação de coque. Além disso, também é muito importante a utilização de um catalisador que seja seletivo para H_2 , com boa atividade e que a formação de coque na superfície.

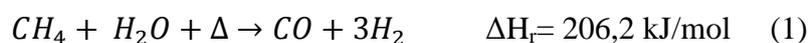
Como segundo maior produtor mundial de etanol (CORDEIRO, 2011), o Brasil sempre focou suas pesquisas na área de reforma a vapor desse álcool, uma vez que ele representa uma fonte neutra de CO₂, renovável, que pode ser obtida da fermentação da biomassa, além de ter um futuro econômico próspero, considerando o aumento do preço do petróleo e outros combustíveis fósseis com reservas limitadas (LIBERATORI et al, 2007).

3.2.1 Hidrogênio a partir de Fontes Fósseis

O gás natural é uma fonte fóssil para produção de hidrogênio, podendo ser produzido por três processos químicos diferentes:

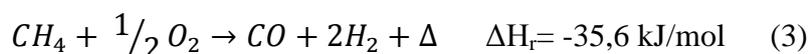
- Reforma a vapor do metano (RVM):

A reforma a vapor do metano é o processo mais utilizado industrialmente para obtenção de hidrogênio comercial. Em função da reação, apresentada na Eq 1, ser fortemente endotérmica, exige um gasto energético muito grande (temperaturas entre 700 e 1100 °C). (BARELLI et al, 2008)



- Oxidação parcial (OXF):

Enquanto o processo de reforma a vapor é baseado numa reação fortemente endotérmica, que extrai CO e H₂ de um hidrocarboneto, ou combustível oxigenado e água, a oxidação parcial (Eq 3) é exotérmica e usa uma menor taxa de oxidante/combustível para completar a combustão, para terminar a reação com os produtos finais CO e H₂, ao invés de CO₂ e H₂O. (CORBO; MIGLIARDINI, 2007).



- Reforma autotérmica (RAT):

A reforma autotérmica é uma combinação da reforma a vapor e da oxidação parcial, em que a reforma a vapor do hidrocarboneto é realizada na presença de oxigênio. Pode ser exotérmica, endotérmica e até acontecer em condição isotérmica, dependendo da taxa de hidrocarboneto:oxigênio:vapor (AYABE, 2003).

O carvão também é uma fonte fóssil para a produção de hidrogênio. A produção a partir de carvão ocorre por diversos processos de gaseificação (leito fixo, fluidizado e fluxo arrastado). Na prática, processos em alta temperatura com fluxo arrastado são favoráveis para maximizar a conversão de carbono a gás, evitando, assim, formações significativas de carvão e fenóis. A tabela 1 compara as maneiras de produção de hidrogênio a partir do gás natural.

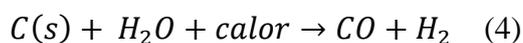


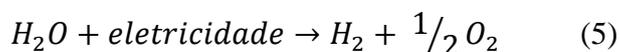
TABELA 1: Obtenção de hidrogênio a partir do gás natural

Tecnologia	RVM	RAT ou OXP
Benefícios	Alta eficiência Emissões	Menor tamanho Custos para pequenas unidades
Desafios	Custo para unidades grandes Sistema complexo Sensível às qualidades do gás natural	Sistema simples Baixa eficiência Purificação do H2 Emissões

3.3.2 Hidrogênio a partir de Fontes Renováveis

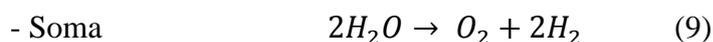
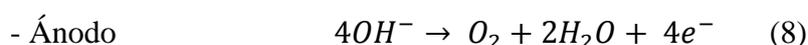
3.3.2.1 Dissociação da água

A eletrólise da água (Eq 5) é um dos processos em que a água é dissociada, originando átomos livres de hidrogênio e oxigênio através da utilização de energia elétrica.



O processo de eletrólise em altas temperaturas é preferível quando o calor em altas temperaturas está disponível como desperdício de calor de outros processos. Isso é especialmente importante globalmente, como a eletricidade produzida é baseada em fontes fósseis de energia com baixa eficiência relativamente.

Já, a eletrólise alcalina (Eq 6-9) é aquela em que eletrólitos alcalinos utilizam uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como um eletrólito que, usualmente, circula através das células eletrolíticas. Essa tecnologia já está madura, com significativo sistema operacional em aplicações industriais, permitindo controle remoto da operação.



O maior desafio em P&D para o futuro é desenvolver um equipamento que reduza os custos e, ao mesmo tempo, aumente a quantidade de energia produzida, além de aumentar a taxa de ligar-desligar (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2006).

3.3.2.2 Biomassa

Biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, representando aproximadamente 15% do consumo de energia primária do mundo e até 38% no caso de países desenvolvidos. A biomassa tem o potencial de acelerar a realização do hidrogênio como combustível do futuro, uma vez que ela é obtida de forma renovável e consome CO₂ atmosférico durante o crescimento, diminuindo o impacto ambiental ao comparar com combustíveis fósseis (KALINCI et al, 2009).

No entanto, há desafios maiores relacionados à utilização da biomassa para produzir hidrogênio, como, por exemplo, a quantidade de moléculas de hidrogênio na biomassa, que totaliza aproximadamente 6%, muito menos que os 25% do metano. Uma vez que mais da metade do hidrogênio da biomassa vem da divisão da água na reação de reforma a vapor, a quantidade de energia da matéria-prima é um problema inerente do processo (KALINCI et al, 2009).

3.3.2.3 Bioálcool

São álcoois biologicamente produzidos pela ação de microrganismos e enzimas, realizando a fermentação de açúcares e amidos (mais fácil), ou celulose (mais difícil). O etanol combustível é o biocombustível mais comum no mundo, particularmente no Brasil, enquanto ainda há estudos para produção de propano e butanol dessa forma. Esses combustíveis são produzidos pela fermentação de açúcares derivados de trigo, milho, cana-de-açúcar, melão, e qualquer açúcar ou amido de que bebidas alcólicas possam ser feitas (como batata e resíduos de frutas). A figura 4 mostra o ciclo do carbono para bioálcoois (SHAH; SEM, 2011).

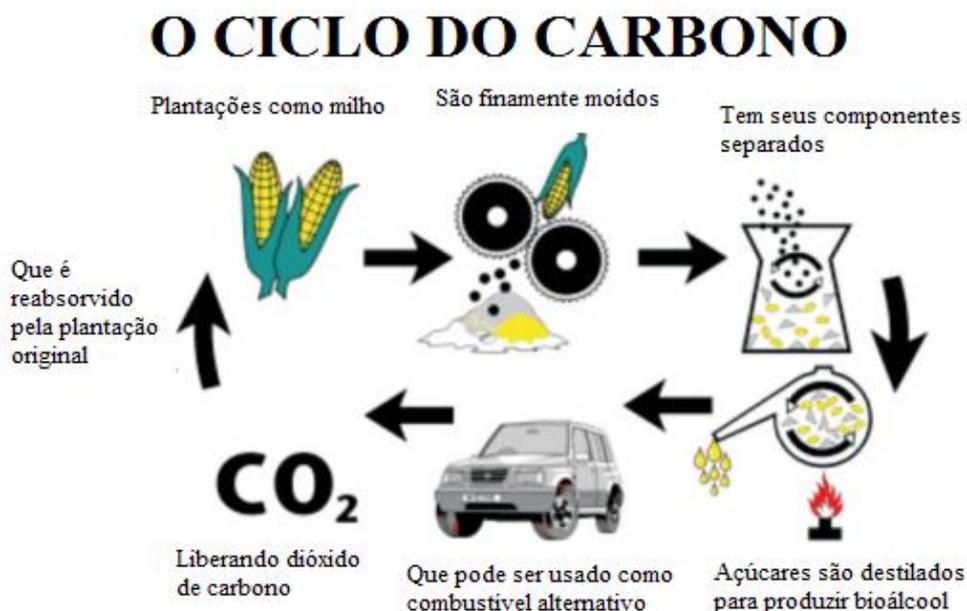


FIGURA 4: Ciclo do carbono no bioálcool (Adaptado de Shah e Sem, 2011)

Etanol pode ser usado em motores flex como um substituto da gasolina, podendo ser misturado em qualquer porcentagem, ou totalizando até 15% numa mistura com gasolina em motores a gasolina. Etanol tem menor densidade energética que a gasolina, o que significa que é preciso mais combustível (volume e massa) para produzir a mesma quantidade de trabalho (SHAH e SEM, 2011).

O metanol é comumente produzido a partir de gás natural, um combustível não renovável. No entanto, ele pode ser produzido a partir de biomassa como biometanol. A

economia do metanol é uma alternativa interessante para obter a economia de hidrogênio, comparando a produção atual a partir do gás natural (SHAH e SEM, 2011).

O biobutanol (também chamado de biogasolina) é formado pela fermentação ABE (acetona, butanol e etanol) e modificações experimentais do processo mostram alto potencial de ganho energético com o butanol como único combustível líquido. Butanol produzirá mais energia e ele pode ser queimado diretamente nos motores a gasolina existentes (sem modificações no motor ou carro) e é menos corrosivo e menos solúvel em água que o etanol, podendo ser distribuído pela infraestrutura existente. Grandes empresas como DuPont e BP estão trabalhando juntas para ajudar no desenvolvimento do butanol (SHAH e SEM, 2011).

Outra maneira para obtenção de biocombustíveis e bioálcoois, além da fermentação, pode ser através da pirólise da biomassa (resíduos agrícolas, biomassa de algas entre outras), obtendo diversos produtos misturados, como metano, etanol, butanol e outros combustíveis álcoois. O mais animador dos álcoois combustíveis de pirólise é o biobutanol. O produto pode ser obtido com uso limitado de água e na maior parte dos locais no mundo (SHAH e SEM, 2011).

Devido ao alto teor de hidrogênio nos álcoois e os diversos estudos para sua produção de forma renovável, começou-se a estudar a reforma de bioálcoois para a produção de hidrogênio. Dessa forma, o bioálcool se encaixa no perfil de combustível desejado para reforma, pois é uma forma limpa e segura para produção renovável de hidrogênio (HARYANTO, 2005).

3.4 Reforma a vapor do etanol

Atualmente, quase 90% de todo H_2 é produzido a partir da reforma do gás natural ou da fração de óleo leve com vapor a altas temperaturas. No entanto, essa produção sempre está associada à emissão de gases de efeito estufa e poluentes, enquanto a produção com vapor de etanol não é apenas ambientalmente interessante, como também abre novas oportunidades para utilização de recursos renováveis que estão globalmente disponíveis (HARYANTO, 2005).

Dentre as várias fontes de matérias-primas, etanol é uma boa opção, devido ao seu alto teor de hidrogênio, grande disponibilidade, não toxicidade, estoque e segurança para

o manuseamento. Mais importante, o etanol pode ser produzido a partir da fermentação de fontes de biomassa, como resíduos de usinas, resíduos agroindustriais, materiais de resíduos florestais e fração orgânica de resíduo sólido municipal (NI et al, 2007).

O etanol pode ser convertido de forma eficiente a hidrogênio pela reação de reforma catalítica a vapor, de acordo com a Eq 10:



A reação de reforma a vapor do etanol inclui diversas etapas que envolvem a necessidade de uma superfície catalítica capaz de desidrogenar o etanol, quebrar a ligação carbono-carbono dos intermediários C_2 para produzir CO e CH_4 , e reformar a água a produtos C_1 para gerar hidrogênio adicional. Deve-se escolher metal e suporte que, independentemente das suas características, preencham os requerimentos citados (SANCHEZ-SANCHEZ et al, 2010).

Catalisadores a base de metais nobres são muito conhecidos pela sua alta atividade catalítica. Para a reforma do etanol, Rh, Ru, Pd e Pt tem sido extensivamente investigados. Liguras et al (2003) comparou o desempenho catalítico desses catalisadores entre 873 e 1123 K com teor metálico de 0-5% em massa. Rh mostrou o melhor desempenho catalítico em termos de conversão de etanol e produção de hidrogênio. Embora inativo em baixos teores metálicos, o Ru mostrou atividade catalítica comparável ao Rh ao aumentar o teor. Além dos catalisadores baseados em metais nobres, catalisadores baseados em metais não nobres também são utilizados para a reforma a vapor do etanol. Catalisadores a base de Ni, por exemplo, são vastamente utilizados nas indústrias para um grande número de processos químicos. No caso da reforma, tanto ele, quanto os catalisadores a base de Co, são boas opções, pois favorecem a ruptura da ligação carbono-carbono (NI et al, 2007).

Os obstáculos para uma operação estável da reforma a vapor do etanol são, principalmente, a formação de compostos carbonáceos e a sinterização do metal. Das análises dos caminhos reacionais, foram identificadas as principais reações que levam à formação de coque, à reação de Boudouard, à polimerização do etileno, ou à decomposição do metano. Como a formação de coque é mais rápida em suportes ácidos, ocorrendo após a desidratação, pode-se reduzir esse efeito usando um óxido básico como suporte, ou adicionando uma espécie básica em um suporte ácido (SANCHEZ-SANCHEZ et al, 2010).

3.5 Reforma a vapor do butanol

Ao comparar com o etanol, o butanol possui densidade energética muito maior, ou seja, consegue transportar mais energia para a mesma quantidade de volume. Ao comparar com a gasolina, nota-se que o butanol possui 91,2% da densidade energética da gasolina, enquanto o etanol possui 61,2% (TIZZO, 2014). Além disso, também possui maior teor energético (111000 contra 84000 Btu/galão do etanol), baixa pressão de vapor, acarretando em baixa volatilidade e maior temperatura de ebulição e, também, alta tolerância à contaminação pela água (NAHAR e MADHANI, 2010).

A reforma a vapor do bio-butanol possui grande potencial para produção futura de hidrogênio, devido à facilidade de transporte do composto, seu caráter renovável e seu alto conteúdo de hidrogênio.

As principais reações de produção de hidrogênio pela reforma a vapor do butanol são as seguintes (Eqcs 11 e 12):



Logo, a partir de uma molécula de butanol, obtém-se no máximo 12 mols de hidrogênio, sendo oito a partir da reforma propriamente dita e outros quatro pela reação de deslocamento gás-água (RGAS). No entanto, existem diversas reações que são observadas na reforma a vapor de butanol. A Figura 5 apresenta a relação com as reações que Nahar e Madhani (2010) consideraram relevantes no seu processo de estudo.

Reações na RVB		
Reação no.	Reação	Tipo de reação
1	$C_4H_{10}O + 3H_2O \rightarrow 4CO + 8H_2$	Reforma a vapor do butanol
2	$C_4H_{10}O + 7H_2O \rightarrow 4CO_2 + 12H_2$	
3	$C_4H_{10}O \rightarrow CO + 2CH_4 + H_2 + C$	Decomposição do Butanol
4	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	Formação de coque pela decomposição do metano
5	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	Formação de coque pela reação de Boudouard
6	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Reação gás-água shift
7	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Hidrogenação ou reações de metanação
8	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	
9	$2CO + 2H_2 \rightarrow CO_2 + CH_4$	
10	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	
11	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	Reforma a vapor do metano
12	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	Reforma a seco do metano
13	$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	Reação de redução do monóxido de carbono
14	$2CO + 2H_2 \rightarrow 2C + 2H_2O$	
15	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	Reação de gás-água shift reversa
16	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Gaseificação do coque
17	$C_4H_{10}O \rightarrow C_4H_8O + H_2$	Desidrogenação a aldeído butírico
18	$C_4H_8O \rightarrow CO + CH_4 + C_2H_4$	Decomposição do aldeído butírico
19	$C_2H_4 \rightarrow \text{polímero} \rightarrow C + 2H_2$	Pirólise do etileno

FIGURA 5: Reações da reforma a vapor do butanol (Adaptada de NAHAR e MADHANI, 2010)

Como pode ser observado, os produtos principais da reforma são hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), vapor (H_2O) e carbono (C). No entanto, são obtidos diversos sub-produtos em reações paralelas. No caso da desidrogenação do butanol, podem ser obtidos metil etil cetona, álcool isopropílico, butiraldeído, enquanto na desidratação do butanol podem ser obtidos butileno, propileno e etileno (NAHAR e MADHANI, 2010).

3.6 Catalisadores

Os metais comumente usados para a síntese de catalisadores pertencem ao grupo dos metais de transição, devido as suas características eletrônicas. Suas estruturas eletrônicas demonstram inúmeras similaridades com respeito à banda sp, com os metais comportando-se essencialmente como metais de elétrons-livre. Variações nas propriedades ocorrem devido à extensão do preenchimento da banda d (CHORKENDORFF et al, 2003).

A energia coesiva, ou energia de ligação, é definida como a energia requerida para remover um átomo de um sólido. Sabe-se que a energia de ligação aumenta com a diminuição do preenchimento da banda d, ou seja, para o lado esquerdo da tabela periódica. Além disso, se descermos a tabela periódica os orbitais ficam mais largos, implicando numa banda mais extensa, diminuindo a energia de ligação nesse sentido. A figura 6 mostra os metais de transição na tabela periódica e o sentido em que há aumento da energia de ligação (CHORKENDORFF et al, 2003).

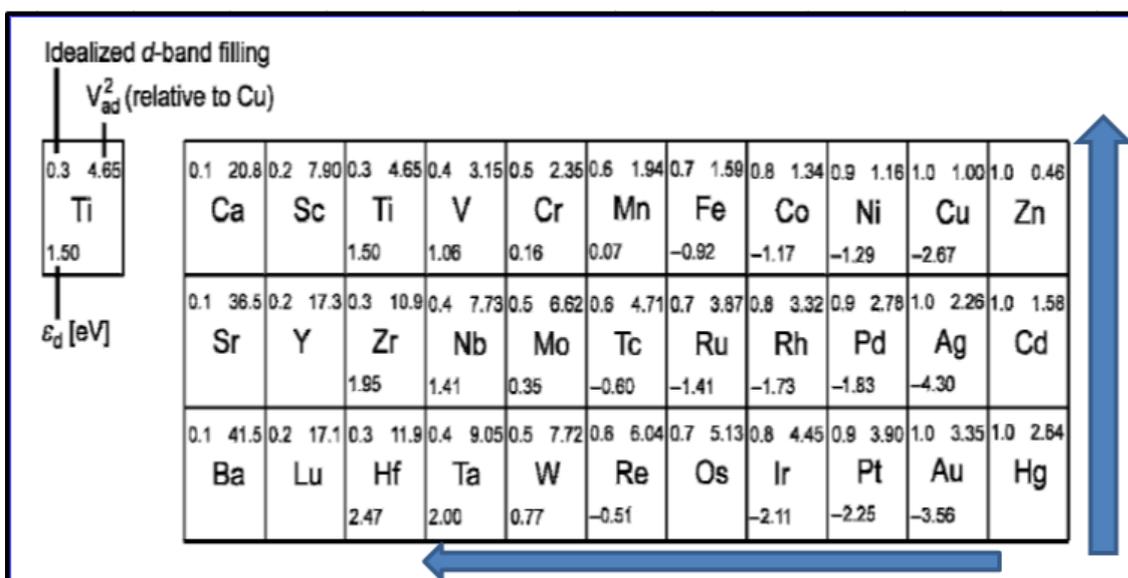


FIGURA 6: Metais de transição – Aumento da energia de ligação (Adaptado de CHORKENDORFF et al, 2003)

Níquel e cobalto foram escolhidos como os metais para a síntese de catalisadores nesse trabalho, uma vez que eles possuem energia de ligação suficiente para realizar as

quebras de ligações C-C e C-H, sendo comumente utilizados para reações de reforma a vapor de álcoois na literatura. (BRAGA, 2012, BIMBELLA 2009 e 2012, CAI, 2012 e 2013, RÉMON, 2013). Nota-se que pela Figura 6 que o cobalto possui energia de ligação maior que a do níquel e isso ajudará a explicar alguns resultados catalíticos nesse trabalho.

3.6.1 Catalisador a base de níquel para reforma

Níquel é um metal de transição que tem seu uso disseminado desde os tempos antigos, uma vez que níquel é um dos elementos presentes em meteoritos metálicos e alguns artefatos feitos a partir desses meteoritos foram datados de 5000 AC. Atualmente, níquel possui diversas utilizações, como ligas resistentes à corrosão (aço inoxidável, tubos resistentes à corrosão da água do mar), algumas moedas, baterias e também em catalisadores industriais (CHEMICOOL, 2012).

Níquel e seus compostos são considerados carcinogênicos, no entanto, apenas 10 a 20 por cento das pessoas são sensíveis a ele. Exposição a grandes quantidades de compostos de níquel pode levar a câncer e bronquites crônicas. Cabe observar que o contato repetitivo com níquel leva a problemas de pele (dermatites) (CHEMICOOL, 2012).

As características do níquel podem ser observadas na Tabela 2.

TABELA 2: Características do Níquel (Adaptado de CHEMICOOL, 2012)

Classificação	Metal de transição
Cor	Branco prateado
Peso atômico	58.693
Estado	Sólido
Ponto de Fusão	1455 °C, 1728 K
Ponto de Ebulição	2990 °C, 3263 K
Elétrons	28
Prótons	28
Neutrôns no isótopo mais abundante	30
Camadas eletrônicas	2,8,16,2
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Densidade (20°C)	8.91 g/cm ³

Para que o metal seja um bom catalisador a nível industrial, ele deve ser estável, ter alta atividade sobre as condições do processo e ser seletivo. Catalisadores baseados em níquel se encaixam nesses parâmetros em muitas reações químicas e, por isso, é muitas vezes a opção preferida. Suas aplicações podem ser vistas em refino de petróleo, incluindo hidrotreatamento, hidrocraqueamento, hidrocessamento, bem como a reforma a vapor. Nesses processos, geralmente, o níquel está tipicamente disperso em alumínio poroso ou suporte baseado em sílica, resultando em larga área de atividade catalítica (EUROPEAN NIQUEL INSTITUTE, 2007).

A característica principal do níquel nesses catalisadores é a possibilidade de adsorver grandes quantidades de hidrogênio, aumentando consistentemente a eficiência das reações. Além disso, níquel é menos custoso ao comparar com materiais que competem com ele, como os do grupo da platina (EUROPEAN NIQUEL INSTITUTE, 2007).

