

**REFORMA A VAPOR DE ETANOL SOBRE CATALISADORES DE Pd SUPTADO EM DIFERENTES
ÓXIDOS Al_2O_3 , ZrO_2 e $Al_2O_3-5\%ZrO_2$**

Márcio Evaristo da Silva
Marivone Nunho Sousab
José Luz Silveiraa
mevaristo@feg.unesp.br
marivone@dequi.eel.usp.br
joseluz@feg.unesp.br

aDepartment of Energy, São Paulo State University (UNESP)
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333 - 12516-410, Guaratinguetá-SP - Brasil
bDepartment of Chemical Engineering, São Paulo University (EEL-USP)

Resumo: A demanda por energia limpa devido à necessidade de minimizar os impactos ambientais, associados à utilização de combustíveis fósseis como principal fonte de energia, impulsiona a busca de alternativas energéticas renováveis que atenuem os impactos e possibilitem o fornecimento de energia. A catálise é uma das principais rotas tecnológicas para a produção de combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis. Neste cenário, o desenvolvimento de novos catalisadores é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio através de reações catalíticas de reforma a vapor de etanol. Vários pesquisadores têm desenvolvido estudos sobre as propriedades de metais como Pd, Pt, Ni, Co, La, Ru em suportes conhecidos como a alumina e zircônia observando altas atividades e seletividades na produção de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor de etanol operando com razões molares etanol/água maiores do que 3 e temperatura na faixa de 773 - 923 K. Neste trabalho o objetivo de estudo é verificar a influência da adição de zircônia à alumina comparando os resultados obtidos na preparação, caracterização e testes catalíticos de bancada dos catalisadores de Pd suportado em óxidos de alumínio Al_2O_3 , de zircônio, ZrO_2 e misto, $Al_2O_3-5\%ZrO_2$. Os catalisadores com teor igual a 1%(m/m) Pd suportado foram preparados pelo método de impregnação seca a partir de soluções de cloreto de paládio. A caracterização dos catalisadores foi realizada através de espectrometria com plasma indutivamente acoplado (ICP), área superficial específica (BET), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e reação de desidrogenação do cicloexano. O catalisador de 1%Pd suportados em óxido misto apresentou maior atividade do que os catalisadores suportados em óxidos puros corroborando que tais óxidos mistos agregam ambas as propriedades dos óxidos puros possibilitando sistemas mais estáveis e ativos. Palavras Chaves: Hidrogênio, Catálise, Reforma a vapor, Etanol, Alumina, Zircônia, Óxidos mistos.

1. INTRODUÇÃO

As alternativas energéticas que substituam ou complementem as fontes utilizadas atualmente, tem sido um constante desafio para estudiosos e pesquisadores. Nos últimos anos o grande interesse no uso de compostos contendo hidrogênio para o armazenamento, transporte ou uso deste como combustível não poluente e de alto poder calorífico tem sido causado não apenas por seus benefícios ambientais de longo prazo, mas também por seu potencial de estimular inovações. O Hidrogênio é uma fonte de energia limpa (livre de carbono), que pode ser utilizada diretamente em sistemas a combustão interna ou convertidos em energia elétrica através de células a combustíveis (sistemas que apresentam maior eficiência comparada a outros sistemas de energia). Portanto, o desenvolvimento de células a combustível, assim como muitas outras tecnologias vantajosas, está diretamente ligado ao desenvolvimento de sistemas eficientes de processamento de combustíveis para a obtenção de hidrogênio [Silva, M. E. et al., (2007); Benito, M. et al., (2007); Soyak-Baltacioglu, F. et al., (2008)]. O hidrogênio pode ser produzido através de diferentes processos. Entretanto, para se conseguir a vantagem ambiental do hidrogênio é importante que a rota tecnológica de produção seja ambientalmente correta. A reforma a vapor de gás natural é o principal processo de produção de hidrogênio em escala industrial. Além do gás natural, outras matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são: metanol, gasolina e etanol. Entre as várias matérias-primas de origem fóssil ou renovável que podem ser reformadas destaca-se o etanol devido à sua origem renovável e, também, pela viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio [Silva, M. E. et al., (2007); Bi, J. L. et al., (2007); Deng, X. et al., (2008)]. Como o etanol possui um grande diferencial ambiental e tendo em vista que o Brasil apresenta uma grande infra-estrutura para sua produção e distribuição, então a produção de hidrogênio a partir do etanol se torna uma rota importante para o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio combustível, tornando-o um promissor insumo energético alternativo e renovável para o país. Nesse contexto, as reações catalíticas do processo de reforma a vapor do etanol se tornam uma das chaves tecnológicas que contribuem para a implementação de melhorias na infra-estrutura de produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis que visam o desenvolvimento de alternativas energética e sustentável [Silveira, J. L. et al., (2008)]. O desenvolvimento de novos catalisadores é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio através de reações catalíticas de reforma a vapor de etanol. Para maximizar a produção de hidrogênio é preciso preparar catalisadores e suportes apropriados. O desafio da reforma a vapor do bioetanol é a deposição de carbono no catalisador que pode causar a desativação. Contudo, a escolha de suportes adequados pode inibir o grau de deposição de carbono (um suporte ideal não deve apresentar quaisquer reações de desidratação para reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador) e a seleção das fases metálicas e do método de preparação também são importantes na determinação da estrutura eletrônica dos catalisadores. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono [Vizcaíno, A. J. et al., (2006); Meng, N. et al., (2007)]. As reações de reforma a vapor de etanol (RVE) tem sido investigada, recentemente, por vários pesquisadores utilizando metais como Pd, Pt, Ni, Co, La, Ru suportados em diferentes óxidos. Dentre os quais se encontram suportes conhecidos como alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2), que apresentaram altas atividades e seletividades na produção de hidrogênio através do processo de RVE. A natureza do suporte é, também, importante para a seletividade de H_2 produzido. Diferentes suportes podem apresentar uma larga faixa de acidez, por exemplo, desde uma baixa acidez para a sílica até a alta acidez para titânia e $\gamma-Al_2O_3$. Conforme mostra a ordem crescente relativa ao número de sítios ácidos dos seguintes suportes $SiO_2 << ZrO_2 < Al_2O_3 < TiO_2$ [Petre, A. L., et al., (2001); Bi, J.-L. et al., (2007); Deng, X. et al., (2008)].

