

**Produção de hidrogênio a partir do acetol em
catalisadores de níquel suportados**

ANA PAULA MAURO GONÇALVES BARANDAS

Orientador: Fabio Barboza Passos

Co-orientador: Fabio Bellot Noronha

Niterói, RJ - Brasil

2009

Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados

ANA PAULA MAURO GONÇALVES BARANDAS

Tese submetida ao corpo docente do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de **DOUTOR EM QUÍMICA**.

Niterói, RJ - Brasil

2009

B 225 Barandas, Ana Paula Mauro Gonçalves

Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados. Ana Paula Mauro Gonçalves Barandas. - Niterói : [s.n.], 2009.
212f

Tese - (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal Fluminense, 2009.

1. Catálise. 2. Hidrogênio – Produção. 3. Infravermelho. 4. Biomassa. I. Título.

CDD. : 541.395

ANA PAULA MAURO GONÇALVES BARANDAS**Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados**

Tese submetida ao corpo docente do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal Fluminense (UFF), como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química.

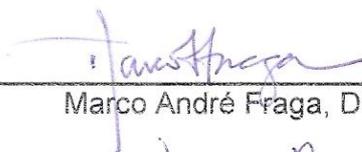
Aprovada por:



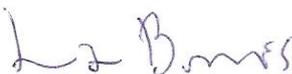
Prof. Fabio Barboza Passos, D. Sc. (Presidente/Orientador) – TEQ / UFF



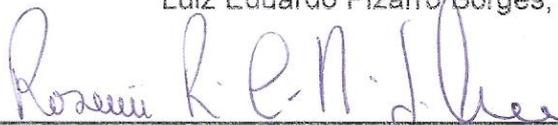
Prof. Fabio Bellot Noronha, D. Sc. (Co-orientador) – DCAP / INT



Marco André Fraga, D. Sc. - DCAP / INT



Luiz Eduardo Pizarro Borges, D. Sc. - IME



Rosenir Rita de Cássia Moreira da Silva, D. Sc. - TEQ / UFF



Carlos Eduardo Martins Carvalho, D. Sc. - IQ/UFF

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Fabio Barboza Passos da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense e co-orientação do Dr. Fabio Bellot Noronha do Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

Dedico esta Tese a minha mãe, ao meu pai e ao meu irmão The. Por eles dou a minha vida e sem eles não seria ninguém.

MENSAGEM 1

“- O que quer dizer cativar?

- É uma coisa muito esquisita, significa “criar laços...”. Eu não tenho necessidade de ti e tu não tens necessidade de mim. Mas se tu me cativas, nós teremos necessidade um do outro. Serás único para mim no mundo e eu serei para ti única no mundo. Vês, lá longe, os campos de trigo? O trigo pra mim é inútil. Os campos de trigo pra mim não lembram coisa alguma. Mas tu tens cabelo de ouro. Então será maravilhoso quando me tiveres cativado. O trigo, que é dourado, fará lembrar-me de ti. Mas se tu me cativas minha vida será como que cheia de sol. Por favor, cativa-me!

- Tenho amigos a descobrir!

- A gente só conhece bem as coisas que cativou. Os homens não têm mais tempo de conhecer coisa alguma. Compram tudo prontinho nas lojas. Mas como não existem lojas de amigos, os homens não têm mais amigos. Se tu queres um amigo, cativa-me!

- Que é preciso fazer?

- É preciso ser paciente... ... Se tu vens, por exemplo, às quatro da tarde, desde às três eu começarei a ser feliz. Quanto mais a hora for chegando, mais eu me sentirei feliz. Às quatro horas, então, estarei inquieta e agitada: descobrirei o preço da felicidade!

Mas quando chegou a hora da partida:

- Ah! Eu vou chorar.

- A culpa é tua, eu não queria te fazer mal, mas tu quiseste que eu te cativasse...

- Quis.

- Mas tu vais chorar?

- Vou.

- Então, não saís lucrando nada!

- Eu lucro por causa da cor do trigo.

- É, eu tenho uma rosa e fiz dela um amigo. Ela agora é única no mundo. Adeus!

- Eis o meu segredo. É muito simples: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível para os olhos. Os homens esqueceram essa verdade. Mas tu não deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas.”

O Pequeno Príncipe
Antoine de Saint-Exupéry, 1900-1944

MENSAGEM 2

Você não sabe o quanto eu caminhei
Prá chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu nem cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei, ei , ei

A vida ensina e o tempo traz o tom
Prá nascer uma canção
Com a fé do dia-a-dia encontro a solução
Encontro a solução...

Quando bate a saudade eu vou pro mar
Fecho os meus olhos e sinto você chegar
Você, chegar...

Quero acordar de manhã do teu lado
E aturar qualquer babado
Vou ficar apaixonado
No teu seio aconchegado
Ver você dormindo e sorrindo
É tudo que eu quero prá mim
Tudo que eu quero prá mim...

A Estrada

Cidade Negra

Composição: Toni Garrido / Lazão / Da Gama / Bino

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

Aos meus pais e irmão, Paulo, Gracinha e The, que foram dedicados, pacientes, carinhosos e compreensivos, que sempre estiveram ao meu lado, desde o início da minha vida, caminhando comigo, lado a lado e principalmente durante a minha longa e trabalhosa vida acadêmica. Pelo amor que sempre me deram e por toda atenção. Eles me ajudaram a crescer. Amo vocês!

À minha avó Chiquita e minha avó e avôs Aurinha, Antônio e Ricardo (*in memoriam*), que me deram apoio, que me incentivaram e sempre rezaram e oraram para o sucesso deste projeto, acreditando e confiando no meu potencial. Por todo o carinho e pela saudade dos ausentes. Amo vocês!

Ao meu orientador e professor, Fabio Barboza Passos, por seu companheirismo e orientação, por sua dedicação, sempre procurando ensinar e me ajudando a crescer. Pela nossa convivência e pelos momentos tão agradáveis, minha eterna gratidão. Obrigada!!!

Ao meu co-orientador e amigo, Fabio Bellot Noronha, por ter acreditado em mim e ter me feito crescer e ajudado a galgar esses degraus. Primeiro por ter me aceitado como bolsista no INT (onde tudo começou) e depois por ter me convidado a fazer doutorado. Por seu companheirismo, por sua dedicação, por sua inteligência, sempre procurando ensinar e me ajudando a crescer. Pela nossa convivência e por tanto tempo de trabalho, minha eterna gratidão. Ah, e por sua beleza, afinal ele é o George Clooney. Obrigada!!!

Um agradecimento mais que especial para todos aqueles que me ajudaram muito, não só na parte experimental da tese como também na intelectual: Lis, Katita, Flor, Ana Carla e Hugueto. Obrigada! Sem vocês o processo teria sido completamente impossível!

À grande pessoa, companheira fiel e amiga para todas as horas, Sandra Jorge. Com ela eu aprendi o que é o significado da palavra solidariedade e companheirismo. Foi muito importante a sua presença durante todo esse tempo e será por muito tempo importante. Que possamos ser felizes apesar das dificuldades. Obrigada por você existir. Te adoro!

Às minhas futuras filhas: Ane Sophie e Ana Samira que em breve (não tão breve assim) chegarão pra alegrar as nossas vidas! Projeto verão 2010.

Ao meu amigo Alexandre Gonzaga dos Santos, agora morando no Rio de Janeiro, me deu muitas dicas no início desse trabalho. Com sua sempre paciência, companheirismo e amizade. Por tudo que passamos até agora e por tudo que ainda vamos viver. Minha eterna amizade.

À amiga Andressão (que futuramente será Andressinha) que me ajudou muito, sempre!!!!!! Foi realmente companheira e amiga. Me deu colo quando precisei e foi fiel em todos os momentos. Nos momentos de saúde e doença, de alegrias e tristezas... Minha irmã.... Agradeço pela ajuda e dedico minha eterna amizade. Valeu Andressão!!!

À minha amiga Viviane Viana Lopes, que sempre foi amiga, que ficou perto e longe, perto e longe... Sempre estaremos, mesmo longe, perto uma da outra, minha irmã e muiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiito mais velha que eu. Minha eterna amizade!