Acetato de níquel é usado como precursor para catalisadores baseados em níquel usados para catalisar o processo de reforma de metano, sendo altamente importante na produção de hidrogênio. O processo envolve a decomposição do metano sobre um catalisador baseado em níquel e produz hidrogênio (H₂) muito puro. É possível citar vantagens em utilizar o catalisador de níquel, como não produzir óxidos de carbono, não

necessitar separação de misturas gasosas e, produzindo-o a partir de acetato de níquel, dispensa a etapa de pré-tratamento, poupando tempo e energia (EUROPEAN NIQUEL INSTITUTE, 2007).

Os catalisadores usados no processo de reforma a vapor são usualmente baseados em níquel, seja comercial ou sintetizado em diferentes laboratórios. As principais vantagens de catalisadores de níquel em relação aos catalisadores baseados em metais nobres são sua alta atividade e seletividade ao hidrogênio, bem como seu custo relativamente baixo ao comparar com esses outros catalisadores. No entanto, ainda existe o desafio de desenvolver um catalisador baseado em níquel que tenha resistência suficiente à desativação por deposição de coque (BIMBELLA et al., 2012).

Bimbella e colaboradores (2009) realizaram a reforma a vapor de acetol e 1-butanol, compostos modelos da fração aquosa da pirólise líquida da biomassa, em um reator de leito fixo em microescala, utilizando catalisadores coprecipitados de níquel com alumínio. Com catalisadores variando entre 23 e 33% de massa de Ni, foi obtida conversão de carbono entre 70-75% para a reforma a vapor do butanol.

Medrano e colaboradores (2014) realizaram testes em leito fluidizado, fazendo a reforma a vapor do butanol, usando catalisadores baseados em níquel, com suporte de alumínio. Com o catalisador de níquel, foi obtido alto rendimento na conversão de carbono a gás, chegando a valores próximos a 100% para maiores taxas de massa de catalisador por fluxo mássico.

3.6.2 Catalisador a base de cobalto para reforma de álcoois

Cobalto é ferromagnético duro, prata-branco, duro, lustroso e membro do grupo VIII da tabela periódica, portanto, um metal de transição. Possui propriedades semelhantes ao ferro e ao níquel. É ativo quimicamente, forma muitos compostos, sendo estável no ar e não é afetado pela água, mas é lentamente atacado por ácidos diluídos (LENNTECH, 2015).

Cobalto é usado em muitas ligas (superligas para peças de motores de aviões, corrosão, ligas resistentes, aço de alta velocidade, carboneto cementados), em mídias de gravação magnéticas, como catalisador para o petróleo e industriais químicas, como agente secante de tintas. Cobalto azul é usado, inclusive, por artistas para trabalhos em

porcelana, argila, vitral e inúmeras joias. Seu isótopo radioativo (Co-60) é usado no tratamento médico (LENNTECH, 2015).

As principais características do cobalto estão descritas na tabela 3.

TABELA 3: características do Cobalto (Adaptado de LENNTECH, 2015)

Classificação	Metal de transição
Cor	Branco-azulado
Peso atômico	58,9332
Estado	Sólido
Ponto de Fusão	1495 °C, 1768 K
Ponto de Ebulição	2930 °C, 3203 K
Elétrons	27
Prótons	27
Nêutrons no isótopo mais abundante	32
Camadas eletrônicas	2,8,15,2
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Densidade (20°C)	8.90 g/cm ³

Cobalto é muito utilizado em reações de reforma a vapor de diversas moléculas, como etanol, butanol, metano, entre outros, para obtenção de hidrogênio. Ao compará-lo com níquel, outro metal muito utilizado nesse tipo de reação, nota-se que cobalto possui um tempo de vida muito maior que o outro, demorando mais para sofrer desativação. Isso o torna mais valioso para reações industriais que necessitem uma grande quantidade de catalisador.

Para reações de reforma a vapor de biobutanol, bem como do produto da fermentação ABE (6:3:1 de butanol, acetona e etanol), sistemas a base de cobalto foram escolhidos como catalisador, pois o cobalto tem mostrado ser uma fase ativa apropriada para a reforma a vapor de álcoois de grande cadeia, incluindo etanol e glicerol, além de possuir uma capacidade considerável de quebrar ligações C-C (CAI et al., 2012).

Como pode ser observado na Tabela 4, pequenas quantidades de Pd, Pt, Rh, Ir e Ru no catalisador de Co/Al₂O₃ modificaram seu comportamento catalítico na reforma do etanol e favoreceram a redutibilidade do cobalto. A melhora da redutibilidade do cobalto está relacionada com a melhora na performance catalítica porque os sítios ativos do

cobalto ficam menos suscetíveis ao processo de desativação, isso devido a reoxidação durante a reação de reforma (PROFETI, 2008).

TABELA 4: Seletividade média do produto gasoso da reforma a vapor do etano com catalisadores não promovidos e promovidos de Co/MgAl₂O₄, com catalisadores a 500°C, carvão e conversão do etanol. (Adaptado de Profeti, 2008)

Catalisador	Conversão (%)		Carvão*		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
	400°C	500°C	400°C	500°C					
Co/Al ₂ O ₃	70	93		3.64	1.74	0.12	0.54	0.18	0.41
Co/MgAl ₂ O ₄	65	90	7.63	3.25	1.88	0.07	0.66	0.36	-
CoPt/MgAl ₂ O ₄	91	98	4.77	2.54	2.02	0.11	0.58	0.44	-
CoIr/MgAl ₂ O ₄	85	99	4.84	3.09	2.24	0.17	0.68	0.55	-
CoRu/MgAl ₂ O ₄	88	98	3.94	2.37	2.77	0.21	0.70	0.49	-

*mmol h⁻¹

3.6.3 Catalisador bimetálico a base de níquel e cobalto para a reforma de álcoois

É comum haver interesse de sintetizar catalisadores bimetálicos, uma vez que esses podem acumular as características dos dois metais, tornando o catalisador uma melhor opção ao comparar com os respectivos monometálicos. Catalisadores de níquel e cobalto já se mostraram ambos, muito eficientes para catalisar a reforma a vapor, no entanto o catalisador de níquel desativa mais rapidamente com a formação de coque, enquanto o catalisador de cobalto é quase três vezes mais caro que o níquel (21\$ e 7,7\$ por 100 gramas de metal puro - Chemicool). Conforme estudos de outros autores, como Braga (2012) e Andonova e colaboradores (2011), o catalisador bimetálico de Co e Ni pode ser uma boa opção a ser estudada para reforma a vapor.

Na reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo, o catalisador precisa ter boa seletividade para a reação de vapor propriamente dita e, posteriormente, com a reação de deslocamento gás-água, características que se encaixam com o níquel. Embora ele tenha boa atividade, seletividade e tenha um bom custo-benefício, ele ainda precisa ter melhorada sua resistência à desativação por coque (REMÓN, 2013).

A Figura 7 representa uma hipótese da disposição das partículas metálicas de Ni (monometálico) e de Co-Ni (bimetálico) sobre os suportes listados, considerando as

informações obtidas nos experimentos de reforma, bem como na caracterização dos depósitos de carbono, realizada pela Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC).

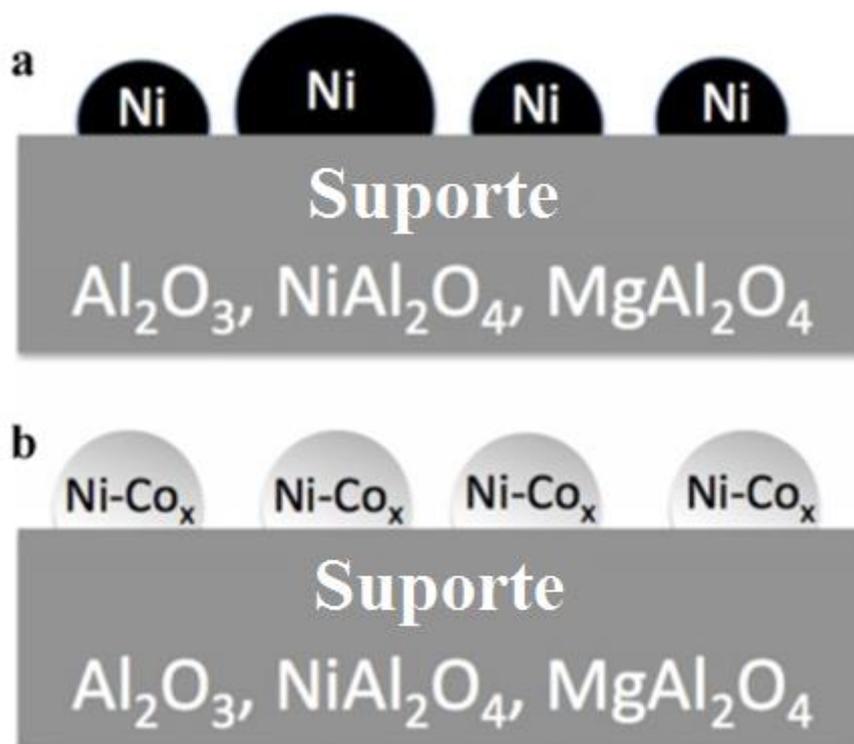


FIGURA 7: Esquema reduzido dos catalisadores Ni/AlMg e NiCo/AlMg (Adaptado de REMÓN, 2013)

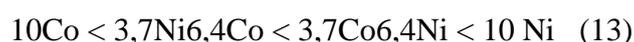
Os autores identificaram que o catalisador de Ni/AlMg possui dois tamanhos de cristalitos de Ni. Os cristalitos maiores, provavelmente, derivam da redução de espécies NiO com baixa interação com o suporte e, dessa forma, eles tendem a diminuir o contato entre o metal e o suporte, influenciando negativamente na reação de reforma. Já, para o catalisador de NiCo/AlMg foi proposta uma maior interação com o suporte, contendo apenas cristalitos pequenos. Dessa forma, há maior quantidade de sítios vagos de oxigênio e, da mesma forma, oxigênio disponível na superfície, o que favorece a gaseificação dos intermediários de carbono (REMÓN, 2013).

Os resultados dispostos na Tabela 5 corroboram com o trabalho de Remón (2013), uma vez que ele possui melhores resultados para a combinação entre níquel e cobalto, nas condições citadas de reforma a vapor de bio-óleo.

TABELA 5: Teste em leito fixo com equilíbrio termodinâmico. Condições experimentais: $t=2h$, $T=650^{\circ}C$, $P=1$ atm, $Q=0,12$ mL/min, $W/m_{org}=4$ g cat.min/g_{org} (Rémon, 2013)

	Conversão de Carbono (%)	Rendimento de H₂ (g/g orgânico)	Rendimento de CO₂ (g/g orgânico)	Rendimento de CO (g/g orgânico)	Rendimento de CH₄ (g/g orgânico)
NiCo/AlMg	80,0 ± 4,5	0,138 ± 0,006	1,014 ± 0,066	0,181 ± 0,011	0,007 ± 0,002
Ni/AlMg	57,4 ± 5,6	0,082 ± 0,009	0,561 ± 0,056	0,154 ± 0,027	0,011 ± 0,002
NiCu/AlMg	63,1 ± 0,4	0,093 ± 0,002	0,693 ± 0,035	0,181 ± 0,008	0,015 ± 0,002
Equilíbrio	100	0,164	1,326	0,156	0

No entanto, para reforma a vapor do etanol, foi comprovado que o catalisador mais ativo e seletivo para H₂ foi o de Ni, melhor, inclusive, que o catalisador bimetálico. Mas também é ressaltado que a adição de Ni pode aumentar a atividade e a estabilidade dos catalisadores de Co suportados em Ca- γ -Al₂O₃. Chen propôs que a reforma a vapor do etanol ocorre principalmente pela desidrogenação do etanol para acetaldeído, que será decomposto em CO e CH₄. Dessa forma, o H₂ será derivado a partir da reação de reforma a vapor do metano e da reação de deslocamento água-gás *shift*. Nessa situação, é proposta a ordem crescente de atividade e seletividade de H₂ para os catalisadores estudados (Eq 13) (CHEN et al., 2012).



A Figura 8, dos testes experimentais de Chen e colaboradores (2012), comprovam a citação acima, bem como revelam que os catalisadores suportados em Ca- γ -Al₂O₃ obtiveram rendimentos superiores aos suportados em ZiO₂, especialmente em temperaturas abaixo de 700°C.

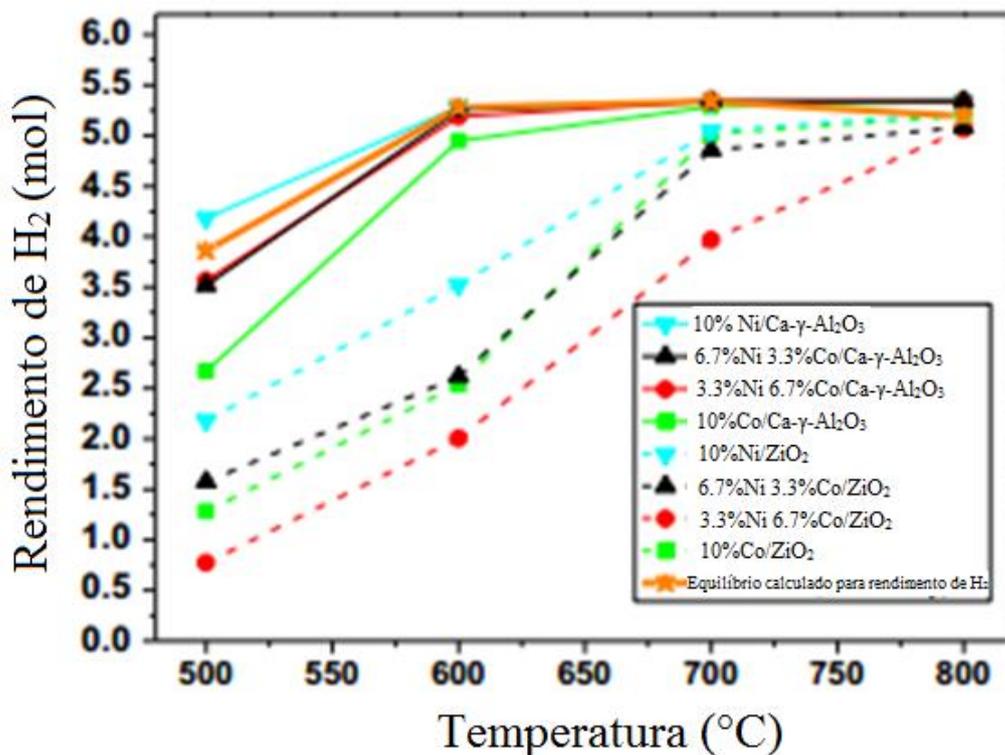


FIGURA 8: Rendimento de H₂ na reforma a vapor do etanol (CHEN et al., 2012).

3.7 Mecanismo de reforma de álcoois com catalisadores de Ni e Co

Etanol é o álcool que vem sendo mais estudado para reações de reforma e serve, portanto, como base para estudos para outros álcoois de cadeia maior que possuem menos estudos até o presente momento. Sob as condições de reforma a vapor, o etanol pode passar por outras reações que não a principal. Vários caminhos reacionais e termodinâmicos para a reforma a vapor do etanol foram propostos e, baseado neles, Bshish e colaboradores (2011) propuseram a Tabela 6, com os possíveis passos para a RVE.

TABELA 6: Possíveis etapas da RVE (adaptado de Bshish et al, 2011)

Equação	$\Delta H^{298}/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	174
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	256
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-157
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$	68
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	-18.9
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$	296.5
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	205
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	45
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 1/2\text{CO}_2 + 3/2\text{CH}_4$	-74
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	49
$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO} + 3\text{H}_2$	141.5
Reação de Boudouard : $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-171.5
Formação de depósitos de carbono $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{polímeros} \rightarrow \text{C}$	-171.5
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41.2
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-203.1
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802.7
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-110.5

Na revisão de Zanchet e colaboradores (2015), sobre a reforma a vapor do etanol sob as superfícies metálicas de níquel e cobalto, foi apresentado, na Figura 9, o mecanismo esperado para diversas superfícies metálicas estudadas.

Inicialmente, o etanol se liga à superfície metálica. Para os metais de interesse, cobalto e níquel, a reação mais favorecida é a clivagem do hidrogênio da hidroxila, formando uma molécula etóxi e um hidrogênio, ambos ligados na superfície. Em baixas temperaturas (muito abaixo de 600 K), ocorre a desidrogenação, ocasionando a formação de acetaldeído. Aumentando a temperatura, ocorrerá a quebra do hidrogênio ligado ao carbono *alfa*, ou seja, o carbono que está ligado diretamente ao grupo funcional que identifica o etanol como álcool (hidroxila). Após, as ligações que serão quebradas são as carbono-hidrogênio (C-H), dos três hidrogênios ligados ao carbono *beta*, ou seja, o carbono ligado imediatamente após o carbono *alfa* (ZANCHET et al, 2015).

Pode ocorrer a decomposição do acetaldeído, com as quebras das ligações C-H e carbono-carbono (C-C), formando CH_4 , CO e H_2 . Além disso, pode ocorrer a reação de deslocamento gás-água na superfície do metal, em que há liberação de H_2 e CO_2 . Finalmente, aumentando ainda mais a temperatura, há liberação oxidação de alguns carbonos da superfície do metal, com a liberação de CO , no entanto, nem todos os carbonos são oxidados, acumulando coque na superfície (ZANCHET et al, 2015).

O butanol é uma molécula de cadeia mais longa que o etanol e, portanto, de quebra mais complexa. O trabalho de Roy (2014) propõe o mecanismo de reação, conforme a Figura 10.

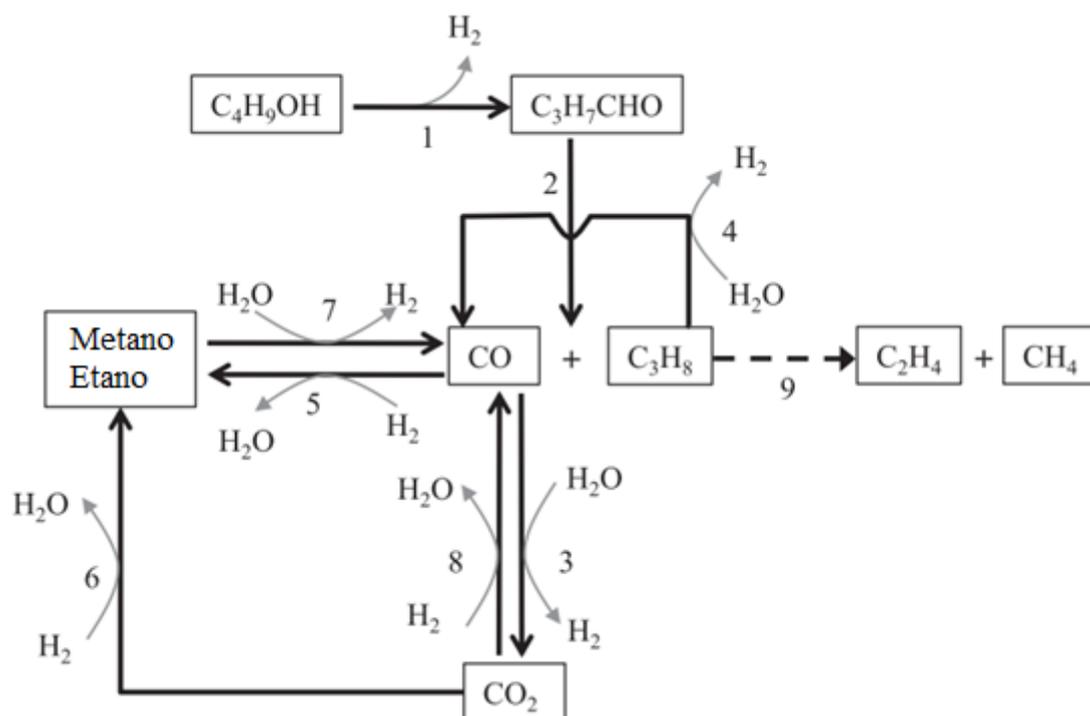
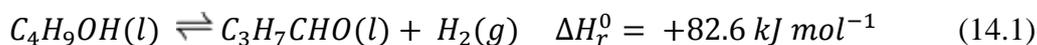


FIGURA 10: Mecanismo de reação do butanol (Adaptado de ROY, 2014)

Ele divide o mecanismo em nove (9) passos (Eqs 14.1-14.9) que correspondem às principais reações que são esperadas na reforma a vapor do n-butanol. Primeiramente, ocorre a desidrogenação do butanol, formando butiraldeído, conforme Eq 14.1:



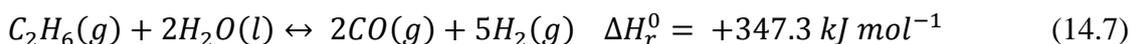
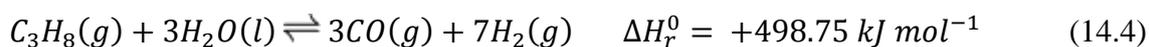
Posteriormente, ocorre a quebra da ligação C-C no C *alfa* (2), retirando o O da molécula e formando um hidrocarboneto.



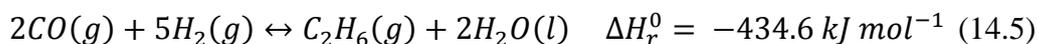
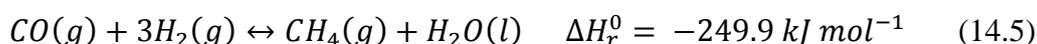
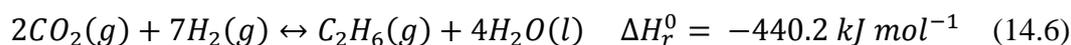
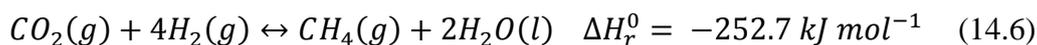
Então, a reação de Água-Gás shift reversa pode converter o produto de CO a CO₂. Essa reação também pode ocorrer de forma reversa, conforme a Eq 14.8.