A utilização do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ é uma promissora alternativa, pois combina as propriedades do óxido de zircônio (ZrO_2 , óxido que apresenta promissoras características para melhorar a performance catalítica, tais como, aumento da seletividade de H_2 e diminuição da seletividade para bio-produtos indesejáveis) com as do óxido de alumínio (Al_2O_3 óxido ácido com alta área superficial e baixo custo). Neste trabalho o objetivo de estudo foi verificar a influência da adição de zircônia à alumina comparando os resultados obtidos na preparação, caracterização e testes catalíticos de bancada dos catalisadores de Pd suportado em óxidos de alumínio Al_2O_3 , de zircônio, ZrO_2 e misto, Al_2O_3 -5% ZrO_2 .

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos suportes Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 -5% ZrO_2

O óxido de alumínio foi preparado a partir do processo de precipitação usando solução de cloreto de alumínio (AlCl_3 (0,5 mol/l) (Merck) e hidróxido de amônio (NH_4OH (6N)) (Merck) com agitação constante e $\text{pH}=10$. Após o envelhecimento por 16h a 293K, o gel foi lavado com água destilada a 333K até a completa remoção do cloro. Em seguida, o material foi secado em estufa a vácuo marca Heraeus Vacutherm por 16h na temperatura de 70°C. Após resfriamento, o material foi triturado e colocado em dessecador. As amostras foram calcinadas em mufla marca Quimis por 3h a 773K. O óxido de zircônio foi preparado a partir da calcinação do hidróxido de zircônio a 773K durante 2h em mufla marca Quimis. O hidróxido de zircônio foi obtido por precipitação gel, a 333K, de uma solução aquosa de oxicloreto de zircônio (ZrOCl_2) 0,2N com hidróxido de amônio (NH_4OH). O precipitado obtido foi envelhecido por 16 h a 298K, sendo então filtrado, lavado com água destilada a quente (333K) para remoção da amônia e cloro sobre o hidróxido de zircônio, seco em estufa a vácuo a 343K durante 16h e calcinado a 773K por 2h. O óxido misto foi obtido por co-precipitação a partir de soluções de oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 0,2N, cloreto de alumínio (AlCl_3) 0,5M e hidróxido de amônio (NH_4OH (6N)) (Merck), utilizando-se o método de precipitação gel com agitação constante a 333K. O gel precipitado foi envelhecido por 16 h a 343K e lavado com água destilada a 333K para eliminar todo o resíduo de cloreto presente no suporte. Em seguida, o precipitado foi secado em uma estufa a vácuo a 343K por 16h. Após um resfriamento até 298K o material obtido foi triturado e calcinado em uma mufla por 3h a 773K. O suporte Al_2O_3 - ZrO_2 foi preparado com carga de óxido de zircônio igual 5%(m/m).