À minha amiga Mona de Andrade Abdel-Rehim, e seu filhote Gabriel que, apesar de não ter conseguido dar tanta atenção, sempre nos comunicávamos. Me ajudou tentando colocar a minha unidade do INT pra funcionar. Obrigada por sua amizade, obrigada Monão!

Ao meu grande amigo Glauco Bauerfeldt. Que por tantas vezes me orientou! E me desorientou também! E traga mais cerveja!!!!!!!!!!!!!! Eh eh eh eh! Você sabe que está nos nossos corações, não é mesmo? Te Adoro!

Aos amigos do mestrado, Rosilda, Munyck, Lucilene, Abdoral e Luis, com eles aprendi muitíssimo. Companheiros e amigos até hoje.

Aos novos amigos do INT, não tão novos assim mas, mais velhos que os amigos do ReCat. Primeiramente os ex-INT: Conceição, Angelinha, Magali, Rogerio, Sobrinho, Helena, Didi, Juanito, Karine, Rafael, Renato e Sania. Aos INT permanentes: Marco Fraga, Lucia Appel e Gaspar. Aos bolsistas INT: Adriana (Flor), Katita, Lidia, André Leopoldo, Andrea e ZimaRRo (atual AMBEVete). Aos amigos do INT: Marquinhos, Thays, Fernanda, Pri, Renata, Debora e Suzette.

Aos novos amigos do ReCat: Ana Carla, Hugueto, Thiago, Mônica, Danielle, Vanessa (agora também do INT), Gabriel, Raquel, Arthur e Luis. Ao Cristian que passou um tempo comigo no IV. E aos novos ReCatianos: Joyce, Andrea, Pablito e Lisiane.

Aos amigos que estiveram sempre ao meu lado, aos que nem sempre puderam estar ao meu lado e aos que nunca puderam estar presentes, mas que ajudaram em pensamento. A eles a minha eterna gratidão. Carla Gama Marques, André Sampaio, Luciano Paiva, Luciano Braga, Letícia, Samuca, Luciana Carvalho, Simone Nascimento, Viviane Pinto, entre outros. Vocês estarão sempre guardados no meu coração.

Aos mais novos e recentes companheiros de farra e copo: Estrellita, Dani, Samira e Ligia. Aos mais novos companheiros de CBCAT e futuros acontecimentos: Flavia C&M e Andrea C&M.

Às amigas mais recentes que eu tanto adoro: Célia Márcia, Angelina, Iracema, Stela, Claudinha, Fatima, Rita, Josi, Leo e Kelen. Tenho me divertido muito com vocês. Espero que essa amizade cresça e floresça.

Ao Edmilson, Solange, Marcelo, Luiza, Mirian Leite, Linda, Simone e Jeff, amigos agregados que eu tanto adoro!

Ao meu primo Marcus, que por muito tempo não tivemos contato mas que agora estamos tirando os atrasos. Adoro você, viu primo?

À tia Ana Lúcia e tio Tom que agora perto, sempre pensam em mim e mandam sempre pensamentos positivos. Por todas as orações da tia Ana. Obrigada. Continue orando.

Àqueles que participaram deste projeto, direta e indiretamente. Para os que não participaram do projeto, mas somente da minha vida afetiva. Aos que fizeram críticas, tanto positivas quanto negativas, e que me fizeram crescer.

A todos os colegas de curso e principalmente aos amigos do Departamento de Química Orgânica, pela amizade e agradável convivência durante o decorrer do curso.

À minha família, pelo amor, confiança e apoio, tão presentes e importantes, mesmo na distância. Aos meus primos, Marcinho (que depois de muitas brigas se tornou muito importante, muito mais que um primo, um irmão) e Guilherme (grande amigo de novas jornadas), Gugu e Giovana, à minha afilhada Milena e ao Pedrinho e aos tios Beto e Angela, tio Domingos, tio Alfredo e tio Luis Antônio.

À minha mais nova família de um lado: Jo, Stelamaris, Milkshake, Poliana e Adriano. E a minha mais nova família de outro lado: Camilinha (cunhadinha) e sua família!

Às amigas Janaína de Freitas, grande amiga, uma pessoa que eu estimo muito. Íntegra e sensata, culta e simples. Obrigada Jana. A você, a Tarci e a teus pais! Dina, não me esquecerei de você nunca!

Ao INT, Priscila e Renata por suas ajudas com os resultados de DRS, DRX e ASAP. E pelas boas risadas no salão azul.

À Katita, Lis e Flor pela ajuda muitíssimo preciosa no TPSR! Sem vocês não sei o que teria sido de mim!

Ao Hugo e Ana Carla pela ajuda também tão preciosa no ReCat. Sem vocês eu também não seria ninguém e com vocês eu entendi e aprendi o valor do trabalho em grupo.

À Universidade Federal Fluminense, especialmente ao Departamento de Química Orgânica, pela oportunidade de realização do curso.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

A todos os professores do Departamento de Química Orgânica, pelos conhecimentos transmitidos e pela atenção dada em todos os momentos.

A todos os funcionários do Departamento de Química Orgânica.

Aos membros da Banca Examinadora, Fabio Bellot Noronha, Marco André Fraga, Luiz Eduardo Pizarro Borges, Rosenir Rita de Cássia Moreira da Silva e Carlos Eduardo Martins Carvalho pelas críticas e sugestões apresentadas para o melhoramento deste trabalho. Aos suplentes: Katia Zaccur Leal e Cristiane Assumpção Henriques.

RESUMO

BARANDAS. Ana Paula Mauro Gonçalves. Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Barboza Passos e Dr. Fabio Bellot Noronha. Niterói: UFF/IQ, 2009. Tese.

Foi estudado o mecanismo da reação de reforma oxidativa do acetol (molécula representativa do bió-oleo) para a produção de hidrogênio em catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 . Catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 foram preparados pelo método de impregnação seca. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (TPR), área específica (B.E.T.), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do UV-vis (DRS) e desidrogenação do ciclohexano. Para auxiliar no estudo de mecanismo desta reação, foram feitos, também, estudos de DRIFTS das reações de oxidação parcial do etanol, 1-propanol e acetona. Através de estudos de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol verificou-se que o etanol se adsorve dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de alcóxido (espécies etóxi). Através dos estudos de DRIFTS da oxidação parcial do 1-propanol, verificou-se que, da mesma forma como o etanol, o 1-propanol também se adsorve dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com a formação de alcóxido, porém, devido ao número de carbonos, com a formação da espécie propóxi.

No caso da acetona, verificou-se que a sua adsorção poderia ocorrer de duas formas: uma delas através da quebra da ligação C-C gerando espécies acetil e outra adsorvendo através da carbonila.

Na reforma oxidativa do acetol, verificou-se que sua adsorção ocorre através de sua decomposição em temperatura ambiente, com formação das espécies acetil e carboxilato (formiato). Em seguida, as espécies acetil reagem formando

espécies carboxilato e essas espécies formadas sofrem decomposição gerando CO_2 em alta temperatura via espécies carbonato.

A comparação dos estudos de DRIFTS da reforma oxidativa de acetol em proporções estequiométricas, com a reforma oxidativa de acetol com excesso de O_2 e com a reforma a vapor do acetol mostrou que a adição de O_2 facilita a oxidação das espécies intermediárias.

Além disso, foram feitas reações superficiais a temperatura programada (TPSR) utilizando catalisadores e seus respectivos suportes. Verificou-se, que tanto os catalisadores, quanto os suportes, produzem H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Porém, no caso dos catalisadores, a adição de Ni promoveu a reação de reforma a vapor do acetol, assim como a reação de deslocamento de água. Utilizando catalisadores de Ni, verificou-se que a formação de H_2 e a total conversão do acetol ocorreram a temperaturas inferiores quando comparadas às reações com os seus respectivos suportes.

ABSTRACT

BARANDAS. Ana Paula Mauro Gonçalves. Production of hydrogen from acetol on supported nickel catalysts.

Advisor: Prof. Dr. Fabio Barboza Passos and Dr. Fabio Bellot Noronha. Niterói: UFF/IQ, 2009. Thesis.

This thesis reports a mechanistic investigation on the oxidative steam-reforming of acetol to produce hydrogen over Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 supported Ni catalysts. Ni catalysts supported on Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO and ZrO_2 were prepared by the incipient wetness impregnation. The catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR), BET surface area (B.E.T.), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and cyclohexane dehydrogenation.