Nas reações (4) e (7), os alcanos formados, podendo ser propano, etano ou metano, podem ser convertidos a CO e H₂.



Também podem ocorrer reações indesejadas, como as (5) e (6), em que pode haver a conversão de CO e CO₂ a metano e/ou etano, via mecanismo de Fischer-Tropsch.



Nos passos 4 e 7 há reforma a vapor de hidrocarbonetos menores. No entanto, não há garantia que o próprio butanol não possa ser reformado diretamente, especialmente em regiões de baixa temperatura. Nesse caso podem haver múltiplos caminhos que levam aos produtos CO/H₂. Passos 5 e 6 explicam a presença de metano e etano no fluxo de produtos.

Resumindo, butanol é inicialmente desidrogenado à butiraldeído, para então ocorrer uma descarboxilação à propano. O propano deve quebrar à CO/H₂, através da reforma a vapor. Também é provável que todo o CO₂ formado, venha da reação Água-Gás Shift. Ainda não está claro se a reforma a vapor do butanol é independente à reforma a vapor do propano. E também não está claro como os alcanos C1-C2 são formados, podendo vir de Fisher-Tropsch, metanação ou decomposição de propano.

3.8 Suporte

Pequenas partículas de metal são frequentemente instáveis e tendem a sintetizar, particularmente às temperaturas típicas de reações catalíticas, comumente altas. Para uso industrial, as partículas de metal precisam ser estabilizadas de alguma forma e isso pode ser atingido, adicionando promotores estruturais ou aplicando partículas dentro de um suporte inerte. Todos os tipos de materiais que são termicamente estáveis e relativamente inertes quimicamente podem ser usados como suporte, mas os mais comuns são alumina, sílica e carbono, enquanto magnésio, titânio, zircônia, óxido de zinco carbonatos de silício e zeólitas são usados em aplicações mais específicas. A Figura 11 introduz diversos tipos de suportes, os catalisadores que comumente formam e as suas aplicações industriais (CHORKENDORFF et al, 2003).

Suporte	Fase cataliticamente ativa	Aplicação
γ -Alumina, Al_2O_3	CoMoS, NiMoS, NiWS	Hidrotratamento
	Pt, Pt-Re	Reforma
	Pt, Rh, Pd	Limpeza da exaustão de automóveis
	Cu-ZnO	Síntese do metanol
	Cu-ZnO	Reação gás-água shift
	Ni	Reforma a vapor
	TiO ₂	Desidratação
	Pd, Pt, Ru, Rh	Hidrogenação
	Cr ₂ O ₃ , Pt	Desidrogenação
	Pd	Desidrocloração
	CuCl ₂	Oxidação
η -Alumina	Pt	Reforma, isomerização
α -Alumina	Ni	Reforma a vapor
	Ag	Epoidação
Silica, SiO ₂	CrO _x	Polimerização
	H ₃ PO ₄	Hidratação
	V ₂ O ₅	Oxidação
Titania, TiO ₂	V ₂ O ₅	DeNO _x
Carbono	Pd, Pt	Hidrogenação

FIGURA 11: Avaliação dos principais suportes (CHORKENDORFF, 2003)

As propriedades ácido-base e redox dos suportes podem determinar sua participação direta nos processos de reforma oxidativa. A transferência de oxigênio do suporte para o cobalto tem sido relatada como tendo alta atividade, demonstrada pelo cobalto suportando em óxidos redutíveis. Além do mais, essa redutibilidade de cobalto, o tamanho da partícula da fase metálica e sua estabilidade frente ao fenômeno de sinterização podem ser influenciados pelo suporte. Esses fatores são de grande importância no comportamento dos catalisadores nos processos de reforma a vapor oxidativas (CAI et al., 2013).

No trabalho de Trane-Restrup et al (2013), há o estudo do efeito de aditivos (K, CeO₂, ZrO₂, ou mistura desses) no catalisador de Ni/MgAl₂O₄, realizando a reforma a vapor do etanol. Como pode ser observado na Figura 12, a conversão dos catalisadores foi afetada pela adição dos promotores. Os catalisadores promovidos com potássio tiveram uma conversão maior e relativamente mais estável no decorrer do tempo,

enquanto o catalisador sem aditivos teve uma diminuição na conversão com o passar do tempo, muito possivelmente pela deposição de carbono na superfície do catalisador.

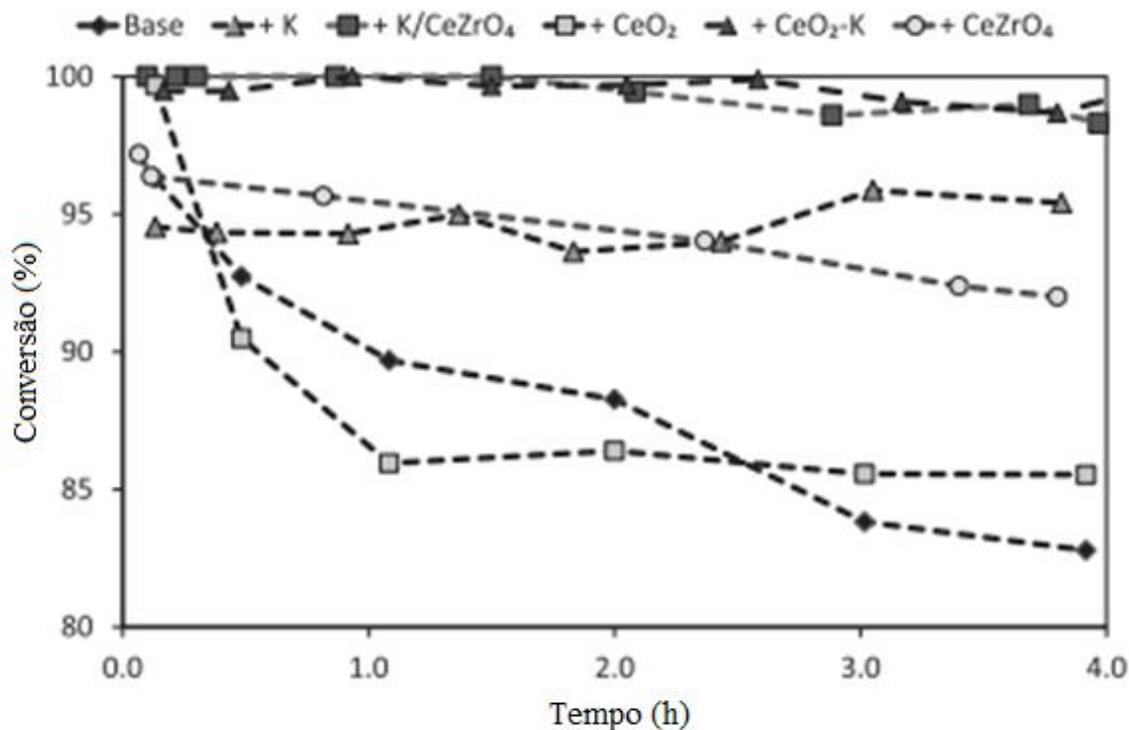


FIGURA 12: Conversão pela função do tempo pelo Ni/MgAl₂O₄ com diferentes aditivos. Condições experimentais: S/C: 5,6-6,1, Temp: 579-592°C, m_{Cat}=0,50 g, Ni: 8,0-8,3 wt%, FT = 1,5 NL/min, y_{Eth} = 3,2-3,6 vol%, y_{H₂O} = 38-39 vol%, N₂ como equilíbrio. (TRANE-RESTRUP et al., 2013)

O tamanho de partícula, a dispersão, bem como a morfologia do Ni metálico, estão diretamente relacionados com a interação metal-suporte, tendo efeito considerável na sensibilidade do sistema catalítico a desativação pela deposição de carbono. A adição de Co no sistema Ni/ γ -Al₂O₃ teve um efeito considerável na interação metal-suporte, auxiliando na formação de partículas NiO e Co₃O₄ com menor superfície de dispersão, temperatura de redução significativamente menor ao comparar com o sistema monometálico (ANDONOVA et al, 2011).

3.9 Desativação e envenenamento do catalisador

Para ser um bom catalisador, deve-se ter uma alta atividade, pois assim pode-se usar reatores pequenos e em condições suaves de trabalho. No entanto, além de ter boa atividade, o catalisador precisa também ter seletividade para os produtos desejados. E, finalmente, é de suma importância que ele consiga manter essas características pelo maior tempo possível. Idealmente, um catalisador não deveria mudar e ter vida eterna. Na prática, infelizmente, não é assim (MOULIJN et al., 2001).

A desativação do catalisador, perda de atividade e/ou seletividade ao longo do tempo, é um grande problema que continua preocupando a prática de processos catalíticos industriais. Custos da indústria para parar a unidade e trocar o catalisador chegam a bilhões de dólares anuais. A quantidade de tempo que o catalisador leva para desativar varia consideravelmente. No caso de catalisadores de craqueamento, a desativação do catalisador pode ocorrer em questão de segundos, enquanto na síntese de amônia o catalisador de ferro pode durar de 5 a 10 anos. No entanto, é inevitável que todos catalisadores irão desativar (BARTHOLOMEW, 2001).

As cinco principais causas de desativação são: envenenamento, incrustação, degradação térmica (sinterização, evaporação) iniciada geralmente por altas temperaturas, dano mecânico e corrosão/lixiviação. É importante salientar que nos primeiros dois casos citados é possível regenerar o catalisador de alguma forma. Sinterização, evaporação e lixiviação também podem ser curados por redispersão do material catalítico ou restabelecimento dos sítios ativos pelo tratamento de deposição química a vapor (MOULIJN et al., 2001).

No caso mais simples, a atividade catalítica é proporcional ao número de sítios ativos (Eq 15):

$$k_{obs} = N_T * k_{intr} * \eta \quad (15)$$

Em que k_{obs} e k_{intr} são as constantes da reação observada e intrínseca, respectivamente (para cada sítio ativo) e N_T é o número total de sítios ativos e η é o fator de efetividade.

A desativação do catalisador pode ser causada por uma diminuição do número de sítios ativos (N_T diminui), pela qualidade decrescente dos sítios ativos (k_{intr} diminui) e pela degradação na acessibilidade do espaço poroso (η diminui) (MOULIJN et al., 2001).

Cada um dos tipos de desativação influencia de forma diferente a velocidade da reação. A Figura 13 elucida as diferenças de cada uma:

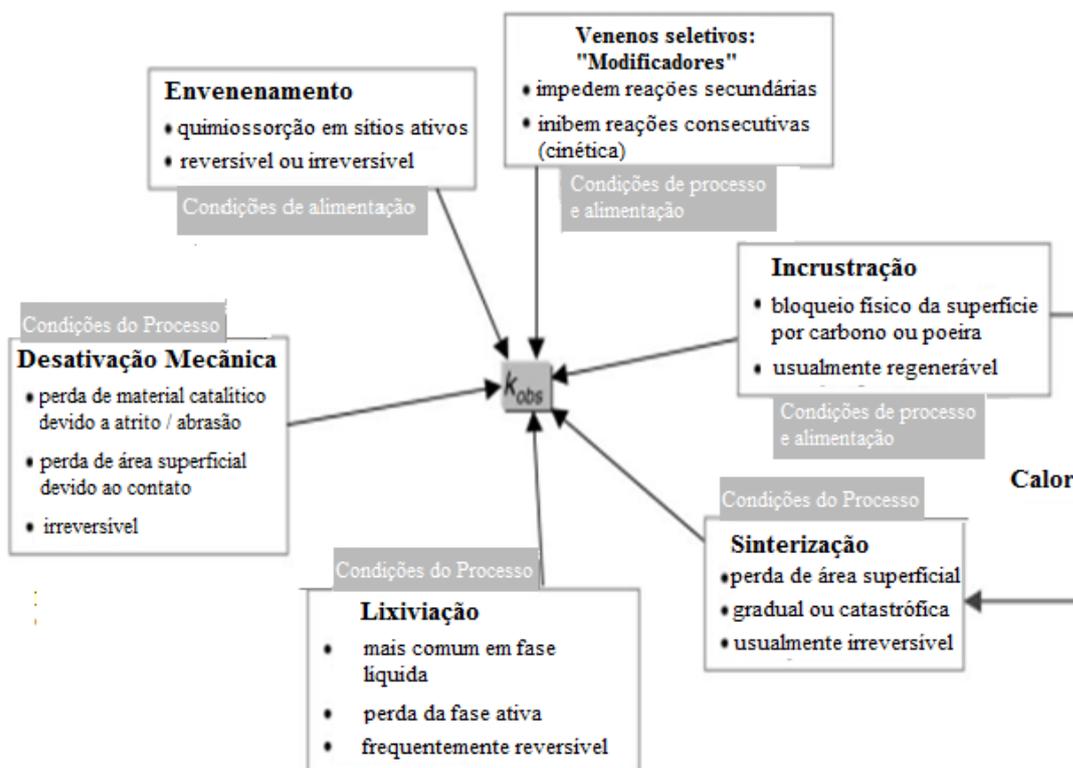


FIGURA 13: Influência na velocidade da reação (MOULIJN et al., 2001)

Catalisadores para reforma a vapor de álcoois baseados em níquel são alvos de diversos mecanismos de desativação, incluindo coqueamento, envenenamento e sinterização. O crescimento da partícula via sinterização influencia a resistência do catalisador em relação ao coqueamento e ao envenenamento (SEHESTED et al., 2004). Filamento de carbono é formado na reforma a vapor com catalisadores de níquel, sendo o tipo mais destrutivo de carbono formado (Figura 14). Ele pode também ser formado cineticamente de grandes hidrocarbonetos, se a taxa de vapor para esses altos hidrocarbonetos for baixa (SEHESTED, 2006).

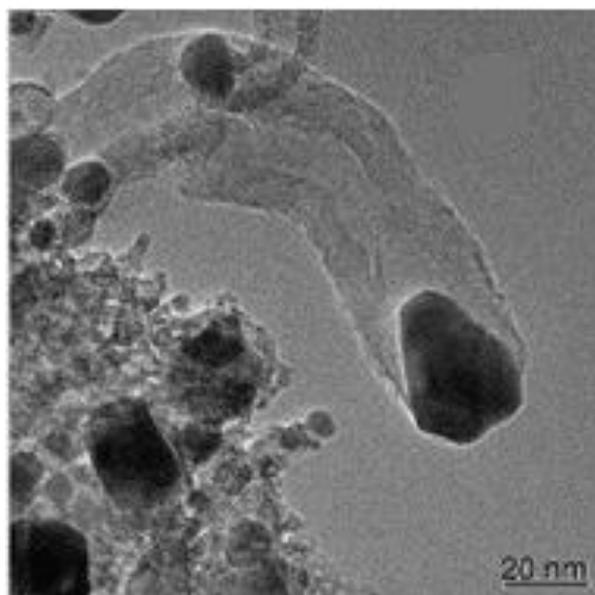


FIGURA 14: Imagem de microscópio eletrônico (filamento de carbono) (SEHESTED, 2006)

Em outro trabalho, também é estudada a diferença dos tipos de carbono formados na reação de reforma sobre catalisadores de níquel e cobalto e, além disso, estuda-se também o efeito de diferentes suportes (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (VICENTE et al., 2014).

O aumento da temperatura de reação para valores acima de 600°C tem efeito favorável, atenuando depósitos de coque devido a gaseificação, embora a sinterização do níquel possa ocorrer. A quantidade depositada em temperaturas acima de 600°C será menor que na temperatura de 500°C , sendo isso consequência do balanço entre a formação e a remoção por gaseificação (que é favorecida pelo aumento de temperatura e quantidade de água) (VICENTE et al., 2014).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e gases utilizados

Para sintetizar e caracterizar o catalisador, bem como para realizar os testes catalíticos, foram utilizados os seguintes reagentes e gases:

- Tri-sec-butilato de alumínio $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ (Merck, 97%)
- Nitrato de magnésio hexahidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Hidróxido de amônia NH_4OH (Synth, 99%)
- Nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Butanol (Sigma-Aldrich, 99,7%)
- Nitrato de Níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)
- Ar comprimido 80% N_2 e 20% O_2 (White Martins, 99,99%)
- Gás Hidrogênio H_2 (White Martins, 99,99%)
- Gás Hélio He (White Martins, 99,99%)
- Gás nitrogênio N_2 (White Martins, 99,99%)

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Síntese do MgAl_2O_4 com Estrutura Espinélio pelo Método Sol-gel

Prepara-se o espinélio (MgAl_2O_4) a partir do tri-sec-butilato de alumínio, que dissolvido em etanol é aquecido até a temperatura de 70°C. Quando atingida a temperatura, é adicionada a solução de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) dissolvido em água. Essa mistura é mantida em chapa de aquecimento sob agitação e é conectada num condensador de refluxo. Após uma hora de refluxo, é adicionado o hidróxido de amônia (NH_4OH) e, então, o refluxo é mantido por 14 horas. Enfim, é retirada a mistura líquida resultante e colocada para secar e formar os cristais, que serão posteriormente desaglomerados e peneirados numa peneira de 100 mesh, para, então, serem armazenados. Após, será feita a calcinação do material na temperatura de 800°C com

taxa de aquecimento de 4°C/min, pelo período de quatro horas, utilizando um fluxo de ar sintético de 150 mL/min.

4.2.2 Impregnação dos Metais sobre o Espinélio MgAl₂O₄

Foram feitas soluções de nitrato de níquel hidratado (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) e/ou de nitrato de cobalto hidratado (Co(NO₃)₂ · 6H₂O) com etanol (50mL) para então colocar sob agitação por uma hora. Posteriormente, adiciona-se a quantidade de suporte (MgAl₂O₄) necessária para obter-se o percentual desejado de metal no catalisador. Foram sintetizados cinco catalisadores, todos com concentrações de 8% (m/m) de metal, sendo eles: os monometálicos de 8% de Ni e Co e os catalisadores bimetálicos, um com 4% de Ni e 4% de Co, um com 2,5% de Co e 5,5% de Ni e, finalmente, um com 5,5% de Co e 2,5% de Ni. Os mesmos foram nomeados como 8Ni, 8Co, 2.5Co-5.5Ni, 4Co-4Ni e 5.5Co-2.5Ni.

Então, é realizada a agitação pelo período de duas horas, para, então, evaporar o solvente no rotaevaporador na temperatura de 40°C. Seca-se o produto resultante em estufa a 110°C pelo período de 12 horas. Na sequência, calcina-se a 550°C, por seis horas, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, utilizando fluxo de ar sintético de 150 mL/min.

4.3 Fisiossorção de N₂

A área específica dos catalisadores monometálicos, bem como do bimetálico de 4Co-4Ni e do suporte foram medidas em um equipamento Micrometrics ASAP 2020, utilizando a equação de BET, associada à isoterma de adsorção de N₂ líquido (77 K). Também foram obtidos o volume e diâmetro dos poros a partir das mesmas isotermas de adsorção de N₂, mas pelo método BJH.

4.4 Difração de raios x (XRD)

Utilizou-se um equipamento Rigaku X-Ray Diffractometer Multiflex para realizar a difração de raios X, empregando radiação $K\alpha$ do Cu (1,54056 Å). Obtiveram-se os difratogramas na faixa de 2θ de 5° à 90° , com passo angular de $0,2^\circ\text{s}^{-1}$ e tempo de contagem de 1s por ponto, numa geometria $\theta/2\theta$ (Bragg – Brentano).

4.5 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Para obtenção dos perfis de TPR foi utilizado o equipamento Micromeritics Auto Chem II Chemisorption Analyzer RS 232 Status, operado em pressão atmosférica. Foi utilizada a massa de 100mg dos catalisadores em um reator de quartzo em formato de U, acoplado ao equipamento. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 900°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de 30 mL min^{-1} de uma mistura $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ (V/V). Então, o consumo de H_2 é medido por meio de um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com uma amostra de CuO .

4.6 Dessorção à temperatura programada (TPD)

Para a realização do TPD de butanol adsorvido, utilizou-se a mesma unidade dos testes de TPR. Foram utilizados 150mg de catalisador nos testes, sendo que esses foram reduzidos com fluxo de 30 mL de uma mistura gasosa $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ (V/V) da temperatura ambiente até 750°C a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, resfriados sob fluxo de He até 50°C . Após, foram admitidos pulsos de butanol na amostra sob a condição de 1mL de butanol (1.1mmol) saturado em He, em intervalos de dois minutos até a saturação da superfície do catalisador.

Após os pulsos, passou-se He (30mL/min) sobre a amostra por 30 minutos para limpeza do butanol que está fracamente adsorvido na superfície e, então, a amostra foi aquecida sob fluxo de 30 mL de He até 900°C . Os gases liberados foram lidos no espectrômetro de massa conforme as razões massa/carga escolhidas e descritas na tabela 7.

TABELA 7: Razões Massa/Carga

Massa/Carga	Espectros de Massa Avaliados	Massa/Carga	Espectros de Massa Avaliados
2	Hidrogênio	31	Etanol / Propanol
4	Hélio	41	Propileno / Butileno
12	Carbono	42	Propileno
15	Metano	43	Acetaldeído
16	Metano / Fragmento da água / Fragmento do monóxido de carbono	44	Dióxido de Carbono / Acetaldeído / Butiraldeído
27	Etileno	56	Butanol
28	Monóxido de Carbono	58	Propanal
29	Acetaldeído / Propanol	72	Butiraldeído

Estas razões foram escolhidas para evitar a sobreposição na leitura de massas, uma vez que razões carga/massa iguais podem indicar a leitura de mais de um composto.

4.7 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo da Borda (XANES)

O espectro de XANES é altamente sensível ao estado de oxidação do elemento, sendo que a região avaliada, da pré-borda, mostra informações referentes à geometria dos ligantes. A estrutura fina associada a uma borda de adsorção é dada pela Eq 16:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (16)$$

Sendo μ o coeficiente de absorção medido, μ_0 é o coeficiente de absorção para o átomo isolado e $\Delta\mu_0$ é o salto (descontinuidade) do coeficiente de absorção na energia de ligação E.