2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores com paládio (Pd) suportado em alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e zircônia-alumina (Al_2O_3 -5% ZrO_2) foram preparados pelo método de impregnação seca (também chamado de impregnação incipiente) usando solução de cloreto de paládio PdCl_2 (Merck) como precursor, de modo a obter um teor de paládio igual a 1%(m/m). Após a impregnação, os catalisadores foram secados em estufa por 16 h à temperatura de 343K e calcinados em mufla marca Quimis por 3h a 773K para remoção de água e estabilização térmica.

2.3 Caracterização dos catalisadores

A área superficial dos suportes foi determinada por adsorção isotérmica de N_2 a -196°C, conforme o método B.E.T. A quimissorção de H_2 , foi medida em aparelho Micrometrics- ASAP 2010 C. Os gases empregados nos experimentos foram H_2 (White Martins, 99,999%), O_2 (White Martins, 99,999%), He (White Martins, 99,999%) e N_2 (White Martins, 99,999%). A quantidade de suporte usado em cada experimento variou de 0,12g a 0,19g, e as medidas de adsorção foram realizadas a temperatura ambiente. Os resultados da caracterização física dos suportes obtidos são apresentados na Tabela 1. A composição química dos catalisadores foi determinada através de um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP), marca ARL - modelo 3410. A Tabela 2 mostra os teores nominais e experimentais dos catalisadores de paládio bem como as porcentagens dos óxidos de Al_2O_3 e ZrO_2 .

Tabela 1. Propriedades texturais dos suportes utilizados

Amostras	S _{BET} (m ² /g)
Al ₂ O ₃	303
ZrO ₂	50
Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	320

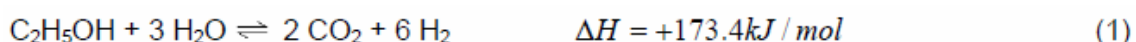
Tabela 2. Teores de paládio nas amostras de Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ e Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂ analisados por (ICP)

Catalisadores	(%) de Pd	% de Al ₂ O ₃	% de ZrO ₂
1% Pd/Al ₂ O ₃	0,94	99,06	-
1%Pd/ZrO ₂	0,97	-	99,03
1%Pd/Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	1,09	93,70	5,21

A difração de raios-X (DRX) foi realizada usando a técnica do pó, em um difratômetro da marca SEIFERT modelo ISSO-DEBYEFLEX 1001, com radiação CuK α com filtro de Ni. A tensão e a corrente utilizadas nos experimentos foram de 40KV e 30mA, respectivamente. Os ângulos 2 θ Bragg foram varridos entre 10 e 80 graus, com velocidade de varredura de 0,05°/passo e tempo de contagem de 3s por ponto. O perfil de redução dos catalisadores de Pd suportados em diferentes óxidos puros e mistos (Al₂O₃; ZrO₂; Al₂O₃-5%ZrO₂), foi estudado através do método de redução à temperatura programada (RTP). Aproximadamente 100 mg da amostra foram aquecidas utilizando uma mistura gasosa 10% H₂/N₂ e um fluxo 30 cm³ min⁻¹. Durante a RTP, a temperatura foi programada para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de - 100°C até 800°C. A desidrogenação do cicloexano foi utilizada como técnica auxiliar para a caracterização dos catalisadores, pois além de ser uma reação de interesse industrial, pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios metálicos e assim uma possibilitar uma comparação da dispersão do metal nos catalisadores de acordo com a atividade destes materiais.

2.4 Análise Termodinâmica da RVE

A análise termodinâmica química do processo de reforma a vapor de etanol (RVE), Eq. (1), para a obtenção de hidrogênio, não ocorre em uma única etapa e, está vinculado a um grupo de etapas elementares que envolvem intermediários orgânicos, nos quais muitas reações parciais podem ocorrer dependendo do catalisador e das condições de reação. [Vizcaíno, A. J. et al., (2006); Silva, M. E. et al., (2007)].



O mecanismo das principais reações inclui rotas de desidrogenação ou desidratação conforme mostra a Figura 1.