DRIFTS studies of the partial oxidation of ethanol, 1-propanol and acetone were performed in order to complement the study of the reaction mechanism.

DRIFTS studies on the partial oxidation of ethanol showed that ethanol is adsorbed dissociatively, through O-H bond breaking, with the formation of alkoxide (ethoxy) species. Beside, DRIFTS studies of the partial oxidation of 1-propanol showed that, just as ethanol, 1-propanol also adsorbs dissociatively, through OH bond breaking with the formation of an alkoxide, in this case, due to number of carbon atoms, with the formation of propoxy species.

In partial oxidation of acetone, its adsorption would occur in two ways: one through breaking the C-C bond generating adsorbing acetyl species and one through the carbonyl.

In acetol oxidative reforming, the adsorption occurs through its decomposition at room temperature, with formation of acetyl and carboxylate (formate) species. Then, the acetyl species react to produce carboxylate species and these

species undergo decomposition generating CO_2 at high temperature via carbonate species.

Comparison of the DRIFTS studies of the oxidative reforming of acetol in stoichiometric proportions with the oxidative reforming of acetol with an excess of O_2 and with the steam reforming of acetol showed that the addition of O_2 facilitates the oxidation of intermediate species.

Temperature-programmed surface reaction (TPSR) was performed using catalysts and their supports. The catalysts and the supports produce H_2 , CO , CO_2 and CH_4 . However, in the case of the catalysts, the addition of Ni promoted the reaction of steam reforming of acetol as well as the water-gas shift reaction. Using Ni catalysts, the formation of H_2 and the total conversion of acetol occurred at lower temperatures compared to reactions with their respective supports.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	xxii
ÍNDICE DE FIGURAS	xxvi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 - Apresentação e justificativa	2
1.2 - Objetivos	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 - Fontes renováveis de energia	6
2.2 - Biomassa	8
2.3 - Biorefinarias	9
2.4 - Processos de conversão de biomassa	11
2.4.1 - Gaseificação	14
2.4.2 - Pirólise	18
2.5 - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir de bio-óleo	22
2.5.1 - A escolha dos catalisadores a serem utilizados	22
2.5.2 - Reforma a vapor	23
2.5.3 - Oxidação parcial	24
2.5.4 - Reforma oxidativa	25
2.5.5 - Reforma de compostos oxigenados	25
2.5.5.1 - Ácido acético	25
2.5.5.2 - Etanol	37
2.5.5.3 - Acetona	43
2.5.5.4 - Acetol	44
2.5.5.5 - Bio-óleo	49
2.6 - Estudos de mecanismos de reação	53

2.6.1 - Mecanismos de reação para reforma a vapor do ácido acético	54
2.6.2 - Mecanismos de reação para reforma a vapor do etanol	60
2.6.2.1 - Estudos de IV de Etanol	70
2.6.3 - Mecanismos de reação para reforma a vapor da acetona	88
2.6.3.1 - Estudos de IV da acetona	89
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	92
3.1 - Preparação dos catalisadores	93
3.1.1 - Obtenção do suporte	93
3.1.2 - Introdução do metal	93
3.2 - Análises de caracterização físico-química	94
3.2.1 - Área BET	94
3.2.2 - Difração de Raios X (DRX)	95
3.2.3 - Espectroscopia na região do ultra-violeta visível por reflectância difusa (DRS UV-vis)	96
3.3 - Redução a Temperatura Programada (TPR)	97
3.4 - Desidrogenação do ciclo-hexano	99
3.5 - Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)	101
3.6 - Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	105
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.1 - Resultados das análises de caracterização físico-química	107
4.1.1 - Área BET	107
4.1.2 - Difração de Raios-X	108
4.1.3 - Espectroscopia na região do ultra-violeta visível por reflectância difusa (DRS)	111
4.1.4 - Redução a Temperatura Programada (TPR)	113
4.1.5 - Desidrogenação do ciclo-hexano	115

4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)	116
4.2.1 – Reação de oxidação parcial do etanol. Razão etanol/O ₂ = 2.	116
4.2.2 – Reação de oxidação parcial do propanol. Razão propanol/O ₂ = 1.	127
4.2.3 – Reação de oxidação parcial da acetona. Razão acetona/O ₂ = 1.	136
4.2.4 – Reação de reforma oxidativa do acetol. Razão H ₂ O/acetol/O ₂ = 2/1/0,5.	143
4.2.5 – Reação de reforma oxidativa do acetol. Razão H ₂ O/acetol/O ₂ = 2/0,5/1 (excesso de O ₂).	153
4.2.6 – Reação de reforma a vapor do acetol. Razão H ₂ O/acetol = 2/1. (Ausência de O ₂).	158
4.2.7 – Reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os suportes. Razão H ₂ O/acetol/O ₂ = 2/1/0,5.	162
4.3 - Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	167
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES	184
5.1 - Conclusões	185
5.2 - Sugestões	189
REFERÊNCIAS	190
ANEXO 1	202
ANEXO 2	204

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Tecnologias de pirólise de biomassa, condições de reação e principais produtos.	19
Tabela 2.2	Composição química representativa de líquidos de pirólise rápida.	20
Tabela 2.3	Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de diferentes matérias primas.	20
Tabela 2.4	Influência da razão W/m_{acetol} na reforma a vapor do acetol (Condições: S/C = 5,58; tempo de reação = 2 horas; temperatura = 650°C; catalisador = 33% Ni; taxa de alimentação = 0,17 mL/min.)	45
Tabela 2.5	Influência da temperatura e porcentagem de Ni no catalisador na reação de reforma a vapor do acetol. (Condições: massa de catalisador = 30 mg, tempo de reação = 2 horas; taxa de alimentação = 0,17 mL/min; $W/m_{\text{acetol}} = 0,89$ g catalisador/g acetol)	46
Tabela 2.6	Resultados da reforma a vapor do acetol a 650°C (Condições: tempo de reação = 2 horas; $W/m_{\text{acetol}} \approx 2$ g catalisador/g acetol)	48
Tabela 2.7	Catalisadores utilizados nos estudos de produção de hidrogênio a partir da reforma do bio-óleo.	50
Tabela 2.8	Frequências vibracionais (cm^{-1}) e respectivos estiramentos de IV das espécies etóxi adsorvidas para adsorção de etanol sobre CeO_2 , Pd/CeO_2 e Pt/CeO_2 .	73

Tabela 2.9	Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies carbonato e hidrogeno carbonatos da adsorção de CO_2 em CeO_2 .	75
Tabela 2.10	Frequências vibracionais (cm^{-1}) para espécies acetato adsorvidas para adsorção de etanol, acetaldeído e ácido acético em CeO_2 e Pd/CeO_2 .	76
Tabela 2.11	Frequências vibracionais (cm^{-1}) e estiramentos de IV para adsorção de acetona em Pt metálica e Pt(111).	90
Tabela 4.1	Área específica dos catalisadores e seus respectivos suportes.	107
Tabela 4.2	Cálculos de diâmetro de cristalito do NiO nas diferentes amostras calculados a partir da equação de Scherrer a partir da linha em $2\theta = 43,3^\circ$.	111
Tabela 4.3	Taxa de desidrogenação e dispersão aparente dos catalisadores.	115
Tabela 4.4	Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies etóxi e propóxi adsorvidas durante as análises de DRIFTS sob as misturas contendo etanol e propanol sobre $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .	145
Tabela 4.5	Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies carboxilato (acetato e propionato) durante as análises de DRIFTS sob as misturas contendo etanol e propanol sobre $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .	145

Tabela 4.6	Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a adsorção de acetona sobre Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .	146
Tabela 4.7	Temperaturas de conversão do acetol, temperaturas início de produção de H_2 e temperaturas em que ocorre o máximo de produção de H_2 para os catalisadores a base de Ni estudados e seus respectivos suportes e para a reação em fase homogênea (ausência de catalisador).	183
Tabela A1.1	Massas dos compostos por ordem de intensidade (teórico) e Massas dos compostos (experimental).	203
Tabela A2.1	Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .	205
Tabela A2.2	Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial do propanol utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .	207
Tabela A2.3	Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial da acetona utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .	208