Realizaram-se os experimentos durante a redução a temperatura programada, bem como durante a reação catalítica, com e sem a presença de H₂, dos catalisadores de 8Ni, 4Co-4Ni, 8Co, nas bordas de Co (7709 eV) e Ni (8333 eV). As análises *in situ* foram realizadas na linha de luz D06A-DXAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sendo que essa linha é dispersiva e é equipada com um policromador curvo de Si (111) operando no modo de Bragg, selecionando a radiação de luz branca na faixa de raios X de 4 keV a 14 keV, focalizando na amostra. Um detector CCD coleta o feixe transmitido, gerando os espectros em tempo real, resolvendo o experimento na temperatura.

A calibração da energia e a normalização do espectro de XANES foram realizados no software ATHENA-IFEFFIT. Além disso, também foram feitas análises de combinação linear de cada espectro de XANES obtido. A combinação linear foi realizada na faixa de 20 eV antes da borda e 30 eV além da borda. Apesar das limitações da aproximação da combinação linear para sistemas complexos, a meta era obter perspectivas sobre a evolução do Ni e do Co, no decorrer das reações catalíticas.

4.8 Testes Catalíticos

A reação de Reforma a Vapor do Butanol foi realizada para avaliação da rota reacional, do desempenho dos catalisadores nessa reação, bem como para posterior análise da formação de coque no catalisador pela Análise Termogravimétrica.

Foi utilizado um reator tubular de quartzo (8 mm de diâmetro interno e 550 mm de comprimento), operado a pressão atmosférica. As reações foram feitas com massa de 30 e 100mg de catalisador. A amostra é acomodada, então, no reator em um leito de lâ de quartzo e o reator é posicionado para proceder com a etapa redução do catalisador metálico apenas com fluxo de Hidrogênio (H₂). A etapa de redução é necessária para reduzir os óxidos de níquel e cobalto para Ni⁰ e Co⁰. Posteriormente, ocorre a reação propriamente dita, com fluxo de hélio, gás usado para arrastar a água e o butanol dos saturadores e aumento controlado da temperatura.

A unidade catalítica, representada na Figura 15, é constituída de dois banhos termostáticos responsáveis pelo controle da temperatura dos dois saturadores de vidro, tubulação para alimentação de gases aquecida por resistência elétrica (para evitar a

condensação dos produtos gasosos na linha), controladores de fluxo mássico, transdutor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 7890A.

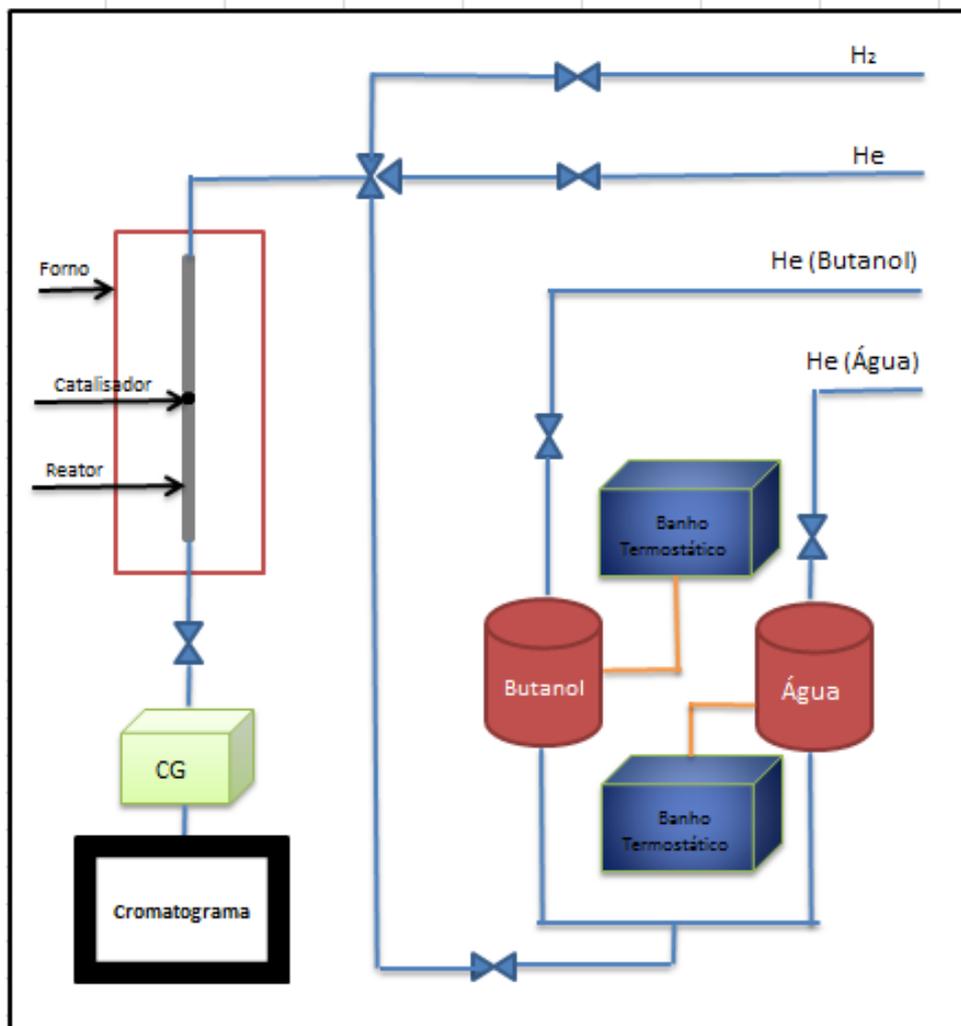


FIGURA 15: Esquema simplificado da unidade catalítica utilizada na realização de ensaios de reforma a vapor do butanol.

A análise da composição dos gases foi realizada empregando-se dois detectores (FID e TCD) e quatro colunas cromatográficas que fazem a separação dos produtos, conforme a interação com eles (Tabela 8):

TABELA 8: Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo a gás.

Coluna	Modelo	Material	Componentes separados
1 e 2	Plot 2-Q (19095P- Q04)	Poliestireno divinilbenzeno (DVB)	Isômeros de C1 a C3/ alcanos até C12/ CO ₂ / CH ₄ / ar-CO/ compostos oxigenados, sulfurosos e solventes
3	Molesieve (19095P- MS6)	Peneira Molecular (aluminossilicato)	O ₂ / N ₂ / CO/ NH ₄ /H ₂
4	HP-1 (19091Z- 205)	100% dimetil polissiloxano	Bom desempenho para álcoois de baixo peso molecular (< 5C)

A redução foi realizada com uma rampa de temperatura, da ambiente até os 750°C, a uma taxa de 10°C/min, sendo que o patamar é mantido por uma hora. Há fluxo de 50mL/min de H₂ puro durante toda a redução.

Para alimentação dos reagentes (CH₃CH₂CH₂CH₂OH e H₂O) foi escolhida uma razão molar de trabalho. Para atingir essa razão, foram escolhidas as temperaturas, baseando-se em cálculos termodinâmicos, que os banhos termostáticos manterão os saturadores.

A razão Vapor/Carbono escolhida foi de 12. Para atingir essa razão, precisa-se saber a vazão de entrada, tanto do butanol, quanto da água e, para obtenção da vazão de entrada dessas substâncias, precisa-se da pressão de vapor, calculada com a equação de Antoine (Eq 17), em que A, B e C são constantes termodinâmicas específicas de cada substância:

$$\log p = A - \frac{B}{C+T} \quad (17)$$

Enfim, utiliza-se essa relação entre pressão e temperatura para encontrar as temperaturas que serão utilizadas nos banhos termostáticos, que foram de 18.5°C para o butanol e 31.5°C para a água. Dessa forma, a vazão de He de 40mL/min arrastou para a composição gasosa 0.193mL/min de butanol, enquanto a mesma vazão de He arrastou

1.80mL/min de água. Com o intuito de analisar melhor a rota reacional da reforma a vapor do butanol, além do teste citado, também foram realizados dois outros testes. Com expectativa do aparecimento de maior quantidade de produtos intermediários da reação, foi feito um teste com apenas 30mg de catalisador (ao invés das 100mg utilizadas no outro teste) e foi realizado um teste com atmosfera redutora, ou seja, substituindo a vazão de 40mL/min de He pela mesma vazão de H₂.

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados com a temperatura variando de 150°C a 650°C, em intervalos de 50°C. Em cada patamar de temperatura foram feitas três injeções no cromatógrafo, para que o resultado fosse o mais correto possível. Com os cromatogramas obtidos, pode-se plotar a curva de distribuição de produtos em função da temperatura.

Já, os testes de estabilidade em reação foram realizados nos catalisadores no patamar de temperatura de 550°C por seis horas, realizando diversas injeções consecutivas. Essa temperatura foi escolhida porque nela foi observada a maior seletividade para H₂ nos ensaios catalíticos.

Os dados de áreas obtidos nos cromatogramas foram convertidos para o valor de número de mols a partir de um coeficiente de fator de resposta, obtido a para cada substância a partir da relação de área/número de mols para soluções com número de mols conhecido. Foi realizada, então, a fração molar do número de mols para avaliar a distribuição de produtos obtida em cada temperatura.

4.9 Análise Termogravimétrica (ATG)

Realizaram-se as análises termogravimétricas em catalisadores utilizados na reação de estabilidade, mantendo a temperatura constante em 550°C por seis horas, utilizando uma termobalança DTG-60H da SHIMADZU. Variou-se a temperatura da ambiente até 1000°C, a uma taxa de 10°C min⁻¹, com fluxo de ar sintético de 30 mL/min⁻¹.

1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores foram preparados para estudar a reação de reforma a vapor do butanol e, para um melhor entendimento de como suas propriedades estão relacionadas às reações de superfície, eles foram caracterizados. Comparando resultados de caracterização e de reação catalítica, pretende-se compreender a rota reacional da RVB.

5.1 Propriedades Texturais

A Tabela 9 resume os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂:

Tabela 9: Propriedades texturais dos catalisadores e do suporte

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (nm)
MgAl ₂ O ₄	156	1,9	5,4
8Ni	141	1,6	4,0
4Co-4Ni	152	1,9	4,0
8Co	154	1,3	3,4

De acordo com Andonova e colaboradores (2011), a área específica e o volume total dos poros diminui com o aumento da carga metálica de Co. Esse resultado foi confirmado parcialmente pelos resultados da Tabela 8, uma vez que o volume dos poros realmente diminui com o aumento do teor de Co, no entanto, a área aumentou, ao contrário do que aconteceu para os catalisadores de Andonova.

Entretanto, no trabalho de Braga (2012), assim como nos resultados desse trabalho, nota-se que não há modificações significativas nas propriedades texturais dos catalisadores com a variação da composição metálica.

5.2 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas do suporte e dos catalisadores calcinados estão apresentados na Figura 16.

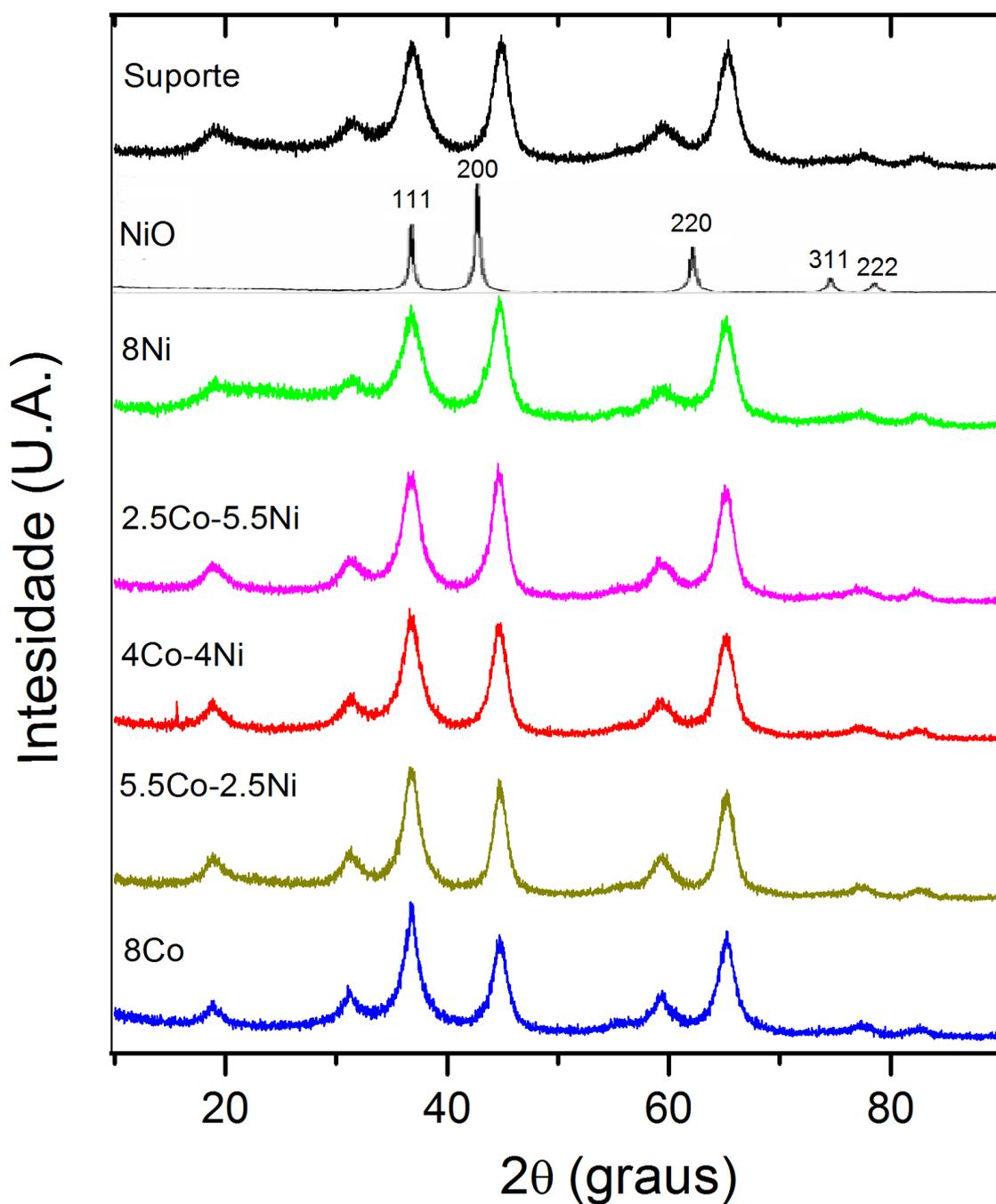
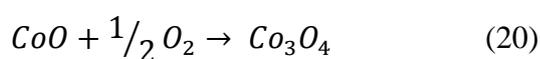
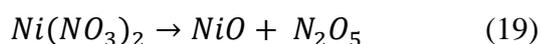
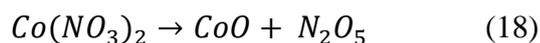


FIGURA 16: Difratogramas do suporte, dos catalisadores calcinados e padrão do óxido de níquel.

O difratograma do suporte apresentado na Figura 16 apresenta os picos de difração em 20, 31, 37, 44, 59, 65 graus, os quais são característicos da estrutura do tipo

espinélio $MgAl_2O_4$, enquanto não é observado a presença de picos característicos de fases segregadas de Mg e Al.

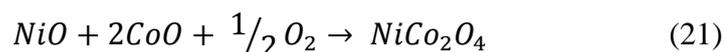
Para catalisadores a base de Ni e/ou Co suportados em alumina, o curso de calcinação é descrito pelas equações 18, 19 e 20, iniciando pela decomposição dos nitratos e seguido da formação de Co_3O_4 para catalisadores de Co (FAKEEHA et al, 2015):



O padrão para o óxido de níquel (NiO) está apresentado na Figura 16, indicando suas reflexões. Os difratogramas são semelhantes, no entanto, há muita dificuldade em notar as reflexões do NiO nas linhas do difratograma dos catalisadores, mesmo para o catalisador com maior teor de Ni (8Ni). A ausência de reflexões pode estar relacionada com a baixa carga metálica e alta dispersão de cristalitos de NiO (BRAGA, 2012).

No entanto, para o catalisador monometálico 8Ni foi possível notar uma reflexão de pequena intensidade na linha de difração relacionado à formação de NiO (200) ($2\theta = 42^\circ$). Essas pequenas reflexões devido a NiO sugerem que, devido a baixa carga metálica e/ou pequeno tamanho de partícula, a presença dessas fases não pode ser distinguida.

Uma vez que há essa reflexão no catalisador apenas com Ni e essa mesma reflexão não aparece nos catalisadores bimetálicos, supõe-se que o Ni deve estar inserido na rede do óxido de Co, formando uma espécie de espinélio $NiCo_2O_4$, como pode ser observado na Equação 21 (BRAGA, 2012; ZHANG, 2007, COQ, 2000):



5.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

As amostras foram reduzidas sob um fluxo de 30 mL da mistura gasosa 10% H₂/N₂ (V/V), variando da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de 10°C min⁻¹. Os perfis de consumo de H₂ à temperatura programada para as amostras calcinadas estão apresentados na Figura 17:

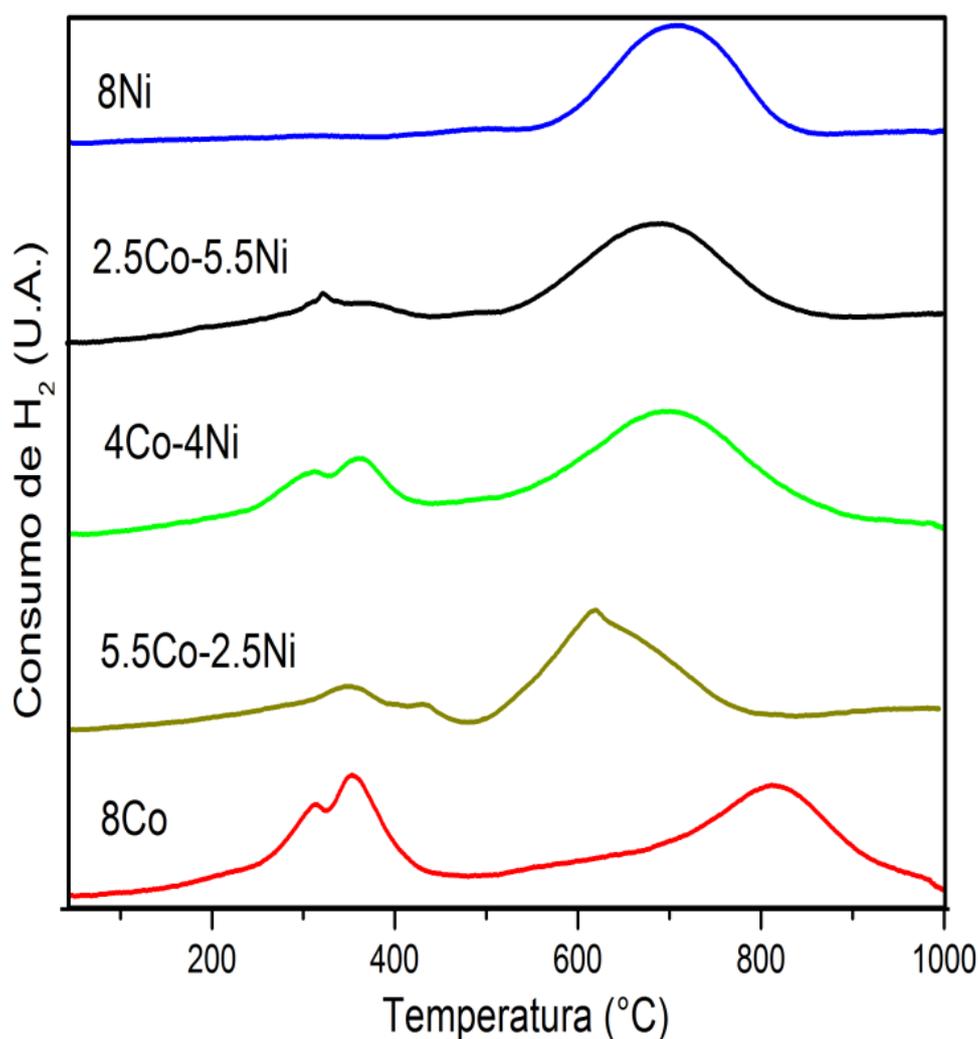


FIGURA 17: Perfis de redução para os catalisadores calcinados

O suporte não apresentou consumo de H₂, devido sua irreduzibilidade. Nota-se que o catalisador monometálico de Ni possui apenas um pico de redução na temperatura entre 600-790°C, devido à redução em apenas uma etapa, Ni²⁺ a Ni⁰. Essa alta

temperatura para redução indica que o Ni possui fortes interações com o suporte, podendo até formar uma estrutura do tipo espinélio ao ligar-se com o suporte, necessitando altas temperaturas para reduzir.

O catalisador monometálico de cobalto reduz-se em duas etapas, Co^{3+} a Co^{2+} e Co^{2+} a Co^0 , sendo que em temperaturas menores (entre 200-400°C) há a redução do Co^{3+} (espinélio de Co) a Co^{2+} , enquanto que em maiores temperaturas (entre 600 e 900°C) há a redução do Co^{2+} a Co^0 . A redução em altas temperaturas sugere uma alta interação metal-suporte, podendo inclusive sugerir uma única fase sem haver interface com o metal (BRAGA, 2012).

Os catalisadores bimetálicos, por sua vez, apresentam características semelhantes aos dois catalisadores. Dessa forma, possuem sua redução em duas etapas, como acontece com o catalisador 8Co e possuem seu segundo pico de redução em temperaturas mais semelhantes ao catalisador 8Ni (600-800°C).

O catalisador 8Co apresentou sua redução em temperaturas maiores ao comparar com os outros quatro catalisadores avaliados (~ 825°C). Isso pode estar relacionado à maior interação do Co com o suporte. Inclusive, pode-se notar pelo mesmo motivo que o segundo pico de redução dos catalisadores bimetálicos ocorre em temperaturas menores que o do 8Co. Essa redução de Co^{2+} a Co^0 deve estar sobreposta ao pico referente à redução do Ni^{2+} a Ni^0 , pois esse costuma ocorrer em maior faixa de temperatura.