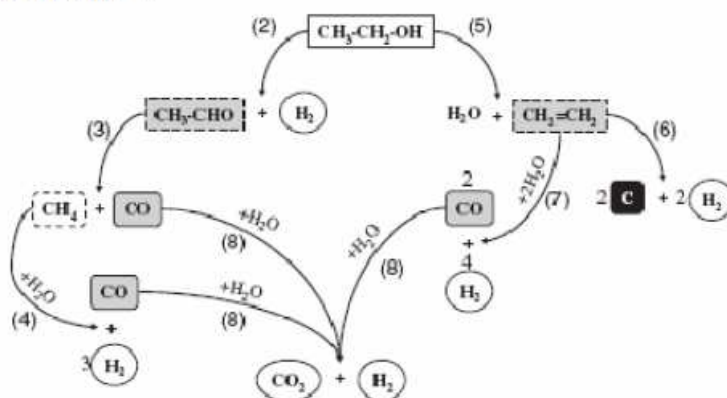
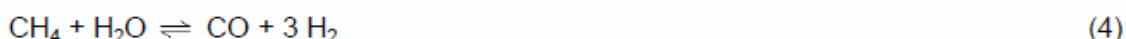


Figura 1 - Reações da reforma a vapor de etanol [Vizcaíno, A. J. et al., (2006)].

A reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário, Eq. (2), o qual pode favorecer descarbonização do metano e do monóxido de carbono Equação (3). O metano por sua vez pode produzir hidrogênio e monóxido de carbono Equação (4).



Por outro lado, as reações de desidratação produzem etileno como produto intermediário, Eq. (5), o que é facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa provocando a desativação do catalisador Eq. (6). Etileno, também, pode reagir com a água na reação de reforma a vapor produzindo hidrogênio e CO Equação (7).

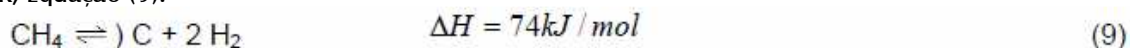


O monóxido de carbono gerado na etapa anterior pode ser subsequentemente transformado em CO₂ através da reação de troca água-gás, Eq. (8), que produz mais hidrogênio.

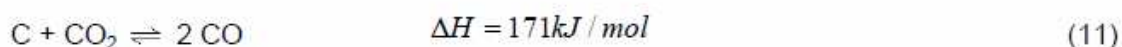
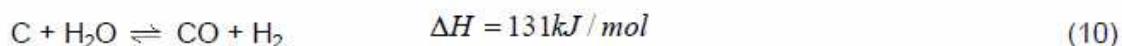


A equação (8) mostra a reação catalítica de troca água-gás que consiste na produção adicional de hidrogênio e na eliminação de parte do monóxido de carbono realizada através de um reator catalítico denominado de reator de troca "shift reactor". Isto é, o monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é realizada a temperaturas menores 523K e, devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de monóxido de carbono é incompleta, o que requer uma etapa adicional de remoção no caso de alimentação de uma célula a combustível do tipo PEM a qual requer mínimas quantidades de monóxido de carbono.

Portanto, além da seleção das fases metálicas, a escolha do suporte também é muito importante, principalmente, porque o suporte não deve apresentar quaisquer reações de desidratação para reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador conforme sugere o mecanismo da reação (5), Figura 1. Alberton, A. L. et al., (2007) apresentam várias técnicas para avaliar a formação do carbono e sua influência na reforma a vapor de etanol. E mostram uma análise termodinâmica da reação de formação de carbono feita a partir da minimização da energia livre de Gibbs como função da temperatura e de várias razões H₂O/EtOH, como mostra a Figura 2. Tais resultados estão de acordo com os observados por Vasudeva, K. et al. (1996) e Mas, V. et. Al. (2006), onde a formação de carbono mostrou ser desfavorecida em altas razões H₂O/EtOH. Este comportamento sugere que a reação endotérmica de decomposição do metano predomine na faixa de temperatura de 773 a 873 K, Equação (9).



A gaseificação do carbono e a reação de Boudouard pode ser também uma rota importante para a remoção ou deposição do carbono dependendo das condições empregadas, Equações (10) e (11).



Pode-se observar que, Fig. 2, para razões de H₂O/EtOH acima de 3, a deposição do carbono é praticamente zero acima de 600 K.

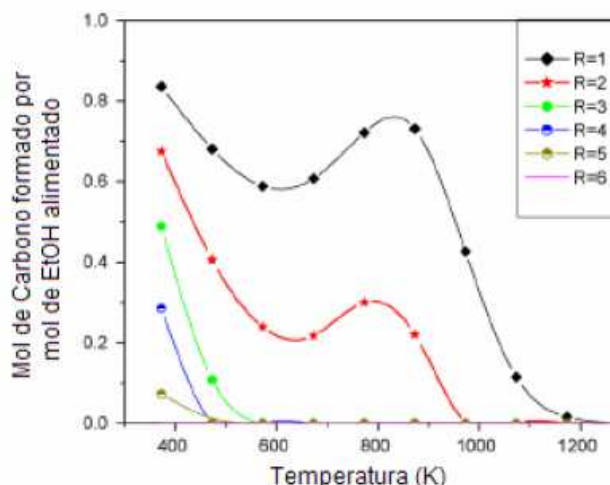


Figura 2 - Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias R = H₂O/EtOH em função da temperatura [Alberton, A. L. et al. (2007)].