- Tabela A2.4 Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies 209
adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de
reforma oxidativa (com proporções estequiométricas) do
acetol utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e
Ni/ ZrO_2 .
- Tabela A2.5 Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies 210
adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de
reforma oxidativa (com excesso de O_2) do acetol
utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .
- Tabela A2.6 Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies 211
adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de
reforma oxidativa (com ausência de O_2) do acetol
utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .
- Tabela A2.7 Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies 212
adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de
reforma oxidativa (com proporções estequiométricas) do
acetol utilizando Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Utilização das fontes renováveis de energias no mundo em sua matriz energética total (ano de 2007).	6
Figura 2.2	OEI: (a) Brasil (2008); (b) Mundo (2006).	7
Figura 2.3	Exemplos de fontes de biomassa.	8
Figura 2.4	Comparação dos princípios básicos de uma refinaria de petróleo e uma biorefinaria.	9
Figura 2.5	Esquema de uma biorefinaria.	10
Figura 2.6	Processos de conversão da biomassa.	11
Figura 2.7	Rotas de produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa.	13
Figura 2.8	Esquema de produção de combustíveis líquidos e de energia elétrica a partir da gaseificação de biomassa.	15
Figura 2.9	Conjunto de reações dos processos de gaseificação e pirólise.	16
Figura 2.10	A plataforma de gás de síntese proveniente do uso de biomassa.	18
Figura 2.11	Bio-óleo: líquido de cor marrom escuro.	19
Figura 2.12	Esquema da planta de pirólise rápida.	22

- Figura 2.13 Seletividade para produção de H₂ como função da temperatura em catalisadores de 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pd/Al₂O₃, 1%Ru/Al₂O₃, 0,5%Rh/Al₂O₃, 17%Ni/Al₂O₃ e ausência de catalisador (fase homogênea). Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H₂O/ácido acético: 3; fluxo: 290 cm³/min; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H₂O em He; P= 1atm. 26
- Figura 2.14 Conversão do ácido acético na reação de reforma a vapor. Condições: massa de catalisador: 200mg, 5%vol de ácido acético em Ar; vazão total: 100mL/min. 27
- Figura 2.15 Seletividade de H₂ na reação de reforma a vapor do ácido acético. Condições: massa de catalisador: 200mg, 5%vol de ácido acético em Ar; vazão total: 100mL/min. 27
- Figura 2.16 Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 20%Ni/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. 29
- Figura 2.17 Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 17%Ni/La₂O₃/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. 29
- Figura 2.18 Conversão de ácido acético como função da temperatura em catalisadores de Ni suportados em Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃ e MgO/Al₂O₃. Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H₂O/ácido acético: 3; fluxo: 290 cm³/min; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H₂O em He; P = 1atm. 30

- Figura 2.19 Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 5%Ru/MgO/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. 31
- Figura 2.20 Conversão de ácido acético em função da temperatura em catalisadores de Ru suportados em Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃ e MgO/Al₂O₃. Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H₂O/ácido acético: 3; fluxo: 290 cm³/min; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H₂O em He; P = 1atm. 32
- Figura 2.21 Teste de estabilidade para o catalisador (a) 17%Ni/La₂O₃/Al₂O₃ e (b) 5% Ru/MgO/Al₂O₃ na reforma a vapor do ácido acético a 750°C. Condições: F = 290cc/min; (a) 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He e (b) 23,3% ácido acético, 70,7% H₂O, 6% He. 33
- Figura 2.22 Reforma a vapor do ácido acético. Condições: T = 600°C; P = 1 atm. (■) conversão do ácido acético; seletividade para: (▲) H₂; (○) CO₂; (●) CO; (▼) CH₄; (◆) acetona; (X) ceteno. 34
- Figura 2.23 Conversão e seletividade para a reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador Pt/ZrO₂. Condições: T = 452°C; S/C = 5. (◆) conversão do ácido acético; seletividade para: (●) acetona; (□) CO₂; (○) H₂; (■) CO; (✕) CH₄. 35
- Figura 2.24 Conversão e seletividade para a reforma a vapor do ácido acético no suporte ZrO₂. Condições: T = 452°C; S/C = 5. (◆) conversão do ácido acético; seletividade para: (●) acetona; (□) CO₂. 36

- Figura 2.25 Comparação de conversão de ácido acético e acetona e seletividade de H_2 para as reações de reforma a vapor do ácido acético e acetona utilizando Pt/ZrO₂. Condições: T = 452°C; S/C = 5. Ácido acético: (◆) conversão, (●) seletividade para H_2 ; acetona: (◇) conversão, (○) seletividade para H_2 . 37
- Figura 2.26 Seletividade para H_2 na reforma a vapor do etanol em catalisadores de Ir, Co e Ni suportados em CeO₂. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. 38
- Figura 2.27 Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos formados na reação de reforma a vapor do etanol em Ni/CeO₂. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. 39
- Figura 2.28 Teste de estabilidade para o Ni/CeO₂ na reforma a vapor do etanol a 350°C. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. 40
- Figura 2.29 Seletividades de H_2 , CO e CO₂ em catalisadores de Ni (17%) suportados em: (A) La₂O₃; (B) Al₂O₃; (C) YSZ e (D) MgO. Condições experimentais: T = 750°C, massa de catalisador: 100mg, diâmetro de partícula 0,09 < d_p < 0,18 mm, H₂O/etanol = 3/1, fluxo 160mL/min. 42
- Figura 2.30 Reforma a vapor da acetona. Condições: T = 600°C; P = 1 atm. (■) conversão do acetona; seletividade para: (▲) H_2 ; (○) CO₂; (●) CO; (▼) CH₄; (X) ceteno. 43

Figura 2.31	Fórmula estrutural do acetol.	44
Figura 2.32	Influência da temperatura no rendimento de H ₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 23% Ni, W/m _{acetol} = 0,89 g catalisador/g acetol.)	47
Figura 2.33	Influência da temperatura no rendimento de H ₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 28% Ni, W/m _{acetol} = 0,89 g catalisador/g acetol.)	47
Figura 2.34	Influência da temperatura no rendimento de H ₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 33% Ni, W/m _{acetol} = 0,89 g catalisador/g acetol.)	48
Figura 2.35	Estudos de estabilidade para o catalisador Ru/MgO/Al ₂ O ₃ (a) monolito cerâmico 1200 canais/inch ² ; (b) monolito cerâmico 400 canais/inch ² ; (c) espuma cerâmica e (d) “pallets”. Condições Condições: T = 800°C; S/C = 7,2; P = 1 atm.	53
Figura 2.36	Mecanismo de reação para a reação de reforma a vapor do ácido acético utilizando o catalisador de Pt/ZrO ₂ .	55
Figura 2.37	Reação superficial a temperatura programada (TPSR) da reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador (a) Al ₂ O ₃ e (b) La ₂ O ₃ . Condições: massa do catalisador: 100mg; razão molar H ₂ O/ácido acético: 3; vazão: 30cm ³ /min; Alimentação: 0,5% ácido acético, 1,5% H ₂ O em He, 15°C/min; P = 1 atm.	56

- Figura 2.38 Reação superficial a temperatura programada (TPSR) da reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador Ni/Al₂O₃/La₂O₃. Condições: massa do catalisador: 100mg; razão molar H₂O/ácido acético: 3; vazão: 30cm³/min; Alimentação: 0,5% ácido acético, 1,5% H₂O em He, 15°C/min; P = 1 atm. 60
- Figura 2.39 Possíveis reações que podem ocorrer durante a reforma a vapor do etanol em catalisadores metálicos. 61
- Figura 2.40 Intermediários oxigenados observados na superfície dos metais de transição. 64
- Figura 2.41 Reações observadas para o etanol sobre a superfície de Pd e Rh. 65
- Figura 2.42 Diagrama de energia das reações do etanol em uma superfície de Pt(111). 67
- Figura 2.43 Reações do etanol sobre CeO₂ e Pd/CeO₂. 70
- Figura 2.44 Espectro de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 277°C. Espectro a temperatura de (a) 36°C e (b) 200°C. 71
- Figura 2.45 Espectro de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 482°C. Espectro a temperatura de (a) 36°C e (b) 200°C. 72
- Figura 2.46 Espécie acetaldeído formada pela desidrogenação das espécies etóxi. 74
- Figura 2.47 Espécies carbonato, hidrogeno carbonato e carboxilato. 75