5.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD)

As Figuras 18 e 19 e 20 apresentam os perfis de dessorção à temperatura programada, realizadas para os catalisadores 8Ni, 8Co e 4Co-4Ni, além do suporte (MgAl_2O_4), através do acompanhamento pelo espectrômetro de massas das espécies provenientes da quebra do butanol.

A Figura 18 apresenta os produtos da decomposição do butanol sob a superfície do suporte. O suporte apresentou uma forte tendência à desidratação, dessorvendo especialmente butileno na temperatura de aproximadamente 350°C. Também nota-se em menor escala desidrogenação, com formação de butiraldeído, ocorrendo na temperatura de aproximadamente 550°C. Além disso, também houve dessorção de H_2 , vindo da

decomposição devido ao aumento de temperatura, somado ao H₂ formado a partir da desidrogenação. O suporte foi apresentado em gráfico separado dos catalisadores, pois possuiu uma menor intensidade de produtos obtida (algo em torno de 1000 vezes), o que dificultaria a visualização no mesmo gráfico. Era esperada uma diferença entre eles, uma vez que o suporte não possui grande capacidade de quebra de ligações C-C como os catalisadores a base de Ni e Co.

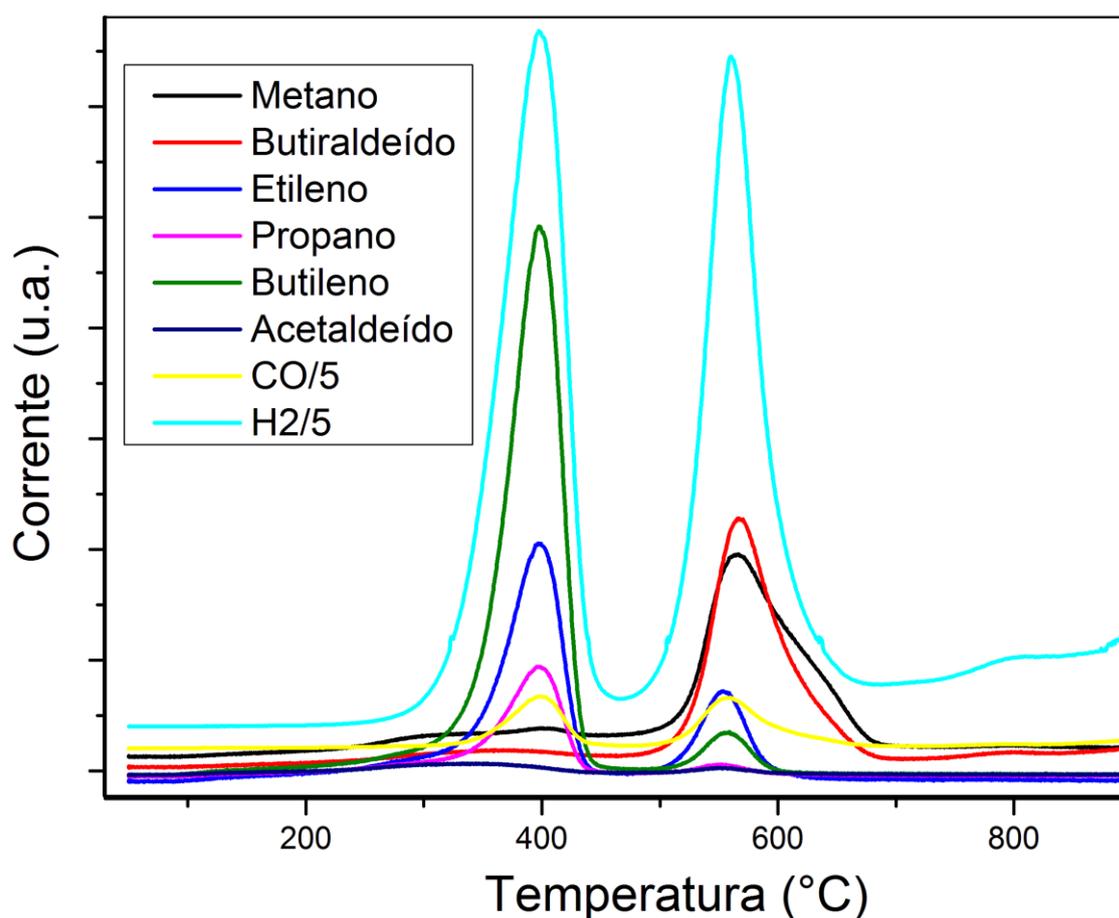


FIGURA 18: TPD do butanol para o suporte (MgAl₂O₄). Produtos: Metano, Butiraldeído, Etileno, Propano, Butileno, Acetaldeído, CO e H₂. (Corrente do H₂ e do CO foram divididas por 5 para melhor observação dos produtos)

A Figura 19, resultado do TPD de butanol, avaliando a dessorção de CO e H₂, foi feita separadamente dos outros produtos, uma vez que sua dessorção ocorreu com intensidade maior (~ 1000 vezes maior) do que a dessorção de outros intermediários.

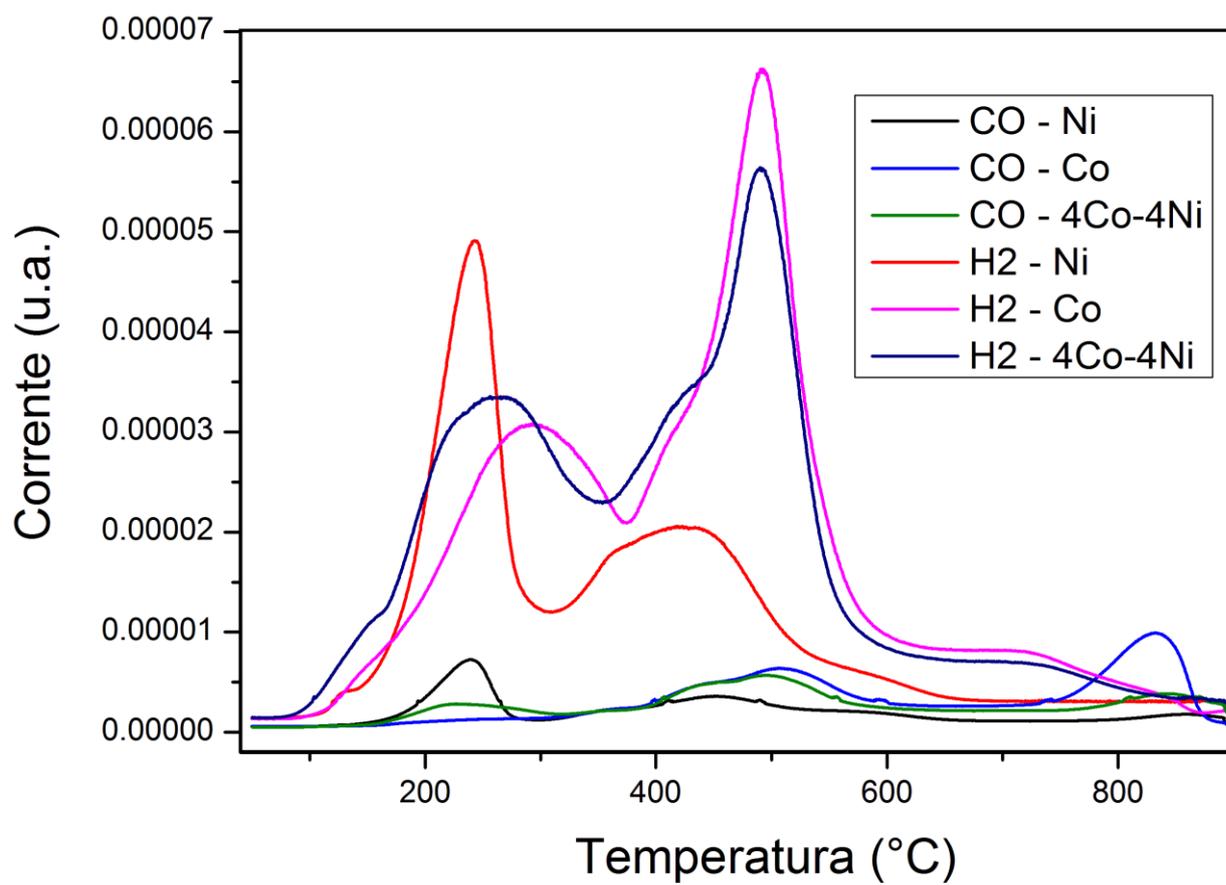


FIGURA 19: TPD do butanol para os catalisadores de 8Ni, 4Co-4Ni, 8Co. Produtos: CO e H₂.

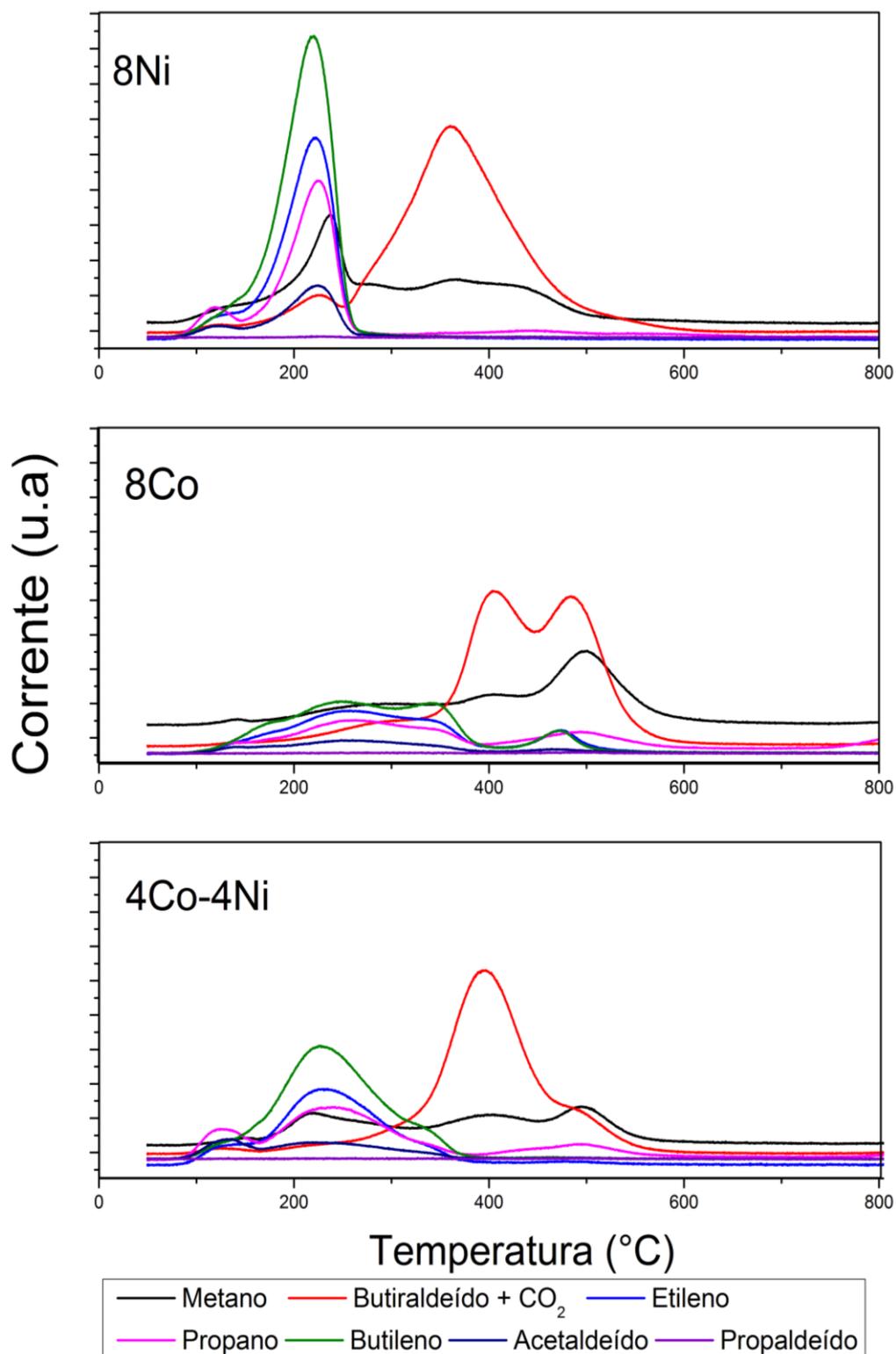


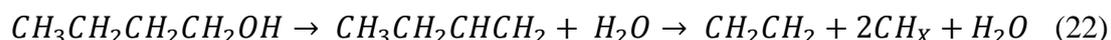
FIGURA 20: TPD do butanol para os catalisadores de 8Ni, 4Co-4Ni, 8Co. Produtos: Metano, Butiraldeído, CO₂, Etileno, Propano, Butileno, Acetaldeído e Propaldeído.

Para o catalisador 8Ni, como pode ser observado nas Figuras 19 e 20, houveram dois picos de dessorção de produtos, um na temperatura de 200°C e outro em aproximadamente 350°C. Aos 200°C, nota-se que há, na Figura 20, uma grande dessorção de butileno/etileno para esse catalisador, caracterizando uma forte desidratação nessa temperatura. Sabe-se que a desidratação ocorre sobre sítios ácidos e que o NiO proporciona uma grande quantidade desses sítios, favorecendo a desidratação. Aos 350°C já há grande formação de butiraldeído obtido da desidrogenação do butanol, que é favorecida sobre a superfície a superfície metálica. Tende, portanto, a ocorrer mais fortemente com a redução dos óxidos na superfície metálica. Pela Figura 19 nota-se que o H₂ foi liberando principalmente na temperatura em torno de 200°C, uma vez que o Ni não se liga tão fortemente ao substrato, dessorvendo seus produtos de quebra em temperaturas menores que o Co. Houve também uma menor dessorção de H₂ a partir dos 350°C, devido à desidrogenação e a decomposição de compostos que ainda não haviam sido dessorvidos.

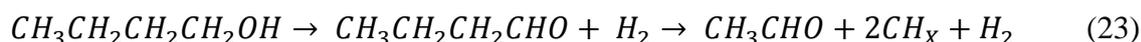
No entanto, para o catalisador de 8Co há maior dessorção de produtos em temperatura maior (~450°C) e pouca dessorção de produtos em temperatura baixa (~250°C). Ao comparar com o catalisador 8Ni, houve uma menor tendência à desidratação. Pela Figura 20 observa-se que aos 450°C houve dessorção de butiraldeído, CO₂ e metano, havendo poucos intermediários da quebra do butanol. Na Figura 19 nota-se uma grande dessorção de CO e H₂ em torno de 500°C, relacionados à decomposição do butanol. A liberação de produtos em temperaturas mais altas é explicada pela ligação mais forte que o Co exerce com o substrato, o que faz com que ele decomponha os produtos diretamente a CH₄, CO, H₂ e tenha menor quantidade de intermediários.

O catalisador bimetálico, 4Co-4Ni, apresentou características dos dois catalisadores. Nota-se nas Figuras 19 e 20 que há dois principais momentos de dessorção desses produtos. Os três catalisadores obtiveram dois picos de dessorção de produtos, sendo que o 8Ni dessorveu maior quantidade de produtos em temperaturas mais baixas (~200°C), enquanto o 8Co possui maior quantidade de produtos dessorvidos em temperaturas mais altas (~400°C) e o bimetálico, 4Co-4Ni, possui resultados intermediários, com picos relevantes de dessorção em ambas temperaturas.

Portanto, para catalisadores baseados em Ni ocorreu uma maior tendência à desidratação em temperaturas baixas, devido a maior quantidade de NiO não reduzido nessa temperatura, fazendo com que houvesse maior quantidade de sítios ácidos, favorecendo a dessorção de butileno e etileno, conforme a Equação 22:



Outro caminho também identificado foi a desidrogenação em que o butanol passa a butiraldeído, apresentada na equação 23. Essa reação ocorreu tanto para os catalisadores baseados em Ni, quanto para os baseados em Co em temperaturas maiores (400-500°C), embora também apareça em menor intensidade nos 250°C para o 8Ni, incluindo o aparecimento de acetaldeído, intermediário que não aparece no catalisador de 8Co.



Nota-se, pela maior intensidade dos produtos principais da RVB (H₂ e CO) no TPD, bem como aparecimento em boa quantidade de CH₄, que a decomposição é um caminho favorecido para ambos os catalisadores, sendo que no caso de catalisadores com teor metálico de Co há a dessorção desses produtos de decomposição em temperaturas maiores, ao comparar com o Ni (Figura 19)

5.5 XANES in situ

Foram realizadas as análises de XANES, reproduzindo as condições utilizadas nas reações catalíticas realizadas em laboratório, para os catalisadores calcinados 8Ni, 4Co-4Ni e o 8Co. As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros de XANES obtidos durante a redução dos catalisadores 8Ni e 8Co.

Para o 8Ni, nota-se inicialmente que em altas intensidade da linha branca, é relatada a espécie NiO. Conforme há aumento da temperatura, a intensidade da linha

branca diminuir e o E_0 , a energia da borda, é deslocada para menores energias, evidenciando que ao final do processo o catalisador está reduzido.

Nota-se que o óxido de níquel (NiO) começa a se reduzir numa temperatura próxima a 521 °C (identificada no gráfico pela linha amarela) e termina apenas nos 750°C. Esse resultado confirma o obtido pelo TPR, em que a redução de NiO se dá em única etapa e ocorre na mesma faixa de temperatura.

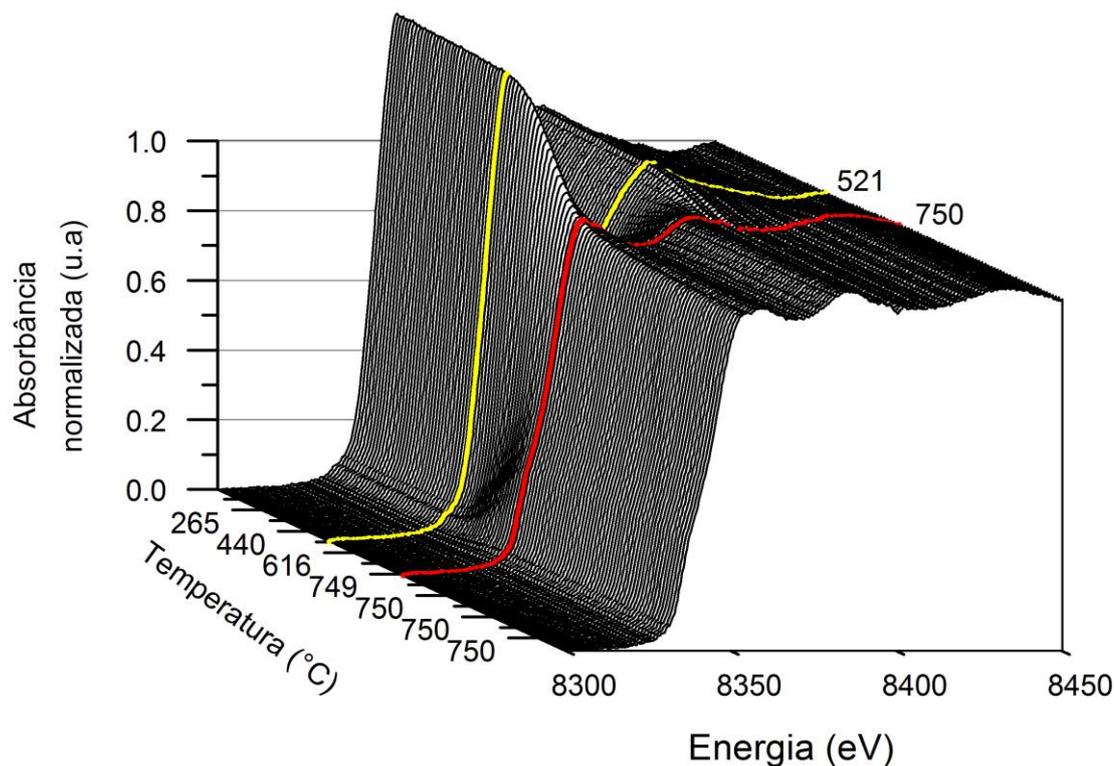


FIGURA 21: Espectros de XANES do catalisador 8Ni resolvido na temperatura, durante redução. Avaliado na borda do Ni (8333 eV).

Já para o 8Co, na Figura, 22, os espectros de XANES obtidos durante a redução do catalisador 8Co permitem observar-se que a redução do 8Co acontece principalmente após os 643 °C (marcado em amarelo), no entanto ela parece ainda estar reduzindo aos 750 °C. Esse resultado é corroborado pelo TPR desse catalisador (Figura 17), em que a redução do 8Co termina em temperaturas maiores que 750 °C.

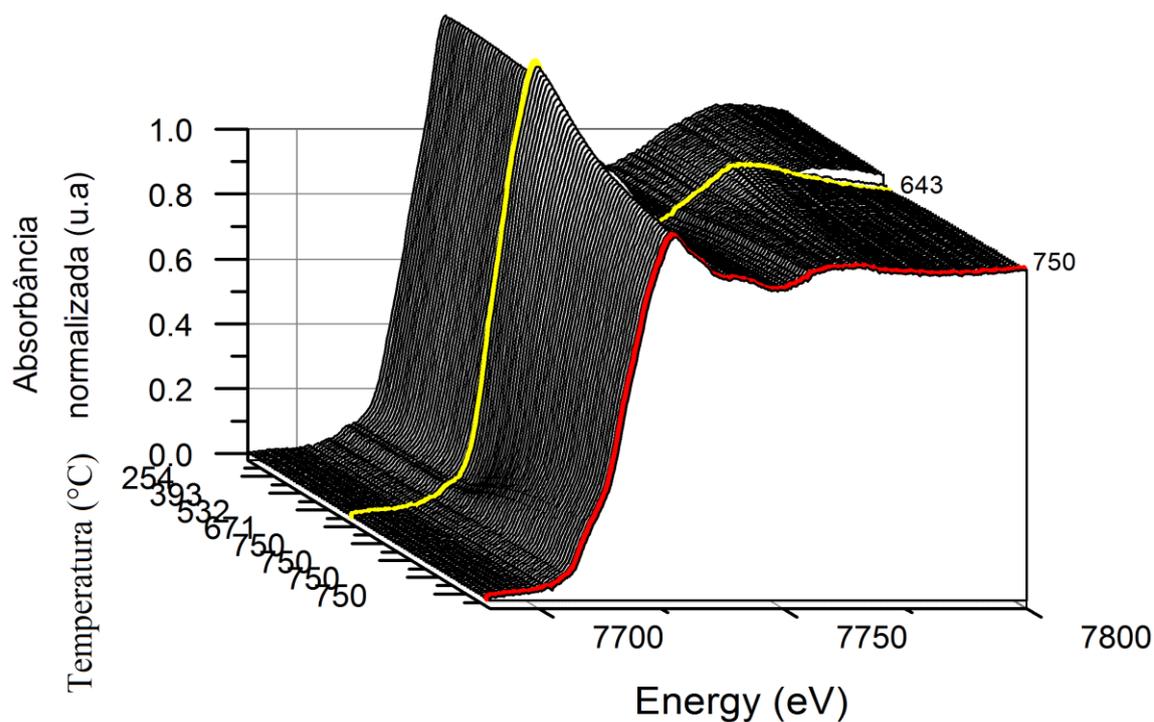


FIGURA 22: Espectros de XANES do catalisador 8Co resolvido na temperatura, durante redução. Avaliado na borda do Co (7709 eV).