vidro borossilicato, com diâmetro interno de 15 mm. O gás de síntese do reator foi analisado através de cromatografia gasosa. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos à secagem em estufa por 2h à temperatura de 120 °C. Após um resfriamento até a temperatura ambiente, em dessecador, realizou-se a pesagem das amostras dos catalisadores e introdução da amostra no microreator. Em seguida, foi realizada uma limpeza do sistema reacional através da passagem de um fluxo de N₂ de 100 cm³ /min à temperatura ambiente durante 10 min e, posterior, aquecimento do micro-reator até 400 °C (durante o qual foi realizado um ajuste do fluxo de N₂ de 100 cm³ /min para 50 cm³ /min a partir dos 100 °C). A ativação dos catalisadores foi realizada através de redução com passagem de fluxo de H₂, a 50 cm³ /min à temperatura de 400 °C durante 2 horas. Após a ativação e realização de uma limpeza no sistema reacional com a passagem de um fluxo de N₂ de 100 cm³ /min à 400 °C durante 30 min, o micro-reator foi fechado e iniciou-se a passagem de fluxo de N₂ pelo conjunto saturador-condensador a 20°C, por cerca de 15 minutos, mantendo-se o reator isolado para atingir a estabilização da composição da mistura de alimentação etanol/água, purgar o ar atmosférico presente no conjunto saturador-condensador e, além disso, possibilitar a análise da mistura reacional por cromatografia gasosa. A abertura da mistura reacional para o reator e seqüência de análises dos produtos da reação, foi regularmente espaçada de 6 minutos, num total de 1 hora de reação sob regime cinético.

Os produtos da reação foram separados e quantificados através dos seguintes equipamentos utilizados no sistema de reforma a vapor experimental: cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, com detector de ionização de chama; Colunas Porapak Q e Molecular; Integrador-processador (Varian modelo 4270) para análise dos produtos da reação; Controlador de vazão de gases Matheson, com quatro canais independentes; Banho termostático para controle de temperatura, fabricados pela Ophtherm, com o objetivo de manter constante a pressão parcial de reagente na mistura gasosa etanol/água; Forno elétrico tubular equipado com indicador/controlador de temperatura (marca Robert Schaum). A avaliação da atividade da RVE e seletividade (Si) das substâncias dependem da conversão de etanol (%C_{EtOH}), da distribuição dos produtos e da produção de hidrogênio (%H₂). A conversão de etanol (%C_{EtOH}), produção de hidrogênio (%H₂) e seletividade de hidrogênio (H₂ S) foram calculadas de acordo com as Eqs. (12), (13) e (14) conforme mostra outros estudos [Benito, M. et al., (2007); Bi, J. L. et al., (2007); Deng, X. et al., (2008); Hernández, R. P. et al (2008)]

$$\%C_{EtOH} = \frac{(A_{EtOH(in)}) - (A_{EtOH(out)})}{A_{EtOH(in)}} \times 100 \quad (12)$$

$$\%H_2 = \frac{A_{H_2(out)}}{A_{Total}} \times 100 \quad (13)$$

$$S_{H_2} = \frac{A_{H_2}}{\sum A_{Produtos}} \times 100 \quad (14)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise da caracterização

A Tabela 1 apresenta as áreas superficiais, SBET (m²/g), dos suportes preparados (Al₂O₃, ZrO₂ e Al₂O₃-5%ZrO₂), os resultados mostram que o método sol-gel levou a obtenção de óxidos mistos com área superficial específica próxima a 300m²/g, o que favoreceu preparação de catalisadores com altas dispersões metálicas. A impregnação seca dos suportes promoveu materiais com teor real muito próximo ao teor nominal e ainda com dispersões de paládio na faixa de 86%, Tabela 2.

3.1.1 Difração de raios-X (DRX) Os resultados das análises das amostras Pd/ZrO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂ por difratometria de raios X são mostrados na Figura 3.