Figura 2.48	Formas de adsorção das espécies carbonato: em ponte, bidentado, monodentado e polidentado.	75
Figura 2.49	Espectros de etanol adsorvido em Pt/CeZrO ₂ em diferentes temperaturas.	78
Figura 2.50	DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO ₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/He.	80
Figura 2.51	DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO ₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/O ₂ .	82
Figura 2.52	Espectros da reação da reforma a vapor do etanol realizados a diversas temperaturas.	83
Figura 2.53	Espectros de etanol adsorvido utilizando catalisador Co/CeO ₂ a diferentes temperaturas.	84
Figura 2.54	Espectros da reação da reforma a vapor do etanol utilizando catalisador Co/CeO ₂ a diferentes temperaturas.	85
Figura 2.55	Espectros da reação de oxidação parcial do etanol utilizando catalisador Co/CeO ₂ a diferentes temperaturas.	86
Figura 2.56	Espectros da reação de reforma oxidativa do etanol utilizando catalisador Co/CeO ₂ a diferentes temperaturas.	87
Figura 2.57	Espectro de HREELS de acetona adsorvida em Pt metálica a -173°C.	89
Figura 2.58	Espectro de HREELS a -188°C da acetona adsorvida em Pt(111).	89

Figura 3.1	ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics 2010, equipamento utilizado para fazer medida de área BET.	94
Figura 3.2	Equipamento de difração de raios-X (DRX) (RIGAKU modelo Miniflex).	95
Figura 3.3	Espectrofotômetro VARIAN – Cary 500.	97
Figura 3.4	Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar utilizada para os experimentos de TPR.	98
Figura 3.5	Unidade de desidrogenação do ciclo-hexano.	99
Figura 3.6	Espectrômetro VERTEX 70 da Bruker	101
Figura 3.7	(a) a camara Praying Mantis da Harrick onde acontece a reação in situ; (b) a camara aberta onde é possível ver o local onde a célula (apontado na seta) fica acomodada; (c) célula com janelas de ZnSe.	102
Figura 3.8	Mostra o jogo de espelhos que há dentro da camara e como ocorre a refletância difusa. A superfície do catalisador está representado em vermelho.	102
Figura 3.9	O acetol (ou acetona, ou etanol, ou propanol) foi carregado para dentro da célula borbulhando O ₂ dentro do saturador de forma a obter uma razão H ₂ O/acetol/O ₂ de 2/1/0,5 ou H ₂ O/acetol/O ₂ de 2/0,5/1 ou H ₂ O/acetol de 2/1 ou etanol/O ₂ igual a 2 e acetona/O ₂ ou propanol/O ₂ igual a 1.	104

- Figura 3.10 Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar utilizada para os experimentos de TPSR. 105
- Figura 4.1 Difratoograma de raios X das amostras: γ -Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃. 108
- Figura 4.2 Difratoograma de raios X das amostras: CeO₂ e Ni/CeO₂. 108
- Figura 4.3 Difratoograma de raios X das amostras: La₂O₃ e Ni/La₂O₃. 109
- Figura 4.4 Difratoograma de raios X das amostras: MgO e Ni/MgO. 110
- Figura 4.5 Difratoograma de raios X das amostras: ZrO₂ e Ni/ZrO₂. 110
- Figura 4.6 Espectros de DRS dos catalisadores de 15% Ni suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO e ZrO₂. 112
- Figura 4.7 Perfis de TPR dos catalisadores 15%Ni suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO e ZrO₂. 114
- Figura 4.8 Fórmulas estruturais do acetol, acetona, etanol e 1-propanol. 116
- Figura 4.9 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/Al₂O₃. Razão etanol/O₂ = 2. 117
- Figura 4.10 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO₂. Razão etanol/O₂ = 2. 120

- Figura 4.11 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 122
etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/La₂O₃. Razão etanol/O₂ = 2.
- Figura 4.12 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 124
etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO.
Razão etanol/O₂ = 2.
- Figura 4.13 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 125
etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂.
Razão etanol/O₂ = 2.
- Figura 4.14 Mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol com 127
formação de espécie acetil.
- Figura 4.15 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 129
propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/Al₂O₃. Razão propanol/O₂ = 1.
- Figura 4.16 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 130
propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/CeO₂. Razão propanol/O₂ = 1.
- Figura 4.17 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 132
propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/La₂O₃. Razão propanol/O₂ = 1.
- Figura 4.18 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 133
propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/MgO. Razão propanol/O₂ = 1.

- Figura 4.19 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 134
propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/ZrO₂. Razão propanol/O₂ = 1.
- Figura 4.20 Mecanismo da reação de oxidação parcial do propanol com 135
formação de espécie propionil.
- Figura 4.21 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 136
acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/Al₂O₃. Razão acetona/O₂ = 1.
- Figura 4.22 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 138
acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/CeO₂. Razão acetona/O₂ = 1.
- Figura 4.23 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 139
acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/La₂O₃. Razão acetona/O₂ = 1.
- Figura 4.24 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 140
acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/MgO. Razão acetona/O₂ = 1.
- Figura 4.25 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 142
acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador
Ni/ZrO₂. Razão acetona/O₂ = 1.
- Figura 4.26 Mecanismo da reação de oxidação parcial da acetona com 143
formação de espécie acetil.

- Figura 4.27 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 144
- Figura 4.28 Decomposição da molécula de acetol para produção das espécies acetil e carboxilato (no caso, formiato). 147
- Figura 4.29 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 148
- Figura 4.30 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 149
- Figura 4.31 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 150
- Figura 4.32 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 151
- Figura 4.33 Mecanismo da reação de reforma oxidativa do acetol com decomposição da molécula de acetol. 153
- Figura 4.34 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$. 154

- Figura 4.35 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 155
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador
 Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.
- Figura 4.36 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 156
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador
 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.
- Figura 4.37 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 157
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador
 Ni/MgO . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.
- Figura 4.38 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 158
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador
 Ni/ZrO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.
- Figura 4.39 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 159
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador
 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.
- Figura 4.40 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 160
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador
 Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.
- Figura 4.41 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 160
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador
 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.
- Figura 4.42 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional 161
 $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador
 Ni/MgO . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.

- Figura 4.43 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$. 161
- Figura 4.44 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte Al_2O_3 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 163
- Figura 4.45 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 163
- Figura 4.46 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte La_2O_3 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 164
- Figura 4.47 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte MgO . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 165
- Figura 4.48 Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte ZrO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. 166
- Figura 4.49 (a) Perfil TPSR de acetol para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) Perfil TPSR de acetol para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dividido em regiões (Região 1 - ; Região 2 - ; Região 3 - ). 168
- Figura 4.50 (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/CeO_2 ; (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/CeO_2 dividido em regiões (Região 1 - ; Região 2 - ; Região 3 - ). 170

- Figura 4.51 (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/La₂O₃. (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/La₂O₃ dividido em regiões (Região 1 - ; Região 2 - ; Região 3 - ).
- Figura 4.52 (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/MgO. (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/MgO dividido em regiões (Região 1 - ; Região 2 - ; Região 3 - ).
- Figura 4.53 (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/ZrO₂. (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/ZrO₂ dividido em regiões (Região 1 - ; Região 2 - ; Região 3 - ).
- Figura 4.54 Perfil TPSR de acetol em fase homogênea (sem catalisador)
- Figura 4.55 Perfil TPSR de acetol para Al₂O₃.
- Figura 4.56 Perfil TPSR de acetol para CeO₂.
- Figura 4.57 Perfil TPSR de acetol para La₂O₃.
- Figura 4.58 Perfil TPSR de acetol para MgO.
- Figura 4.59 Perfil TPSR de acetol para ZrO₂.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Apresentação e Justificativa

A geração de energia a partir de biomassa é um processo que vem sendo usado na substituição de combustíveis fósseis e consequente diminuição da emissão de gases danosos para o ambiente. Esse processo de substituição já vem sendo empregado principalmente na Europa, onde cada vez mais atividades e programas vêm sendo desenvolvidos estimulados para a produção de energia renovável. Estima-se que a União Européia em 2010 terá cerca de 10% da energia consumida vindas de biomassa. (BRAMMER, 2006).