As Figuras 23, 24 e 25 são referentes à combinação linear dos espectros de XANES, obtidos ao reproduzir as condições reacionais do laboratório.

A Figura 23 apresenta o resultado das espécies de níquel metálico e do níquel oxidado (Ni^0 e Ni^{2+} , respectivamente), obtida através da combinação linear dos espectros de XANES, mostrando a sua distribuição durante reação catalítica a temperatura programada.

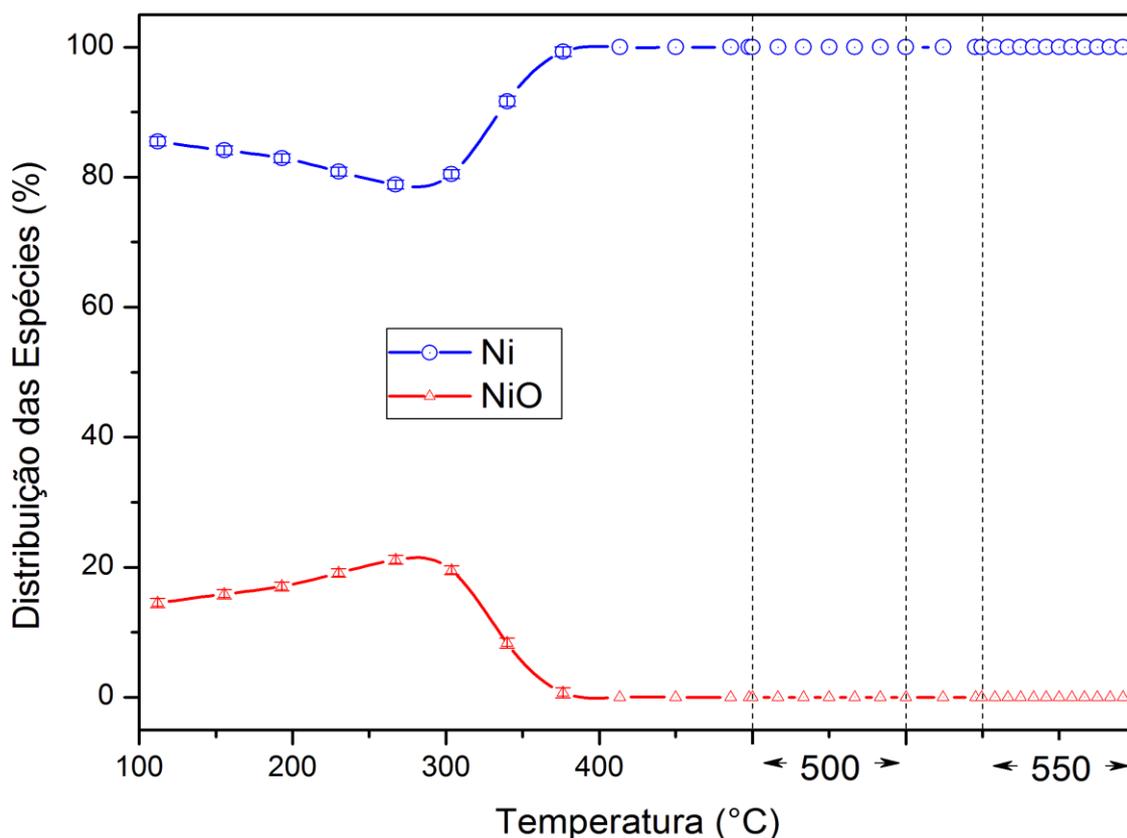


FIGURA 23: Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica para o catalisador 8Ni.

Antes da reação catalítica há uma etapa de redução do catalisador, utilizando fluxo de H_2 para que os óxidos presentes no metal sejam reduzidos, com o intuito de realizar a reação apenas com Ni na sua forma reduzida, Ni^0 . Embora haja a realização dessa etapa, nota-se que até a temperatura de aproximadamente $300^\circ C$ há uma quantidade razoável de NiO. Na reação de RVB isso acontece devido à injeção de água como reagente, uma vez que a água se dissocia e os oxigênios livres tendem a oxidar as partículas metálicas. No entanto, o aumento de temperatura faz com que a velocidade em que a água está oxidando o catalisador passe a ser menor do que a qual ele está se reduzindo e, dessa forma, o catalisador de Ni se reduz totalmente na temperatura de $375^\circ C$.

A Figura 24 também apresenta a combinação linear, resultando nos dados de distribuição de níquel metálico e níquel oxidado durante a reação catalítica. No entanto, esse teste foi realizado na alimentação de uma corrente de 40 mL/min de hidrogênio (H_2), com o intuito de fornecer uma superfície fortemente redutora e, dessa forma, conseguir reduzir o catalisador e iniciar a reação de reforma em temperaturas mais baixas.

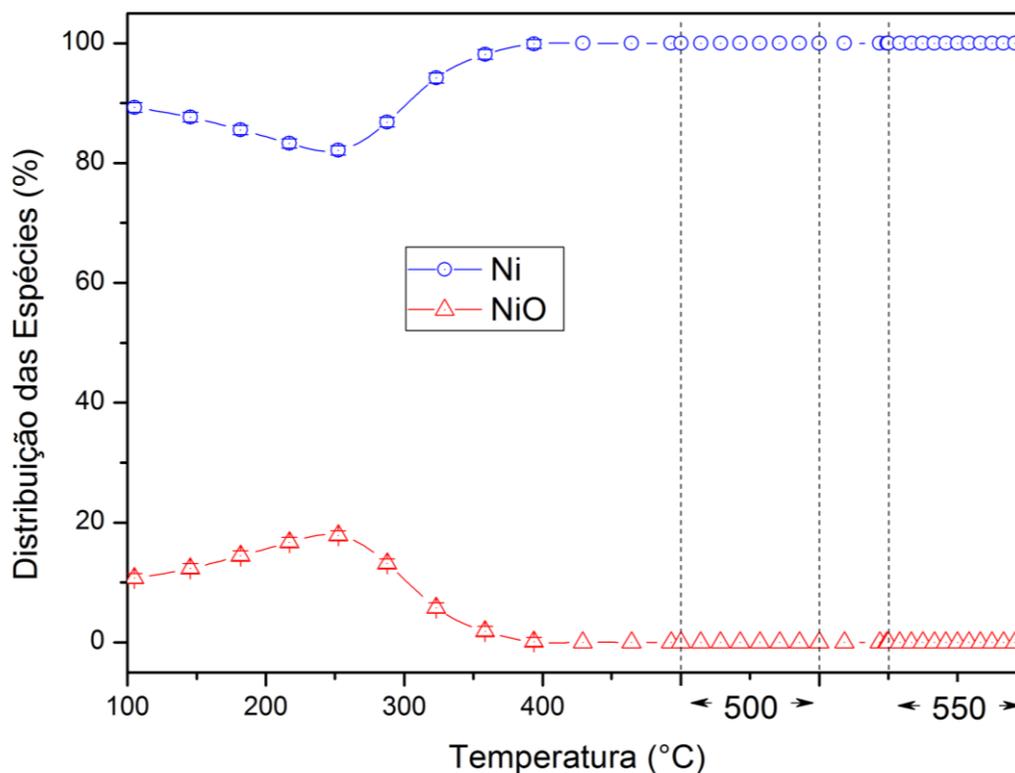


FIGURA 24: Combinação linear entre as referências (folha de Ni e NiO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica com superfície redutora (H_2) para o catalisador 8Ni.

Observa-se pela Figura 24, a reação com catalisador de 8Ni em atmosfera redutora, que há uma reoxidação até a temperatura de 250°C e a partir dessa temperatura a quantidade de óxidos passa a cair. Na Figura 24 (reação catalítica sem atmosfera redutora), nota-se que a reoxidação dura até a temperatura de 300°C. Isso confirma que em reações com atmosfera redutora o catalisador tende a estar reduzido em temperaturas mais baixas, resultando em formação de produtos nessas condições.

Também foi feita a combinação linear dos espectros de XANES para o 8Co, resultando na Figura 25. Nessa figura, notou-se que o Co possui maior quantidade de óxidos ao comparar com o Ni, chegando a atingir quase 40% do total. O valor atinge o mínimo apenas a partir dos 450°C, mantendo-se em torno de 25% de óxidos no decorrer da reação.

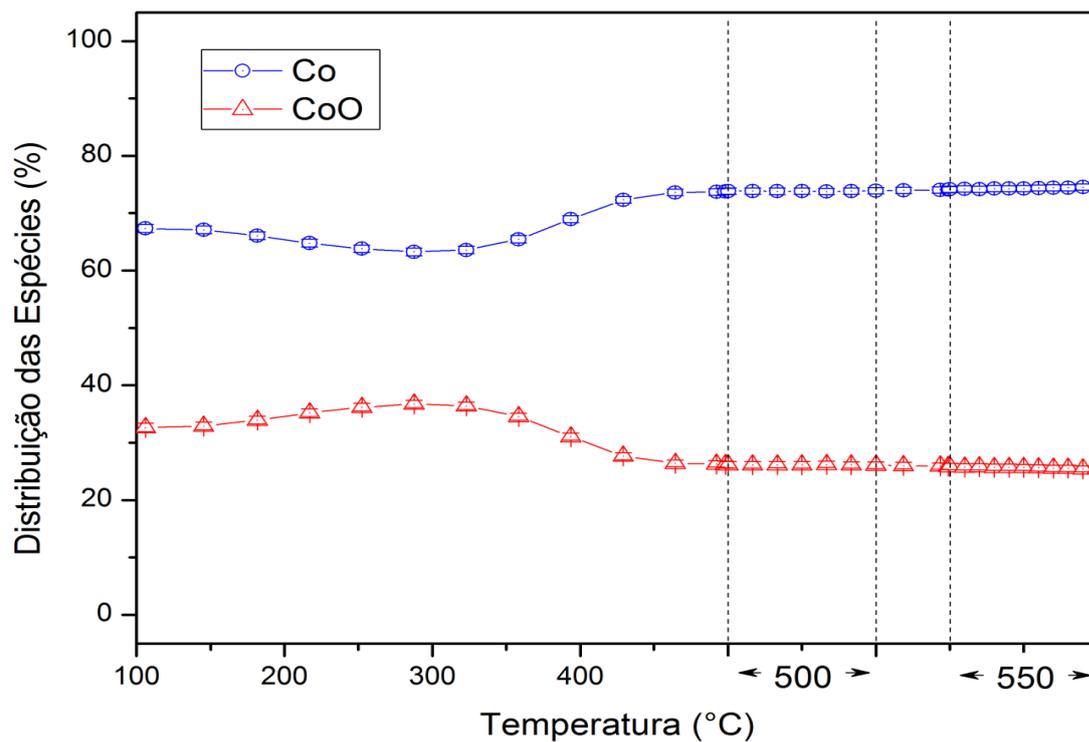


FIGURA 25: Combinação linear entre as referências (folha de Co e CoO) e a medida da distribuição de espécies durante a reação catalítica para o catalisador 8Co.

5.6 Reforma a vapor do butanol

A Figura 26 representa as reações catalíticas feitas com 100 mg de catalisador, utilizando uma relação vapor/carbono = 12, contando com um fluxo de arraste de 120mL/min.

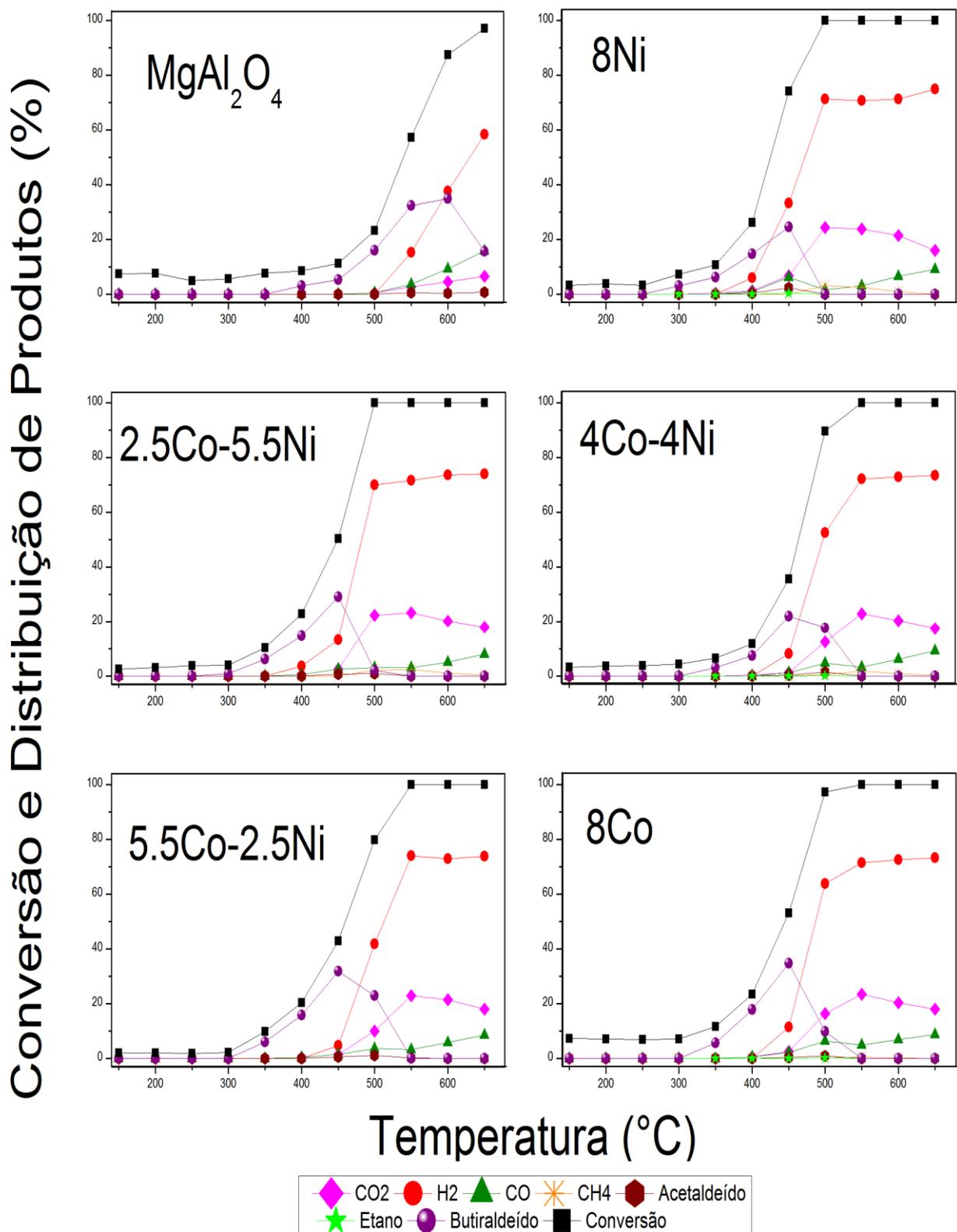


FIGURA 26: Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada: 100mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 120mL/min de He no arraste

Na reação apenas com o suporte, nota-se que o butanol foi convertido em butiraldeído, H_2 , CO e CO_2 . A principal diferença é em relação à temperatura necessária para obtenção desses produtos, uma vez que para o suporte eles aparecem em temperaturas mais altas que em reações realizados com catalisadores com carga metálica de níquel e cobalto, uma vez que o catalisador metálico é mais ativo que o suporte para a quebra de ligações C-C e C-H. Esse resultado também pode ser comparado com o TPD do suporte (Figura 18), em que há formação de butiraldeído no suporte em temperatura semelhante. No TPD, a dessorção de butiraldeído ocorre no intervalo entre 500-650°C, enquanto na reação catalítica ele começa a ser formado a 400°C, mas aumenta de quantidade realmente a partir dos 500°C, crescendo em fração molar até os 600°C. No TPD também há reação de desidratação na temperatura de aproximadamente 400°C sobre a superfície do suporte, no entanto, na reação catalítica há a presença de água. A água causa a hidroxilação do suporte, diminuindo sua acidez e, dessa forma, desfavorecendo a desidratação que ocorre comumente em sítios ácidos.

Nota-se que em todas as reações foi constatada a mesma sequência de produtos. Primeiramente, há o aparecimento de butiraldeído, indicando que o butanol passou por uma desidrogenação. A desidrogenação deveria formar H_2 , mas pode-se notar que o H_2 aparece depois do butiraldeído em todos os catalisadores. Ao observar os dados de XANES das Figuras 23 e 25, nota-se que há uma reoxidação do catalisador em temperaturas até 300°C, ou seja, há o aumento de óxidos devido a presença de água. A partir dessa temperatura, que coincide com início da formação de butiraldeído na reação catalítica (Fig 26), o catalisador volta a se reduzir. Dessa forma, pode-se concluir que a desidrogenação do butanol ocorre de forma oxidativa, em que há formação de água ao invés de H_2 . Essa reação está ilustrada no Passo 2 da Figura 31, em que foi ilustrada a rota reacional da RVB.

Com o aumento da temperatura, a velocidade de redução do metal passa a ser maior com que a velocidade que ele está sendo oxidado pela água, ou seja, a superfície metálica passa a ter menos óxidos na superfície. Com menos óxidos na superfície e uma maior temperatura, o caminho mais favorecido é a decomposição do butiraldeído (Passo 3 da Fig 31), ou seja, sua quebra a produtos menores como H_2 , CO e CO_2 , sendo que há primeiramente o aparecimento do H_2 . Também há o aparecimento em pequena

quantidade de intermediários como acetaldeído e etano, provavelmente obtidos a partir da quebra do butiraldeído.

Quanto as diferenças de performance dos catalisadores, nota-se que o catalisador monometálico de níquel formou os mesmos produtos em temperaturas menores ao comparar com os catalisadores com maior carga metálica de Co. Primeiro houve a desidrogenação oxidativa do butanol a butiraldeído a 250°C. A 350°C começa a ser formado H₂ e, com o aumento da temperatura para 400°C, inicia a formação de produtos como CO, CO₂, etano e acetaldeído (os dois últimos em menor quantidade, uma vez que o caminho preferencial é a decomposição do butiraldeído) através da quebra de ligações C-C. Como pode ser notado nas Figuras 23 e 25, a partir de 350°C ocorre o mínimo de óxidos na superfície dos catalisadores, tanto do 8Ni quanto do 8Co, o que favorece a atividade do catalisador metálico e, por conseguinte, as quebras de ligações C-C.

Também foi notado que o 8Ni atingiu seletividade para H₂ de aproximadamente 75%, pouco maior que a dos outros catalisadores. Esse valor foi coerente com a literatura, pois Bimbella et al (2009) obteve, para relação vapor/carbono 14,71 e temperatura de 550 °C, composição de 73,68 H₂.

Dentre os bimetálicos, notou-se que o catalisador com maior carga de níquel (Co_{2.5}-Ni_{5.5}) foi o que apresentou comportamento mais semelhante ao 8Ni, muito provavelmente devido a maior carga desse metal. As temperaturas em que os produtos formaram-se foram bastante semelhantes, demorando um pouco mais para atingir a conversão máxima de butanol e liberando menos etanol e acetaldeído como compostos intermediários.

Os outros catalisadores bimetálicos, 4Co-4Ni e 5.5Co-2.5Ni, foram um pouco menos ativos, começando a formar H₂ em temperaturas acima de 400°C. Para esses catalisadores, a conversão máxima foi atingida apenas em 550°C, com seletividade em torno de 73%.

O catalisador 8Co foi o que teve maior formação de butiraldeído, chegando a ter mais de 34% da quantidade total de produtos aos 450°C. Comparando as reações catalíticas com (Fig 28) e sem fluxo de H₂(Fig 26), os dados de TPD (Fig 20) e de XANES (Fig 25), entendeu-se que o butiraldeído é favorecido na presença de óxidos e, conforme os dados de XANES, o catalisador 8Co possui muito mais óxido na sua

superfície ao comparar com catalisadores de 8Ni, explicando o porquê da maior quantidade de butiraldeído na reação com o catalisador 8Co.

Também pode ser feita a comparação dos testes do TPD (Figuras 19-20) com o teste catalítico da Figura 26. Como já havia sido descrito no item 5.4, os produtos do TPD do 8Ni foram desorvidos em temperaturas baixas, em torno de 200°C. No entanto, na Figura 26, nota-se, no catalisador de 8Ni, que aos 250°C começa a ser formado butiraldeído, porém a formação de H₂ começa a partir da temperatura de 350°C. Isso se deve à presença da água na reação de reforma. A alta relação água/butanol faz com que exista excesso de água na reação, a qual reoxida parcialmente os catalisadores, deixando-o inativo até ocorrer o aumento de temperatura, que faz com que o catalisador se reduza novamente, como pode ser observado nas Figuras 23 e 25 (combinações lineares).