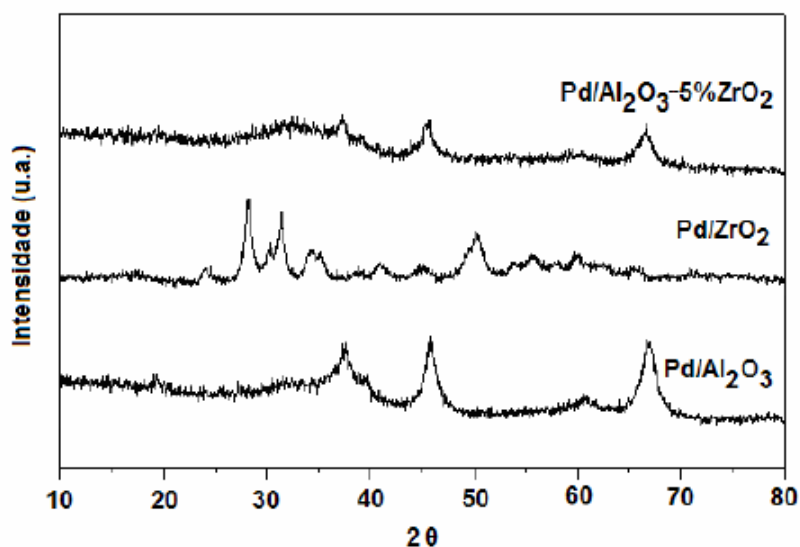


Figura 3 - Difratograma dos catalisadores de Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂, Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂.

Na amostra de 1%Pd/ZrO₂ o aparecimento de picos estreitos, entre 29,8 e 34,0°, de alta intensidade e bem definidos, indicam que a fase monoclinica da ZrO₂ encontra-se com alto grau de cristalização. Já nos óxidos mistos, os picos observados em 37,6, 45,9 e 67,0° foram identificados como sendo pertencentes a γ -Al₂O₃. A presença de picos largos e de baixa intensidade indica a baixa cristalinidade dos óxidos mistos. Os resultados de DRX, sem o aparecimento de picos de zircônia, sugerem a hipótese de a zircônia ter migrado para os canais internos da alumina o que leva a proposição de que a zircônia pode estar na forma amorfa misturada à alumina.

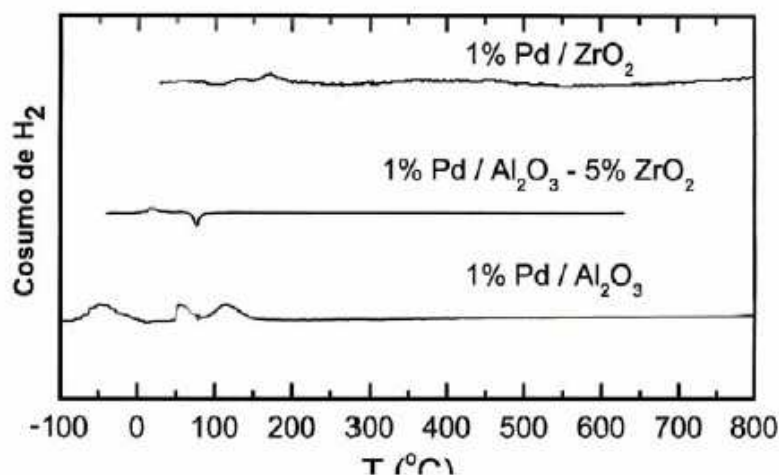


Figura 4 - Perfis de TPR dos catalisadores Pd/ZrO₂, Pd/Al₂O₃ e Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂

Os perfis de redução dos catalisadores 1%Pd/ZrO₂ e 1%Pd/Al₂O₃ devem ser tomados como medidas de referência. No catalisador 1%Pd/Al₂O₃, o aparecimento de um pico positivo a 100°C é atribuído ao consumo de hidrogênio referente a redução do PdO. Já o pico negativo no catalisador 1%Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂ refere-se à decomposição de hidreto formado na rede atômica do paládio.

3.1.3 Desidrogenação do Cicloexano

A Tabela 3 abaixo apresenta os resultados da reação de desidrogenação do cicloexano, em fase gasosa. Os parâmetros analisados foram a velocidade específica inicial (V₀) calculada a partir do número de átomos de Pd superficiais por grama de catalisador.

Tabela 3 - Resultados dos testes catalíticos na reação do cicloexano, a 300°C.