A nossa grande dependência por combustíveis fósseis para geração de energia vem causando uma grave crise e sérios problemas ao meio ambiente, isto é, o esgotamento de fontes fósseis e emissões poluentes. Atualmente, os Emirados Árabes são os maiores exportadores de petróleo e acredita-se que as demandas de petróleo e gás natural só serão suprimidas até o ano de 2042.

Atualmente há um grande aumento da demanda por energia o que pode causar o fim dos combustíveis fósseis, além disso, estes produzem gases tóxicos tais como CO_2 , SO_2 , NO_x , entre outros poluentes causando um aquecimento global e também a chuva ácida.

Por conta destes problemas a biomassa vem sendo usada como fonte para produção de energia limpa (NI, 2006) já que, o hidrogênio não produz CO_2 , CO , SO_2 , VOC , NO_x e particulados, mas permite a emissão de vapores de água que podem ser considerados não-poluentes perto dos citados (MOMIRLAN, 1999; MOMIRLAN, 2002).

O desenvolvimento da técnica de geração de hidrogênio a partir de biomassa no Brasil é um fator relevante. Esta rota de produção de hidrogênio tem atraído cada vez mais o interesse de diversos grupos, pois trata-se de uma fonte de combustível limpa, utilizando recursos renováveis, o que a torna interessante tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista

ambiental (RIOCHE, 2005). Dentre estas tecnologias temos a gaseificação e a pirólise da biomassa. Particularmente no caso da pirólise, além do gás, é produzido também um líquido geralmente chamado de bio-óleo. O bio-óleo consiste em uma mistura complexa de diversos compostos (tais como: aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas, carboidratos, álcoois, entre outros) que podem, também, ser utilizados para a produção de hidrogênio através da reforma.

A maioria dos estudos envolvendo a reforma do bio-óleo utiliza compostos modelo ou a fração aquosa do bio-óleo. Diversas moléculas modelos vêm sendo estudadas, tais como, ácido acético (BASAGIANNIS, 2005) e etanol (FATSIKOSTAS, 2001), utilizando diferentes catalisadores. Estes trabalhos da literatura têm procurado determinar as condições ótimas da reação, tais como temperatura adequada mas, praticamente, não há trabalhos procurando estudar o mecanismo das reações ou definir o efeito da natureza do suporte na reação. Alguns estudiosos estudam o acetol como molécula modelo e representativa do bio-óleo (BIMBELA, 2007; MEDRANO, 2009; RAMOS, 2007). Em seus trabalhos utilizaram a reação de reforma a vapor do acetol utilizando catalisadores de níquel e mostraram resultados satisfatórios que serão mostrados no capítulo 2.

Assim, para esse estudo, foi escolhido o acetol como molécula modelo para a produção do hidrogênio, já que, este composto, é um dos principais constituintes da fração solúvel do bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida do bagaço da cana-de-açúcar, uma biomassa abundante no Brasil (MESA, 2003). Este trabalho visa realizar um estudo sistemático de forma a definir o efeito da natureza do suporte na conversão do acetol a hidrogênio em catalisadores de Ni suportado sobre Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 . Particularmente, esta tese foca na produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do acetol. Apesar da reforma a vapor ser a rota escolhida por todos os trabalhos da literatura, a reforma oxidativa pode ser um processo alternativo já que, diminui a necessidade de fornecimento externo de calor na reação.

O estudo do mecanismo de reação foi realizado através de duas técnicas. A primeira técnica utilizada foi a espectroscopia na região do infravermelho (DRIFTS) onde a reação de oxidação parcial do etanol, propanol e acetona auxiliaram na interpretação dos resultados da reação de reforma oxidativa do acetol e a segunda é a reação superficial a temperatura programada (TPSR) utilizando a reação de reforma oxidativa do acetol para auxiliar na interpretação dos resultados de DRIFTS.

1.2 – Objetivos

- Estudar o processo de produção de hidrogênio a partir a reforma oxidativa do bio-óleo obtido de biomassa gerada por pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando o acetol como molécula modelo e representativa do bio-óleo;
- Estudar o comportamento de catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 utilizados no processo de produção de hidrogênio buscando-se definir qual o catalisador mais apropriado e analisar o efeito desses suportes nas reações;
- Determinar mecanismos das reações envolvidas na reforma oxidativa do acetol por DRIFTS (espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa).

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Fontes renováveis de energia

A energia obtida a partir de fontes renováveis compreendem as energias geradas por hidroelétrica, energia solar, do vento, geotérmica, térmica do oceano, energia das ondas do mar, biomassa, biogás e lixo ou rejeito sólido municipal. Em 2007, as fontes renováveis de energia produziram 242 GW (o que correspondem apenas a 5% da eletricidade global) (MURADOV, 2008). A Figura 2.1 descreve a divisão atual dos diferentes tipo de energias renováveis (em % do total produzido no mundo). A maior parcela da energia renovável produzida corresponde à energia eólica (globalmente, cerca de 93 GW) (MURADOV, 2008).

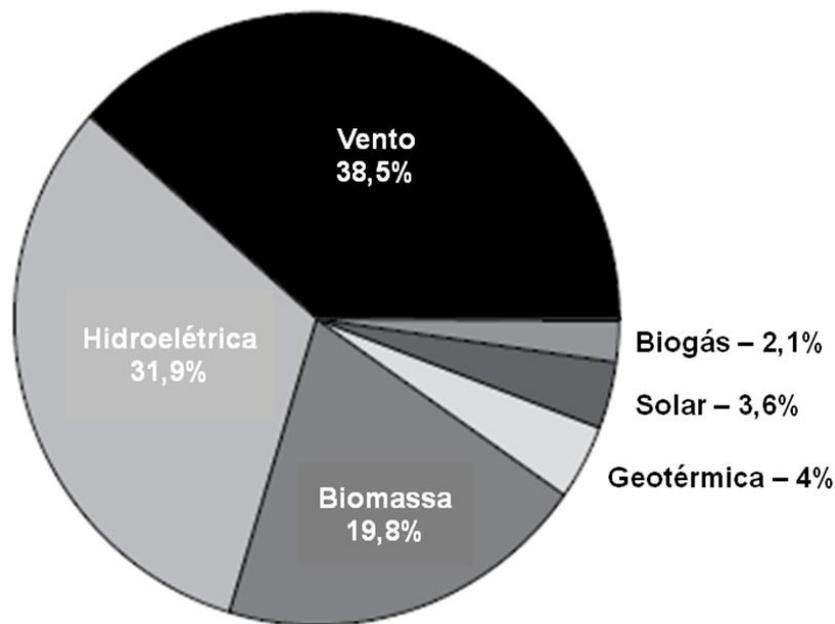


Figura 2.1 – Distribuição das fontes renováveis de energias no mundo (ano de 2007). (MURADOV, 2008)

A composição da matriz energética nacional é apresentada na Figura 2.2. O petróleo e seus derivados respondem pela principal oferta interna de energia (OIE), entretanto a biomassa, representada pelos produtos derivados da cana-de-açúcar, pela lenha e carvão vegetal, já corresponde à segunda fonte de energia mais importante da matriz energética nacional. Além disto, a

participação da biomassa na OIE do Brasil (31,5%) é quase três vezes maior do que na matriz energética mundial (10,7%).