Uma vez que o butanol pode ser considerado um composto de grande cadeia carbônica, esperava-se obter uma grande quantidade de intermediários na reação catalítica. Buscando a maior quantidade possível de informação para estimar um mecanismo reacional para a reforma a vapor do butanol, realizou-se a reação catalítica usando uma menor quantidade de catalisador (30mg), apresentada na Figura 27.

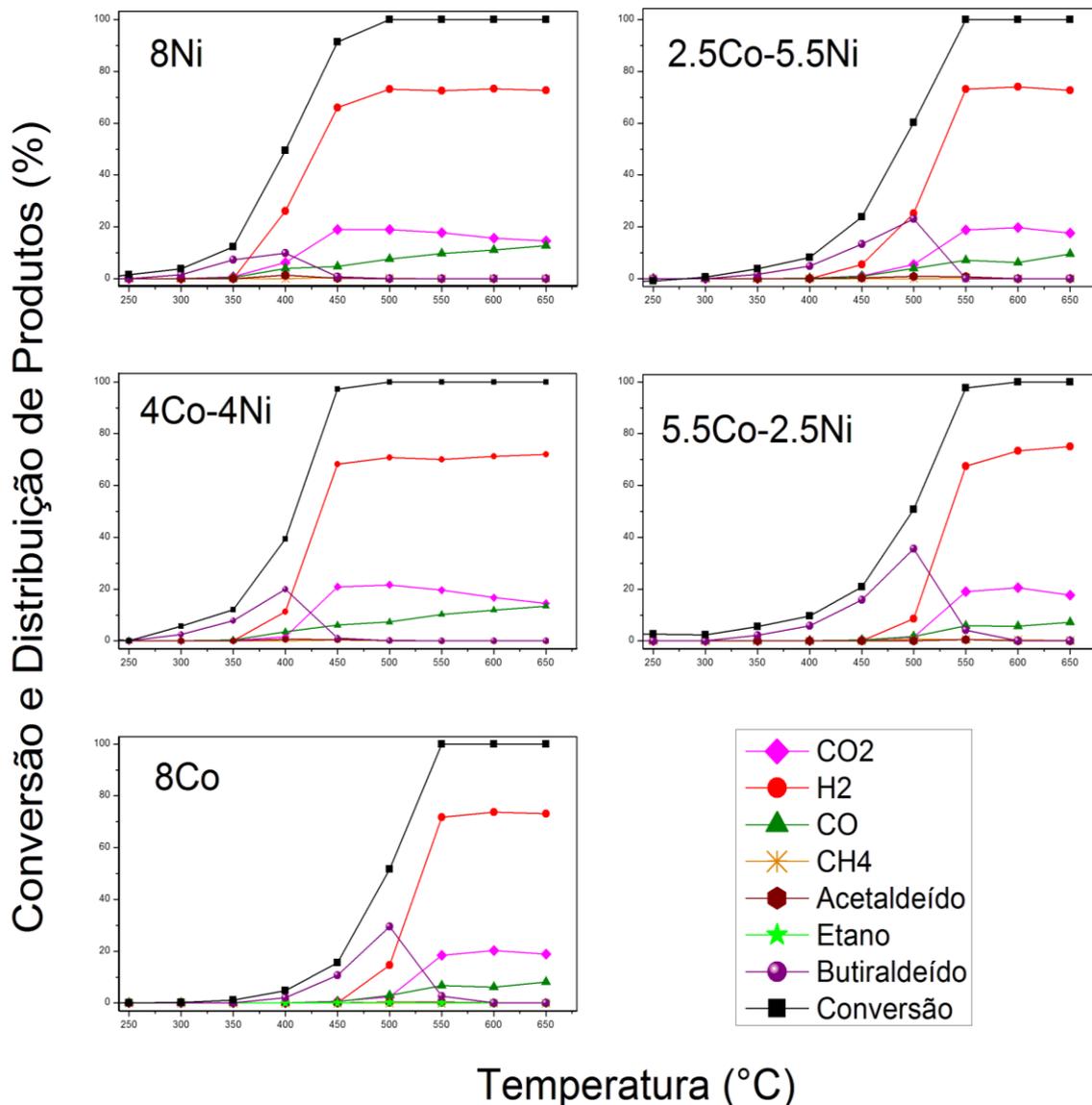


FIGURA 27: Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada: 30mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 120mL/min de He no arraste.

Como foi utilizada menor quantidade de catalisador na reação catalítica, esperou-se que a reação ocorresse de forma mais gradual, apresentando uma maior quantidade de intermediários ao comparar com a reação catalítica com 100 mg de catalisador. No entanto, os resultados mostraram o mesmo perfil para ambas as reações, com a liberação dos mesmos produtos. Sendo assim, notou-se novamente a tendência do butanol seguir principalmente pelo caminho da desidrogenação oxidativa, resultando em butiraldeído que será posteriormente decomposto em H₂, CO e CO₂. Os mesmos produtos

intermediários foram notados em pequena quantidade (acetaldeído e etano, resultado da quebra do butiraldeído).

Notadamente, o catalisador de 8Ni e o bimetálico de 4Co-4Ni liberaram seus produtos em temperaturas mais baixas ao comparar com os outros catalisadores. Butiraldeído começou a ser formado aos 250°C, enquanto o H₂ passa a ser liberado nos 350°C, atingindo conversão máxima de butanol e maior seletividade de H₂ aos 500°C. O catalisador de 8Ni possui essa condição devido a suas ótimas características para quebrar ligações C-C, C-H e por possuir uma menor energia de ligação que o Cobalto, como citado anteriormente.

O catalisador bimetálico de 4Co-4Ni possuiu mais semelhanças com o 8Ni do que o catalisador de 2.5Co-5.5Ni que, teoricamente, deveria ser mais próximo devido a maior carga metálica de níquel. No entanto, sabe-se que a razão dos metais pode influenciar na formação da liga metálica, portanto essa razão de 50% de cada metal parece ter favorecido as qualidades da liga entre os metais.

O catalisador bimetálico 5.5Co-2.5Ni e o monometálico de 8Co obtiveram distribuição de produtos em temperaturas maiores, seguindo a tendência de testes anteriores. Em ambos, os cromatogramas só passaram a revelar H₂ em temperaturas acima de 450°C, 100 ou 50°C a mais que os outros catalisadores. Já em termos de seletividade para H₂, todos os catalisadores obtiveram valores em torno de 70-75% em temperaturas mais altas.

Ainda com o interesse de investigar outras possíveis rotas reacionais para o butanol, realizou-se o teste catalítico, utilizando uma superfície fortemente redutora, substituindo a corrente de He pela de H₂ na alimentação. A figura 28 apresenta os dados obtidos:

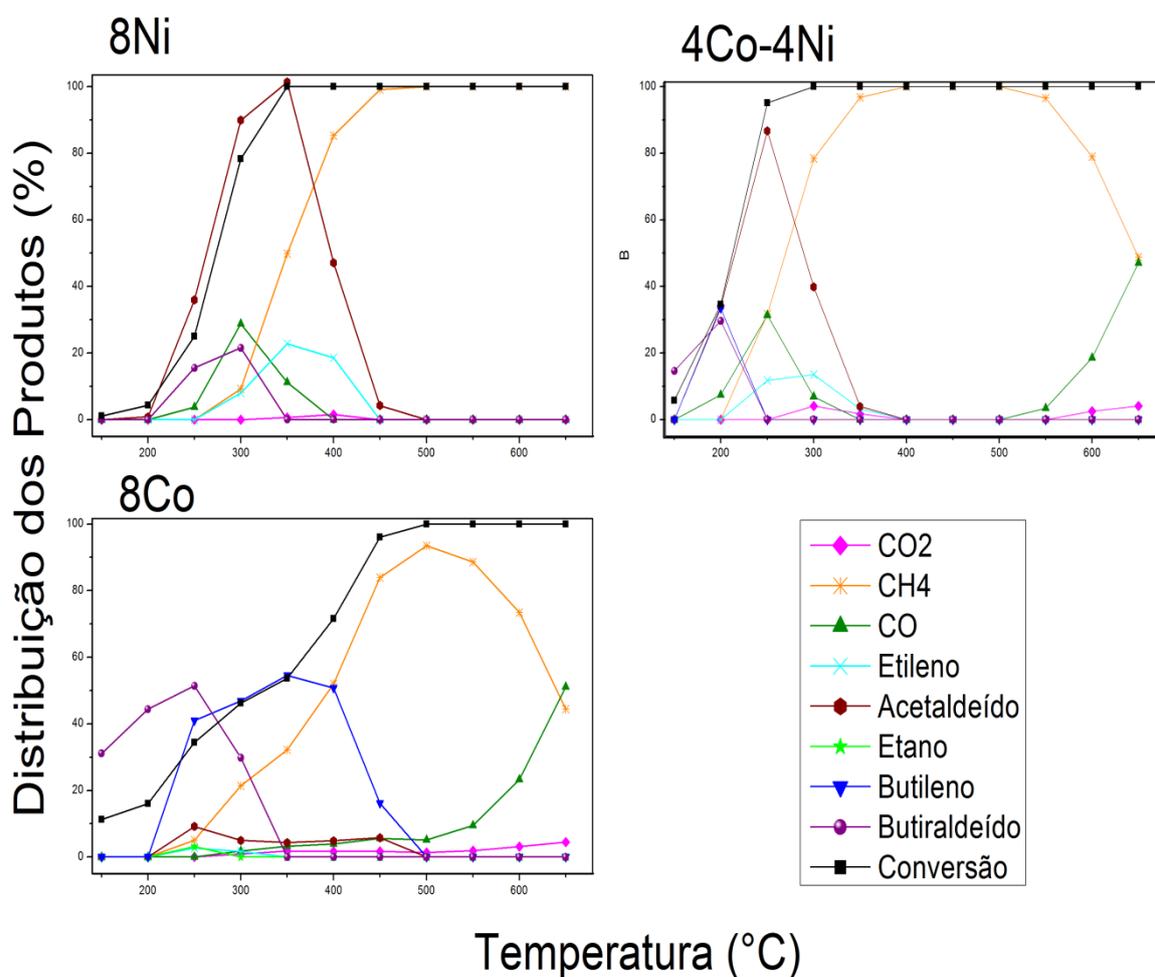


FIGURA 28: Reações de reforma a vapor do butanol com temperatura programada em superfície redutora: 100mg de catalisador, Vapor/Carbono=12, 80mL/min de He e 40mL/min de H₂ no arraste. (Etileno, Acetaldeído, Etano, Butileno e Butiraldeído foram multiplicados pelo fator 5 para melhor visualização, com exceção do Acetaldeído no 4Co-4Ni aos 250°C e no 8Ni aos 300 e 350°C que foram multiplicados pelo fator 3).

Nesse teste não foi avaliada a formação de H₂ na reação, uma vez que com a injeção desse composto na alimentação da reação fica difícil mensurar sua formação a partir da reforma a vapor do butanol.

Como o principal interesse no teste é a identificação dos intermediários da reação de reforma a vapor do butanol, multiplicou-se a % de Etileno, Acetaldeído, Etano, Butileno e Butiraldeído pelo fator 5 para melhor visualização, com exceção do Acetaldeído no 4Co-4Ni aos 250°C e no 8Ni aos 300 e 350°C que foram multiplicados pelo fator 3, pois nessas temperaturas já havia mais de 25% de acetaldeído, o que faria a multiplicação pelo fator 5 atingir valor muito maior que 100%.

Com a atmosfera redutora, nota-se diferenças quanto aos produtos intermediários para os catalisadores estudados. Essas diferenças foram melhor apresentadas nas Figuras 32 e 33, contendo o mecanismo reacional da RVB com atmosfera redutora para os catalisadores baseados em Ni e Co, respectivamente.

Ambos catalisadores sofrem oxidação ao entrar em contato com a água da alimentação e então volta a se reduzir com o aumento de temperatura. Nota-se, no entanto, que a atmosfera redutora fez com que o catalisador se reduzisse em menores temperaturas ao comparar com reações catalíticas sem a alimentação de H₂, o que pode ser confirmado pela distribuição das espécies de níquel, Ni⁰ e Ni²⁺, nas Figuras 23 e 24.

O catalisador 8Ni obteve a formação de butiraldeído já a 250°C. Após, há grande formação de acetaldeído, provavelmente vindo da quebra da ligação C-C do butiraldeído. Também há formação de etileno, CO e CH₄. Etileno e CO diminuem na distribuição dos produtos, enquanto o CH₄ chega ao 100%, mantidos até o final da reação. Ao comparar com outras reações, o etileno foi o produto que apareceu pela primeira vez.

No trabalho de Roy (2014), é citada a possibilidade da formação de etileno, vindo de uma desidrogenação do propano. O propano, no entanto, não foi identificado na reação, sugerindo, então, que o etileno surja da ligação entre compostos que sofreram a decomposição, facilitada nessa reação devido à atmosfera redutora.

Para o 8Co, houve a formação de grande quantidade de butiraldeído já nos 150°C, e pequena formação de acetaldeído na temperatura de 250°C. No entanto, nessa mesma temperatura há a formação de grande quantidade de butileno. Este também é um intermediário que não havia sido identificado nas reações anteriores, apenas no TPD (Fig. 20). É possível supor que a formação do butileno na reação com 8Co e em menor quantidade no 4Co-4Ni acontece devido a quebra da ligação C-O (Passo 5B na Figura 32), que provavelmente ocorre no Co.

O catalisador bimetálico, 4Co-4Ni, formou, como o 8Co, butiraldeído e butileno a partir dos 150°C. Formou grande quantidade de acetaldeído, que depois foi decomposta. Assim, como o 8Ni, formou etileno a 250°C. A 200°C começa a formar CH₄, produto que chega a 100% dos produtos da reação ao 350°C, mantendo-se, assim, até os 600°C, temperatura em que começa a haver a decomposição do metano, juntamente com a formação de CO.

Em relação aos outros produtos obtidos da reação, notou-se que o principal produto observado foi o CH_4 , para todos os catalisadores. Esse resultado era esperado, uma vez que o excesso de H_2 no sistema acaba hidrogenando os fragmentos de carbono oriundos da quebra da decomposição do butiraldeído.

Além disso, a atmosfera redutora influenciou na baixa formação de CO e CO_2 ao comparar com os outros testes. Inclusive, o aparecimento do CO só se deu em altas temperaturas, pois nessas temperaturas há decomposição do CH_4 . Isso pode ser notado facilmente na Figura 28 para os catalisadores 8Co e 4Co-4Ni.

Observando as quantidades obtidas de cada produto no gráfico, nota-se que o Co mostrou uma maior afinidade para a produção de butiraldeído, enquanto o Ni teve essa maior afinidade para acetaldeído. A mesma comparação pode ser feita com os alcenos, uma vez que o Co teve maior produção de butileno, enquanto o Ni teve maior produção de etileno.

Essa característica de não liberar intermediários com dois carbonos na cadeia se explica pela característica do Co, que se liga mais fortemente à molécula. Dessa forma, o catalisador 8Co quebra todas as ligações C-C com a molécula ligada fortemente no metal, para, então, liberar diretamente CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . Já o Ni, ao comparar com o Co, liga-se menos fortemente ao substrato, o que faz com que sejam liberados produtos como etileno e acetaldeído.

5.7 Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura 29 representa a análise termogravimétrica realizada nos cinco catalisadores calcinados após teste de estabilidade de seis horas, durante a reforma a vapor do butanol.

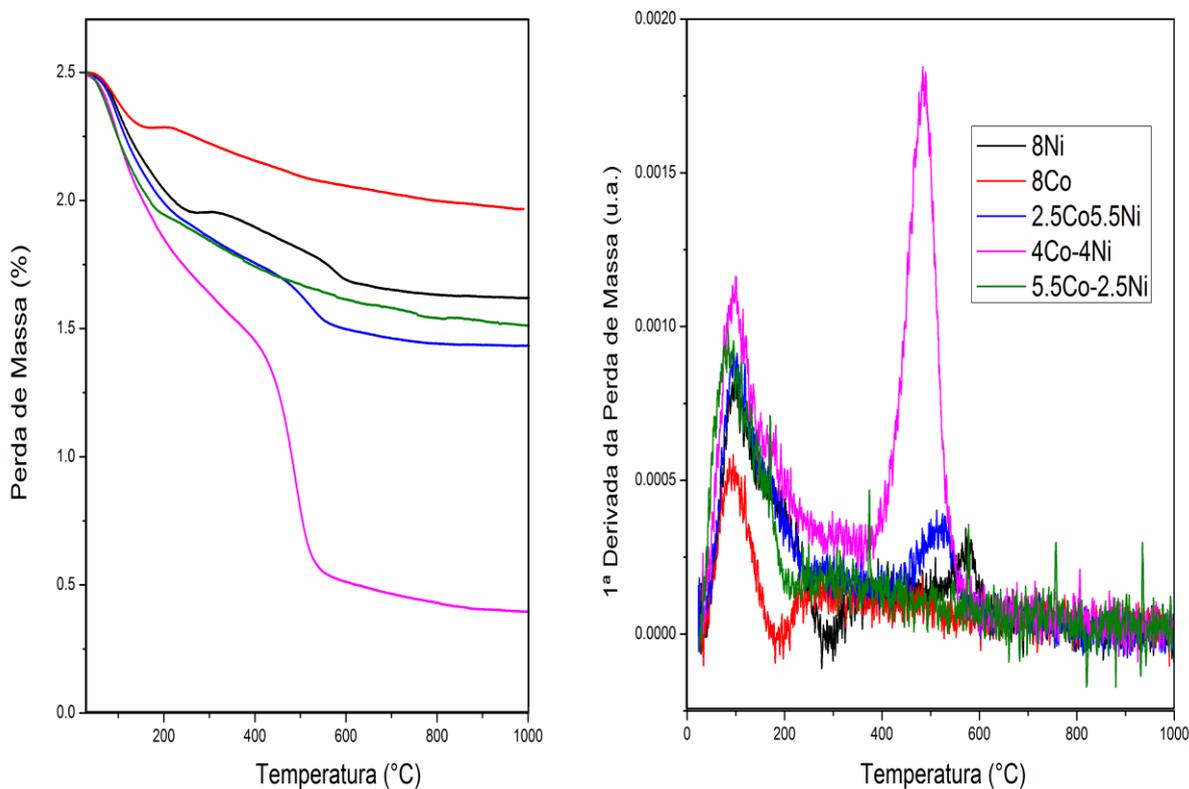


FIGURA 29: Análise Termogravimétrica e Derivada da Análise Termogravimétrica dos catalisadores 8Ni, 8Co, 2.5Co-5.5Ni, 4Co-4Ni, 5.5Co-2.5Ni após reação catalítica de estabilidade pelo período de seis horas

Dentre os catalisadores avaliados na análise termogravimétrica, os catalisadores com maior teor metálico de Co, 8Co e 5.5Co-2.5Ni, foram os que obtiveram menor perda de massa, ou seja, produziram menos carbono sobre a superfície durante a reação catalítica. Os catalisadores com maior teor metálico de Ni, 8Ni e 2.5Co-5.5Ni, tiveram maior perda de massa ao comparar com os com maior teor de Co, principalmente ao observar as temperaturas iniciais (0-200°C). No entanto, o catalisador com maior perda de massa identificada foi o catalisador bimetálico, 4Co-4Ni, obtendo perda de massa não só nas temperaturas iniciais (0-200°C), mas também em temperaturas maiores (400-600°C).

Conforme Braga (2012) e Andonova e colaboradores (2011), esperava-se que a adição de cobalto em catalisadores baseados em níquel diminuísse a formação de carbono na superfície, o que de fato ocorreu ao comparar os catalisadores bimetálicos 5.5Co-2.5Ni e o 2.5Co-5.5Ni. No entanto, isso não se aplicou ao 4Co-4Ni, que apresentou a maior

formação de carbono na superfície. Isso pode ter ocorrido devido a uma maior atividade desse catalisador nessa reação (ver Fig 28), acarretando naturalmente na formação de carbono na superfície.

No entanto, também deve ser ressaltado que a quantidade de carbono formado foi baixa, havendo pouca perda de massa para todos os catalisadores. Certamente, o fator que mais influenciou nesse resultado é a alta relação água/carbono (12 m/m) utilizada no teste de estabilidade, bem como nas reações catalíticas. A grande quantidade de água tende a oxidar o carbono formado na superfície, culminando na liberação de CO e CO₂.