Catalisador	% Conversão	V ₀ . 10 ¹⁹ (mol C ₆ H ₆ /s.g _{cat})
1%Pd/ZrO ₂	4,8	3,9
1%Pd/Al ₂ O ₃	7,9	6,6
1%Pd/Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	13,8	11,7

Considerando os resultados de conversão (para valores de massa iguais a 0,01g) observa-se que a atividade do catalisador 1%Pd/ZrO₂ foi igual a 60% da atividade do catalisador 1%Pd/Al₂O₃ e que a adição de teores de ZrO₂ ao suporte promoveu materiais mais ativos. Portanto, a técnica de desidrogenação do cicloexano mostrou ser de grande utilidade no dimensionamento da dispersão metálica. A conversão máxima de desidrogenação foi obtida quando a porcentagem de zircônia no óxido misto foi de 5%, ou seja, o catalisador mais disperso foi o de 1%Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂. Como a associação dos óxidos mistos alumina-zircônia com teor de 5% de ZrO₂ promoveu um catalisador mais ativo na desidrogenação do cicloexano, então isso sugere que o catalisador mais ativo na reação de reforma a vapor do etanol seja aquele que continha as partículas de PdO mais dispersas.

3.2 Atividade catalítica na reforma a vapor do etanol

3.2.1 Efeito dos suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$

Os resultados obtidos nos testes catalíticos mostram uma alta conversão de etanol e seletividade para H_2 . A Figura 5 mostra a evolução da conversão do etanol obtida através dos catalisadores de 1% Pd suportados em diferentes óxidos.

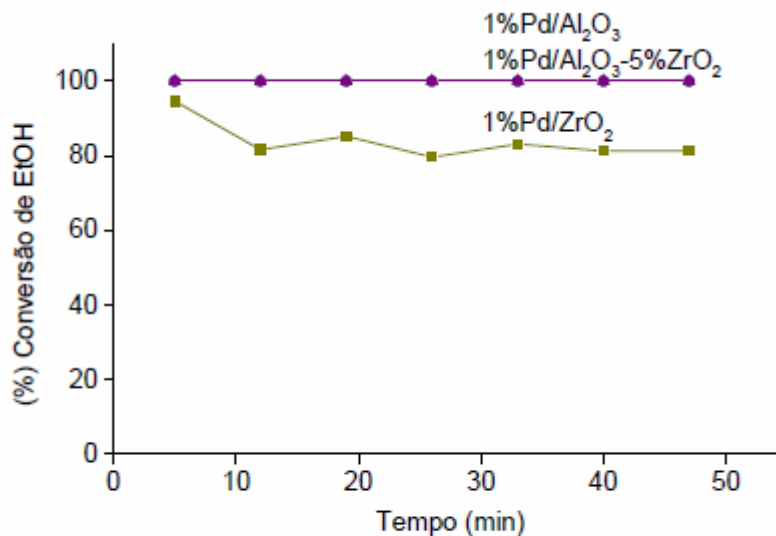


Figura 5 – Efeito do suporte na Conversão de etanol a 623 K.

Além disso, foi verificado que o sistema catalítico 1%Pd/ ZrO_2 apresentou menor conversão de etanol quando comparado aos outros catalisadores 1%Pd/ Al_2O_3 e 1%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$. As Figura 6 e Figura 7 mostram a performance catalítica dos sistemas catalíticos preparados e testados, observa-se que o catalisador que apresentou a maior % H_2 , foi o 1%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5\%ZrO}_2$.

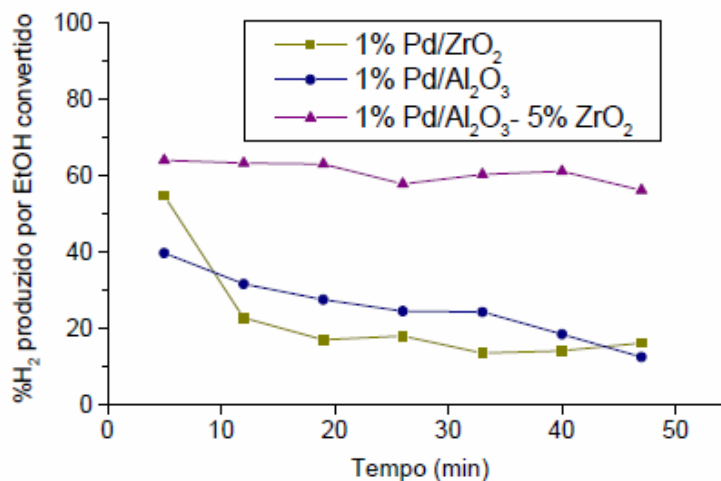


Figura 6 – Performance catalítica, na RVE a 623 K, dos catalisadores de 1% Pd suportados em diferentes óxidos.

Corroborando os resultados obtidos na caracterização, ou seja, o catalisador mais disperso e com maior atividade na desidrogenação do cicloexano foi o que apresentou o melhor desempenho na conversão de etanol, produção de hidrogênio e seletividade em H₂.