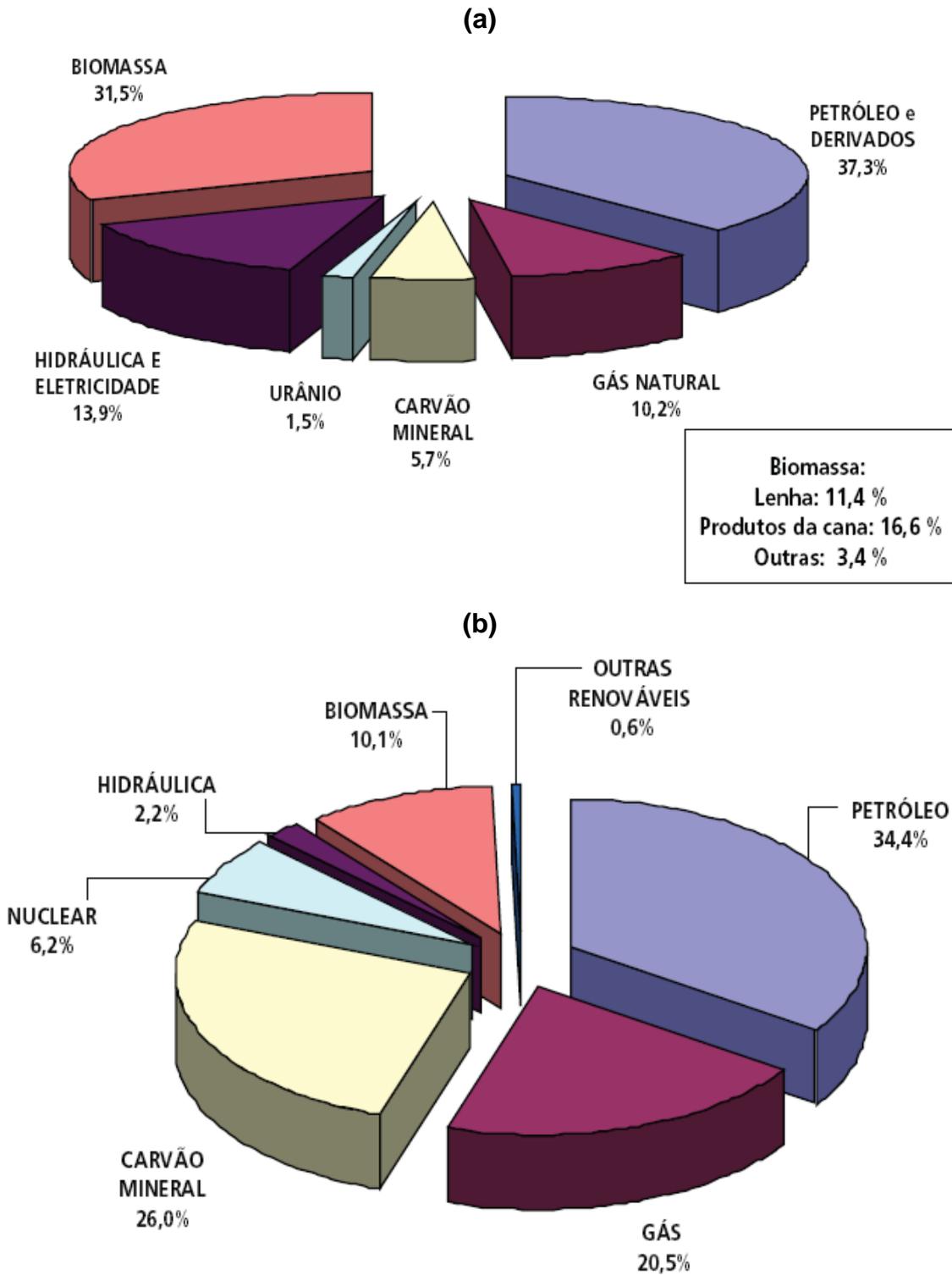


Figura 2.2 - OEI: (a) Brasil (2008); (b) Mundo (2006). (MINISTÉRIO, 2009)

2.2 - Biomassa

Biomassa é toda a matéria orgânica (não fóssil) de origem animal ou vegetal, capaz de ser utilizada como fonte de energia, como por exemplo: resíduos de cana-de-açúcar (palha e bagaço), de casca de arroz, de madeira (serragem, cavacos, briquetes), óleos vegetais (biodiesel), gás de esgoto ou gás de aterro (biogás), etc.

No Brasil, assim como no mundo, há muita fonte de biomassa disponível. A lenha é ainda muito utilizada para a produção de energia porém, a grande desvantagem dessa utilização é o desmatamento. O ideal seria a utilização de biomassa proveniente de resíduos, tais como: bagaço de cana-de-açúcar, pó de serra, papel já utilizado, galhos e folhas decorrentes de poda de árvores em cidades, embalagens de papelão descartadas, cascas de arroz e resíduos de agricultura de uma forma geral, entre outros. A Figura 2.3 mostra exemplos de fontes de biomassa.



Figura 2.3 - Exemplos de fontes de biomassa.

As vantagens do uso da energia proveniente da biomassa são: (i) é um recurso energético doméstico, (ii) pode ser obtido com baixo ou sem nenhum custo e (iii) é considerada uma fonte de carbono neutro já que o CO₂ liberado

durante sua utilização é capturado da atmosfera durante o crescimento da biomassa via “ciclo fechado do carbono”.

2.3 - Biorefinarias

A produção de energia pode ser realizada a partir de diferentes fontes renováveis. As indústrias químicas, biotecnológicas, e a produção de combustíveis sintéticos dependerão fortemente da biomassa. Mas para que isto aconteça, serão necessárias mudanças importantes na forma de produção atual, baseada em combustíveis fósseis para biomassa. A utilização da biomassa como matéria prima requer o desenvolvimento de novos sistemas de produção como, por exemplo, as biorefinarias. O termo biorefinaria possui diversas definições como, por exemplo, sistemas completamente integrados de processos e equipamentos para a conversão de biomassa em combustíveis, energia e produtos químicos. O conceito de biorefinaria, portanto, é semelhante ao das refinarias de petróleo atuais que utilizam o petróleo como matéria prima. Uma comparação entre os princípios básicos de uma refinaria de petróleo e uma biorefinaria pode ser vista na Figura 2.4. (KAMM, 2005)

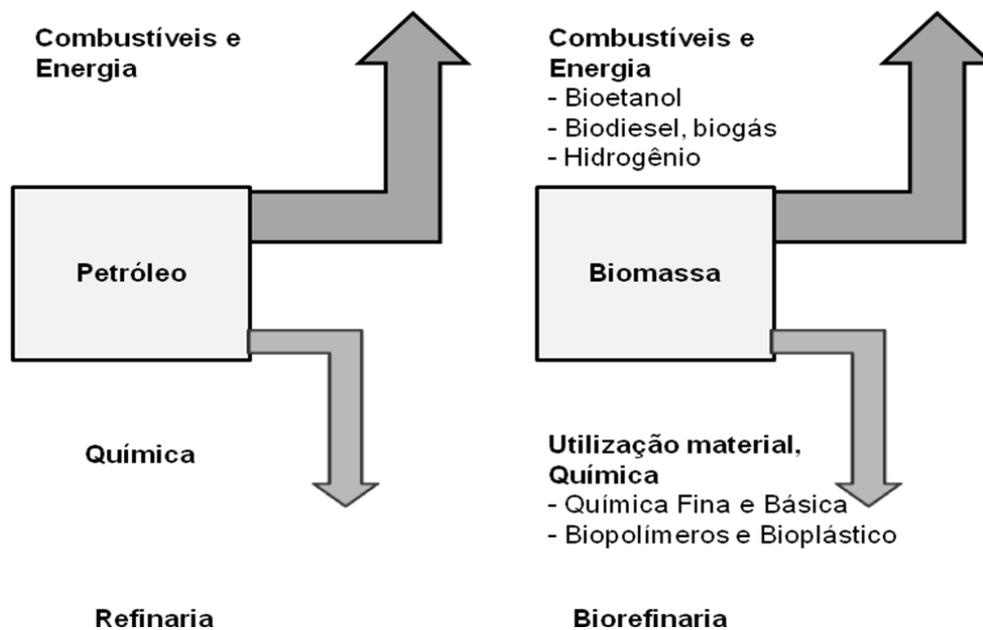


Figura 2.4 - Comparação dos princípios básicos de uma refinaria de petróleo e uma biorefinaria. (KAMM, 2005)

Um esquema de uma biorefinaria é apresentado na Figura 2.5 onde são mostrados os diferentes produtos químicos possíveis de serem obtidos a partir de diferentes biomassas. (KAMM, 2005)

Há uma grande variedade de produtos formados através de processos químicos e microbiológicos. Glicose, ácido láctico, etanol, ácido acético e ácido levulínico podem ser utilizados como intermediários na formação de diversos produtos relevantes na indústria.

Por exemplo, o ácido levulínico pode ser precursor de diversos produtos, tais como: polímeros, compostos farmacologicamente ativos e flavorizantes. O éster do ácido pode ser ainda utilizado na fabricação de plásticos e solventes. A 2,3-pentanodiona é a matéria-prima para a produção de polímeros em refinarias petroquímicas.