5.8 Mecanismo Reacional

Através dos resultados de reações catalíticas, DTPs e XANES, foram feitas conclusões sobre o mecanismo reacional da RVB, culminando na Figura 30:

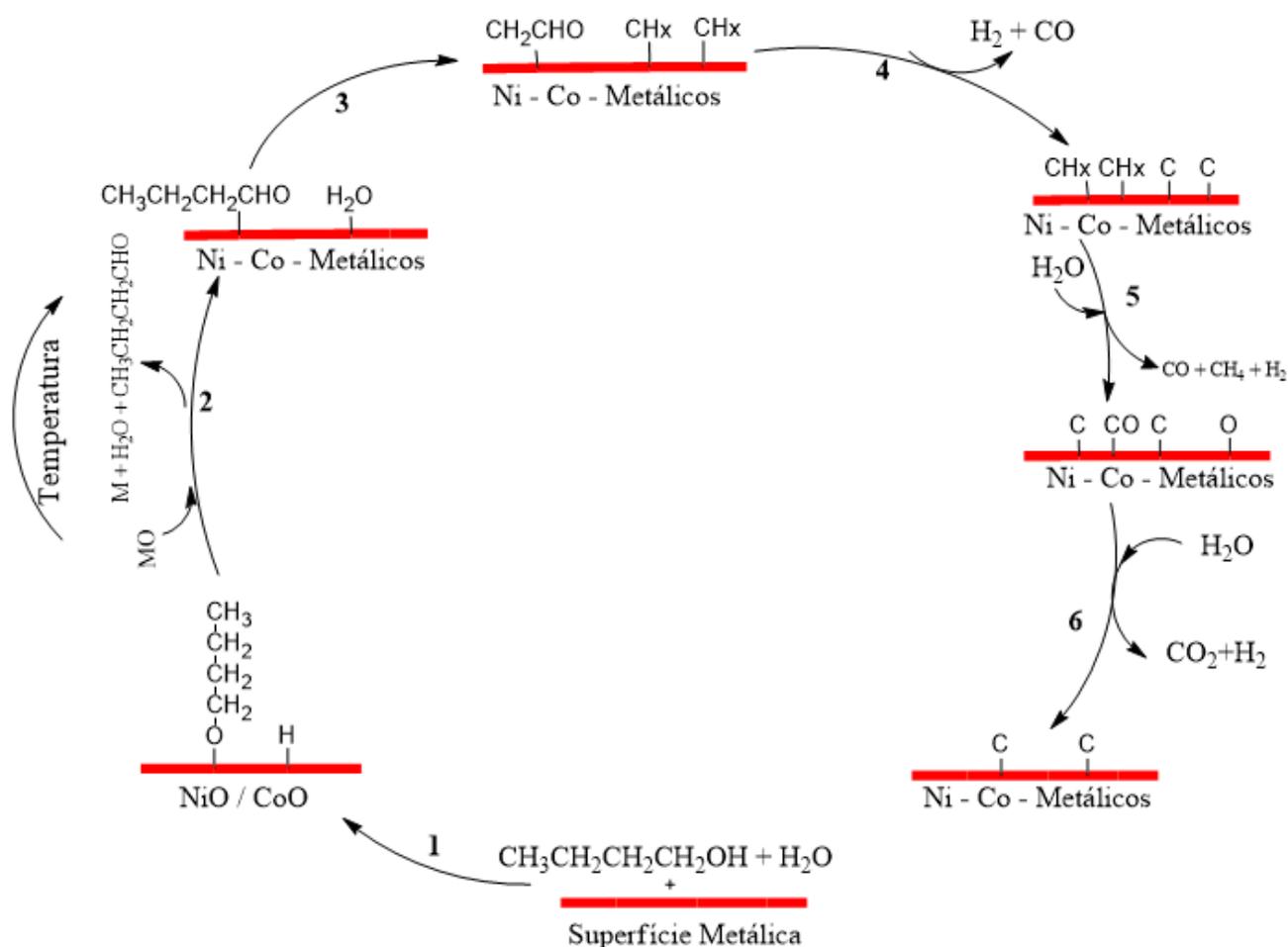


FIGURA 30: Rota reacional da RVB para os catalisadores baseados em Ni e Co.

O passo 1 é o mesmo para qualquer um dos catalisadores estudados, havendo a quebra do hidrogênio da hidroxila e a ligação à superfície metálica. O caminho principal indica uma desidrogenação oxidativa a partir dos passos 2 e 3, em que há redução do catalisador oxidado, culminando na liberação de água e butiraldeído. Entre os passos 3 e 4 pode-se notar que, com o aumento da temperatura e a superfície metálica reduzida, há maior quebra de ligações C-C, podendo haver formação de acetaldeído, etano e compostos CH_x . Seguindo o caminho do aumento de temperatura, nos passos 4 e 5 há liberação de produtos de decomposição do butiraldeído, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 . Entre os passos 4 e 5 há também oxidação de parte do carbono que havia sido formado na superfície, liberando CO . No passo 6 ocorre a reação de deslocamento gás-água shift, com a água sendo convertida, juntamente com CO , em H_2 e CO_2 . Ao final da reação deve haver um pouco de carbono acumulado na superfície do catalisador.

A Figura 31 apresenta o mecanismo reacional da RVB quando há atmosfera redutora, ou seja, presença de H_2 na alimentação da reação, para o catalisador metálico baseado em Ni. Nesse caso, entende-se que o catalisador está reduzido já em baixas temperaturas, devido a presença do H_2 . Os passos 2A e 3A levam à formação de butiraldeído, obtido através da desidrogenação. Do passo 4A para 5A e 6A nota-se que houve quebra de ligações C-C na superfície, liberando produtos com dois carbonos na cadeia carbônica. Em 5A há liberação do acetaldeído em 6A há a liberação de etileno. Com maior aumento de temperatura há decomposição dos produtos que ainda estão na superfície, liberando metano.

A Figura 32, por sua vez, apresenta o mecanismo reacional da RVB quando há atmosfera redutora, ou seja, presença de H_2 na alimentação da reação, para o catalisador metálico baseado em Co. Da mesma forma que para o Ni, entende-se que o catalisador está reduzido já em baixas temperaturas. Primeiro produto é também o butiraldeído, decorrente da desidrogenação observada nos passos 2B e 3B. A principal diferença com o catalisador de Ni é referente aos passos 4B e 5B, em que há a quebra da ligação C-O na superfície, formando butileno. Além disso, o Co apresenta pequena formação de intermediários com cadeia carbônica de dois carbonos, tendendo diretamente à decomposição das maiores cadeias carbônicas, liberando CH_4 em maiores temperaturas.

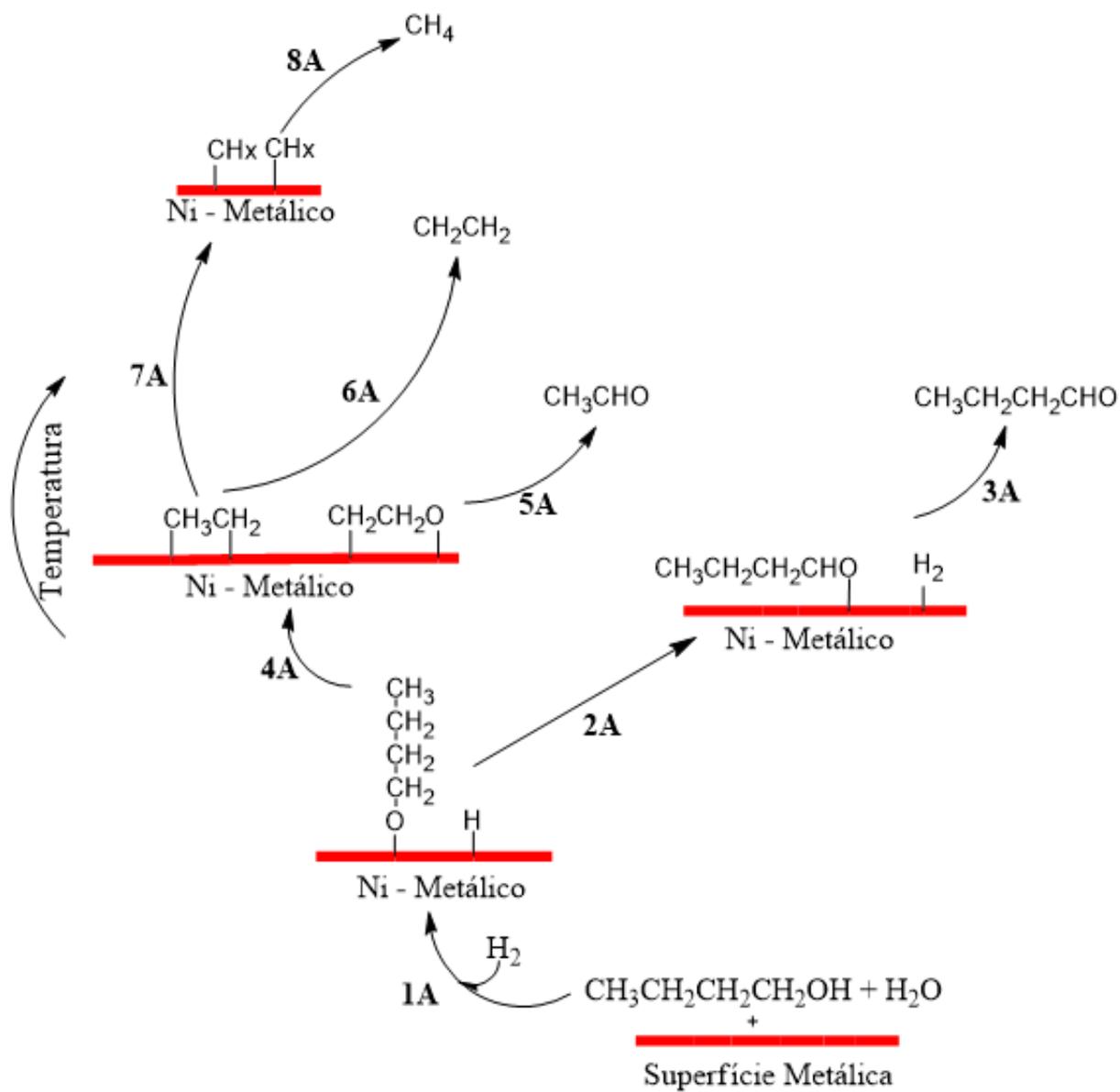


FIGURA 31: Rota reacional da RVB com atmosfera redutora (fluxo de H₂) para catalisador baseado em Ni.

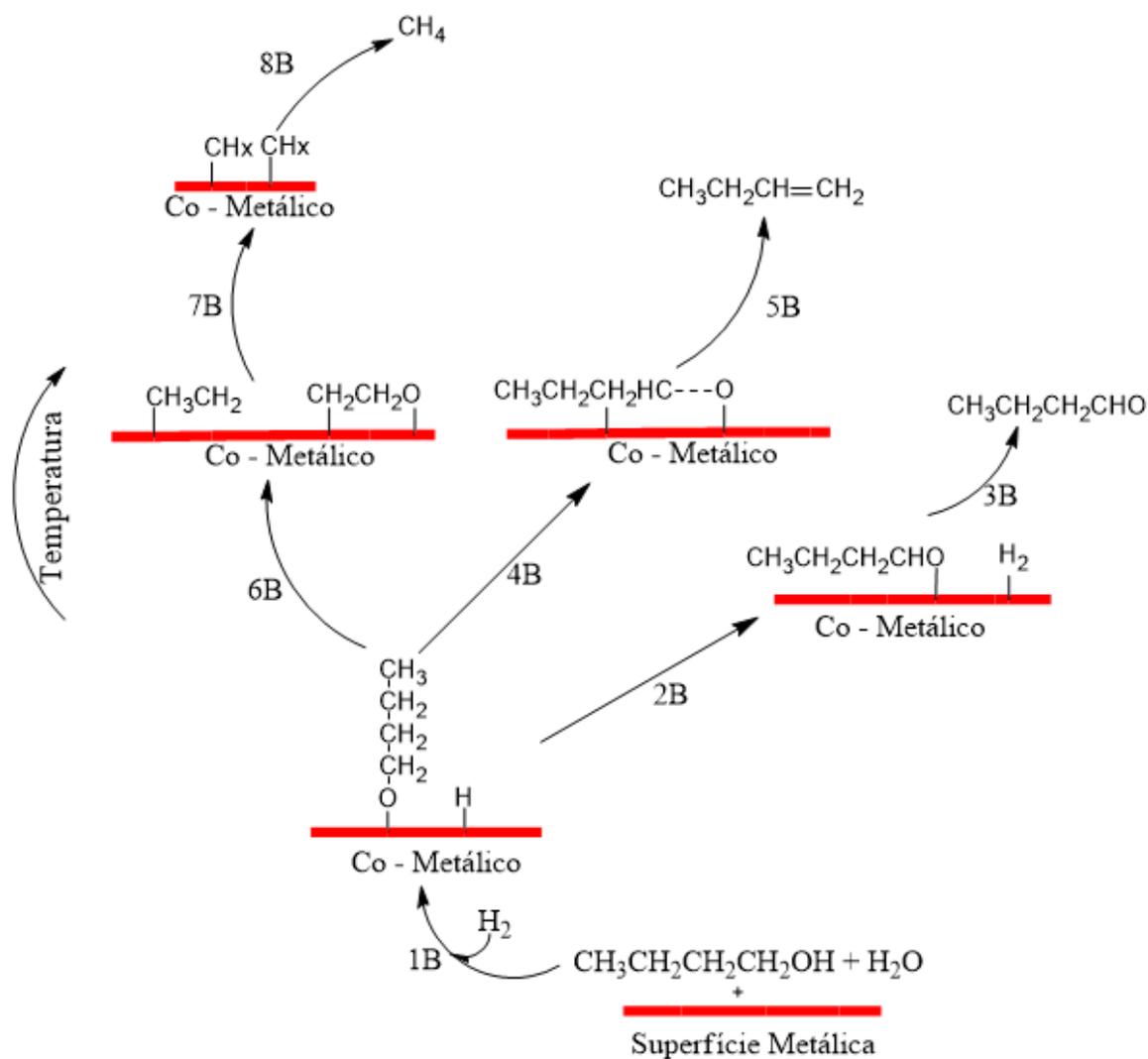


FIGURA 32: Rota reacional da RVB com atmosfera redutora (fluxo de H₂) para o catalisador baseado em Co.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos, pode-se concluir:

- Os catalisadores estudados, 8Co, 5.5Co-2.5Ni, 4Co-4Ni, 2.5Co-5.5Ni e 8Ni, possuíram altas seletividades para H₂ (70-75%), mostrando-se ativos para a RVB;
- O TPD indicou que a decomposição do butanol sobre a superfície do catalisador 8Ni acontece principalmente conforme a desidratação desse, culminando na formação de butileno. Isso ocorre devido a acidez que o óxido de níquel proporciona aos sítios do catalisador, favorecendo a desidratação. TPD também comprovou que o catalisador 8Co produz menor quantidade de intermediários na reação, tendendo diretamente à decomposição, com a formação de H₂, CO e CH₄, devido a característica do cobalto de se ligar mais fortemente ao substrato, ao comparar com o níquel;
- As reações catalíticas indicaram que o principal caminho reacional para a RVB passa pela desidrogenação oxidativa do butanol, em que ocorre a redução do óxido metálico, bem como a liberação de butiraldeído e água. O butiraldeído seria posteriormente decomposto em H₂, CO e CH₄;
- As reações catalíticas com atmosfera redutora indicaram que há quebra de ligação C-O para os catalisadores baseados em Co, formando butileno a partir do butanol;
- As análises de XANES ajudaram a confirmar os dados relacionados ao TPR, bem como melhorar a compreensão sobre os resultados do TPD e das reações catalíticas, a partir da combinação linear indicando o nível de oxidação dos catalisadores no decorrer da reação;
- A análise termogravimétrica revelou que houve pouca ou quase nenhuma formação de coque na superfície após a reação de estabilidade pelo período de seis horas. Provavelmente a alta relação de água/carbono na vazão de entrada tenha influenciado, oxidando os carbonos da superfície à CO ou CO₂;
- Apesar do pouco coque formado, identificou-se que a adição de cobalto em catalisadores baseados em níquel tende a diminuir a formação de coque na superfície do catalisador.

7. REFERÊNCIAS

ANDONOVA, S., ÁVILA-NETO, C., ARISHTIROVA, K., BUENO, J.M.C., DAMYANOVA, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, p. 346-360, 2011.

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

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 261-269, 2003.

BARELLI, L.; BIDINI, G.; GALLORINI, F.; DERVIL, S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. **Energy**, v. 33, p. 554-570, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A**, Provo, Estados Unidos, n. 212, p. 17-60, 2001.

BIMBELLA, F.; CHEN, D.; UIZ, J.; GARCIA, L.; ARAUZO, J. Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, Zaragoza, Espanha, v. 119-120, p. 1-12, 2012.

BIMBELLA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA L.; ARAUZO, J.; Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fixed bed: Acetol and n-butanol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 204-213, 2009.

BRAGA, A.H. Catalizadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma à vapor do etanol: propriedades de oxirredução na resistência à deposição de carbono. **Dissertação de Mestrado, UFSCar**, 2012.

BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of etanol for hydrogen production. *Chemical Papers*, v. 65 (3), p. 251–266, 2011.

CAI, W.; PISCINA, P.R.; HOMS, N. Hydrogen Production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts. **Bioresource Technology**, Barcelona, Espanha, v. 107, p. 482-486, 2012.

CAI, W.; PISCINA, P.R.; GABROWSKA, K.; HOMS, N. Hydrogen production from oxidative steam reforming of bio-butanol over CoIr-based catalysts: Effect of the support. **Bioresource Technology**, Barcelona, Espanha, v. 128, p. 467-471, 2013.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS TÉCNOLÓGICOS. **Hidrogênio energético no Brasil**. [S.l.]. 2010.

CHEMICOOOL. **Chemicool**, 2012. Disponível em: <<http://www.chemicool.com/elements/nickel.html>>. Acesso em: 04 Março 2015.

CHEN, L.; CHOONG, C.K.S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; WANG, Z.; LIN, J. Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Jurong Island, Cingapura, v. 37, p. 16321-16332, 2012.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. 1. ed. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COQ, B.; TICHIT, D.; RIBERT, S. Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile. **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 117-128, 2000.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 55-66, 2007.

CORDEIRO, F. Informa economics | FNP - Consultoria e informações sobre agronegócios. **Informa economics**, 17 Outubro 2011. Disponível em: <<http://informaecon-fnp.com/noticia/3885>>. Acesso em: 26 Fevereiro 2015.

ELEKEIROZ, 2008. **Manual Completo**. Disponível em: <<http://www.elekeiroz.com.br/PT/produtos/Documents/Manual%20Completo.pdf>>. Acesso em 10/11/2015.

EUROPEAN NICKEL INSTITUTE. **The Importance of Nickel Compounds Catalysts**. European Nickel Institute. Bruxelas, Bélgica, p. 5. 2007.

FAKEEHA A. H., KHAN W. U., AL-FATESH A. S., ABASAEED A. E., NAEEM M. A., Production of hydrogen and carbon nanofiber from methane over Ni/Co/Al catalysts. **International journal of hydrogen energy**, v.40, p. 1774-1781, 2015.

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(5), p. 2098-2106, 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - HYDROGEN CO-ORDINATION GROUP. **Hydrogen Production and Storage - R&D Priorities and Gaps**. Paris, França. 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – **Key World Energy STATISTICS**. Paris, França. 2014.

KALINCI, Y.; HEPBASLI, A.; DINCR, I. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, 26, p. 8799-8817, 2009.

LENNTECH. Lenntech, Water Treatment Solutions. **Lenntech, Water Treatment Solutions**. Disponível em: <<http://www.lenntech.com/periodic/elements/co.htm>>. Acesso em: 06 Março 2015.

LIBERATORI, J.W.C.; RIBEIRO, R.U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F.B.; BUENO, J.M.C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A**, V.327, P. 197-204, 2007.

LIGURAS, D.K.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, p. 345–54, 2003.

LIMA,S.M.; SILVA, A. M. da.; COSTA, L.O. da.; GRAHAM, U. M.; BURTRON, G. J.; DAVIS, 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/CeO₂ catalyst . **Journal of Catalysis**, V. 268, P. 268-181, 2009.

MEDRANO, L.A.; OLIVA, M.; RUIZ,J.; GARCIA, L.; ARAUJO, J. Catalytic steam reforming of butanol in a fluidized bed and comparison with other oxygenated compounds. **Fuel Processing Technology**, Zaragoza, Espanha, v. 124, p. 123-133, 2014.

MOULIJN, J.A., van DIEPEN, A.E.; KAPTEIN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A**, Delft, Holanda, v. 212, p. 3-16, 2001.

MIN,B.K.; SANTRA, A.K.; GOODMAN, D.W. Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study. **Catalysis Today**, Texas, v. 85, p. 113-124, 2003.

NAHAR, G. A.; MADHANI, S. S. Thermodynamics of hydrogen production by the steam reforming of butanol: Analysis of inorganic gases and light hydrocarbons. **International Journal of Hydrogen Energy**, Pune, v. 35, p. 98-109, Janeiro 2010.

NATALAENSE, J.C. Prospecção Tecnológica de Biobutanol no contexto Brasileiro de Biocombustíveis. **Tese (doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP)**, 2013.

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

OASMAA, A., MEIERS, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 73, p. 323-334, 2005.

PROFETI, L.P.R.; TICIANELLI, E.A.; ASSAF, E.M. Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: effect of addition of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 175(1), p. 482-489, 2008.

REMÓN, J.; MEDRANO, J.A.; BIMBELA, F.; GARCIA, L.; ARAUZO, J. Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Zaragoza, Espanha, v. 132-133, p. 433-444, 2013.

ROY, B; SULLIVAN. H.; LECLERC, C.A. Effect of variable conditions on steam reformin and aqueous phase reforming of n-butanol over Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Power Sources**, Rajhastan, India, v267, p 280-287, 2014

SANCHEZ-SANCHEZ, M.C.; YERGA, R.N.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E.; FIERRO, J.L. Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming reaction for Hydrogen Production on Pt, Ni, and PtNi Catalysts Supported on γ -Al₂O₃. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, p. 3873–3882, 2010.

SEHESTED, J. Four Challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, Lingby, Dinamarca, v. 111, p. 103-110, 2006.

SEHESTED, J.; GELTEN, J.A.P.; REMEDIKAKIS, I.N.; BENGARD, H.; NORSKOV, J.K. Sintering of nickel steam-reforming catalysts effects of temperature and steam and

hydrogen pressures. **Journal of Catalysis**, Lingby, Dinamarca, v. 223, p. 432-443, Janeiro 2004.

SHAH, Y.; SEN, D.J. Bioalcohol as green energy - A review. **International Journal of Current Scientific Research**, v. 1(2), p. 57-62, 2011.

SOUZA, Antonio C.C. e SILVEIRA, José.L. Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio. **Cobenge**, 2014. Disponível em <http://www.abenge.org.br/CobengeAnteriores/2004/artigos/01_363.pdf>. Acessado em 5/11/2015.

TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v.232, p. 268-275, 2005.

TIZZO, L.M. Avaliação de tecnologias para produção de biobutanol. **Monografia de graduação da Universidade Federal de Uberlândia**, 2014.

TRANE-RESTRUP, R; DAHL, S.; JENSEN, A.D. Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Lingby, Dinamarca, v. 38, p. 15105-15118, 2013.

VICENTE, J.; MONTERO, C.; ERENA, J.; AZKOITI, M.J.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G. Coke Deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen**, Bilbao, Espanha, v. 39, p. 12586-12596, 2014.

ZANCHET, D.; SANTOS, J.B.O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J.M.R.; BUENO, J.M.C. Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming. **American Chemical Society**, v. 5(6), p.3841-3863, 2015.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K., Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 300-310, 2007.