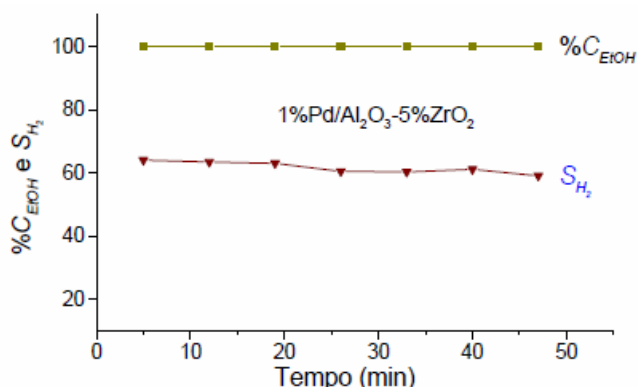


Figura 7 - Teste de estabilidade, 1%Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂, na reforma a vapor de etanol a 673 K.

Portanto, foi observado que a adição de zircônia à alumina, promoveu a associação de algumas características promissoras de ambos os óxidos de tal forma que o sistema catalítico com teor de 5% de ZrO₂ promoveu um catalisador mais ativo na reação de reforma a vapor de etanol.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a escolha de suportes adequados, a seleção das fases metálicas e do método de preparação são importantes para o desenvolvimento de novos catalisadores ativos para a reforma a vapor de etanol. O método de preparação, sol-gel, adotado propiciou a obtenção de óxidos mistos com área superficial específica próxima a 300m²/g, o que favoreceu a preparação de catalisadores com altas dispersões metálicas. Além disso, a impregnação seca dos suportes promoveu materiais com teor real muito próximo ao teor nominal. As análises de DRX sugerem a hipótese de a zircônia ter migrado para os canais internos da alumina o que leva a proposição de que a zircônia pode estar na forma amorfa misturada à alumina. A técnica de desidrogenação do cicloexano mostrou ser de grande utilidade no dimensionamento da dispersão metálica. Os sistemas catalíticos 1%Pd/Al₂O₃-5%ZrO₂, 1%Pd/Al₂O₃, favorecem a conversão de etanol. A presença do óxido de zircônio no suporte aumenta a % H₂ e S_{H₂} comparado ao catalisador 1%Pd/Al₂O₃ e, conseqüentemente, provendo um sistema catalítico mais ativo na reforma a vapor de etanol. A variação dos parâmetros estudados e os resultados obtidos corroboram a importância de desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos como um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa formação de subprodutos na reforma a vapor de etanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Alberton, A. L.; Souza, M. M. V. M.; Schmal, M., 2007. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*. vol. 123, pp. 257- 264.
- Benito, M.; Padilla, R.; Rodríguez, L.; Sanz, J. L.; Daza, L., 2007. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. *Journal of Power Sources*. v. 169, p. 167-176.
- Bi, J.-L.; Hong, Y.-Y.; Lee, C.-C.; Yeh, C.-T.; Wang, C.-B. 2007. Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. vol. 129, pp. 322-329.

- Deng, X.; Sun, J.; Yu, S.; Xi, J.; Zhu, W.; Qui, X.; 2008. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1008-1013.
- Hernández, P. R.; Galicia, G. M.; Anaya, M. D.; Palacios, J.; Chavez, C. A.; Alatorre, A.; 2008. Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 4569-4576.
- Meng, N.; Leng, D. Y. C.; Leung, M. K., 2007. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3238-3247.
- Silva, M. E.; Silveira, J. L.; Souza, A. C. C.; 2007. Análise experimental da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. In: VII Congreso Latinoamericano Generación y Transporte de Energía Eléctrica. Proceedings of the VII Congreso Latinoamericano Generación y Transporte de Energía Eléctrica" CLAGTEE 2007, Valparaíso, Chile, 7p.
- Silveira, J. L.; Silva, M. E.; Souza, A. C. C., 2008. Thermodynamic analysis of direct steam reforming of ethanol in molten carbonate fuel cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, ASME. vol. 5, n. 2, 144 p.
- Soyal-Baltacioglu, F.; Aksoylu, A. E.; Onsan, Z. I.; 2008. Steam reforming of etanol over Pt-Ni catalysts. *Catalysis Today*. Available online, 4p.
- Petre, A. L.; Auroux, A.; Gélin, P.; Calararu, M.; Ionescu, N. I., 2001. Acid-base properties of supported gallium oxide catalysts. *Thermochimica Acta*, vol. 379, p. 177-185.
- Vizcaíno, A. J.; Carrero, A; Calles, J. A; 2006. Hydrogen production ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1450-1461.