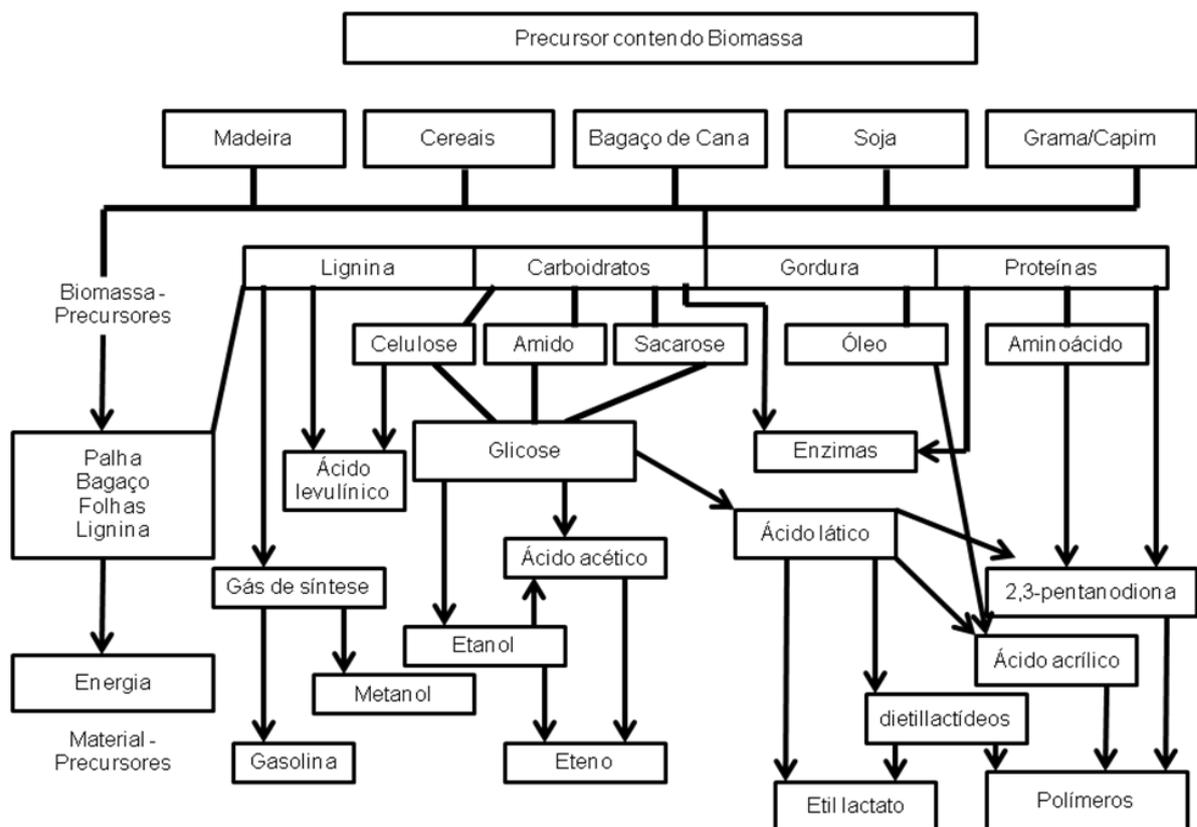


Figura 2.5 - Esquema de uma biorefinaria. (KAMM, 2005)

2.4 - Processos de conversão de biomassa

Os processos de conversão da biomassa podem ser divididos em: (i) bioquímicos, como a digestão anaeróbica com a produção de biogás ou a fermentação que pode levar a produção do etanol; (ii) termoquímicos como a gaseificação e a pirólise que são utilizados para a produção de combustíveis sintéticos através do gás de síntese (Figura 2.6). (FAAIJ, 2006)

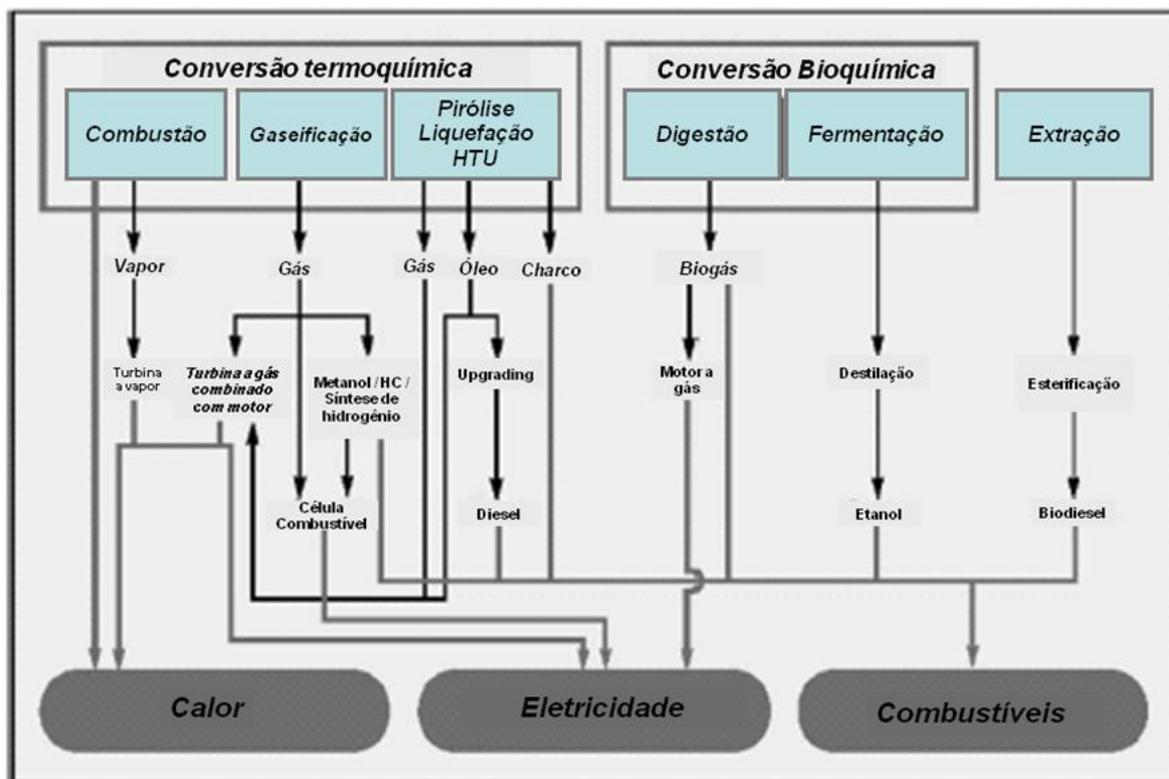


Figura 2.6 - Processos de conversão da biomassa. (FAAIJ, 2006)

As tecnologias de conversão de biomassa em combustíveis líquidos são apresentadas na Figura 2.7 e incluem a produção de gás de síntese pela gaseificação, a produção do bio-óleo através da pirólise ou liquefação e a hidrólise da biomassa. Combustíveis líquidos para o setor de transporte como etanol, gasolina e diesel podem ser produzidos a partir dos açúcares ou pela transesterificação de óleos vegetais. O gás de síntese, por exemplo, pode ser usado na produção de diferentes combustíveis líquidos e compostos químicos como hidrocarbonetos (diesel ou gasolina), metanol e dimetil-éter.

A conversão da biomassa em combustíveis líquidos através do gás de síntese tem a vantagem de utilizar toda a infra-estrutura existente já disponível. Mas apresenta desvantagens como a necessidade de remoção dos heteroátomos (O, N, S) além da natureza altamente endotérmica dos processos de produção de gás de síntese. As principais tecnologias para produção de gás de síntese são a gaseificação e a pirólise, que são descritas em mais detalhes a seguir.

O hidrogênio também pode ser produzido a partir da biomassa e ser utilizado em processos de hidrotreatamento do petróleo, para a redução dos teores de enxofre da gasolina e do diesel nas refinarias. Ele também poderá ser usado como combustível para as células a combustível na geração de energia elétrica ou em veículos no futuro, na chamada economia do hidrogênio. (HUBER, 2006)

A gaseificação e a pirólise são as principais tecnologias para a produção de combustíveis líquidos a partir da biomassa e serão descritas em maior detalhes a seguir.

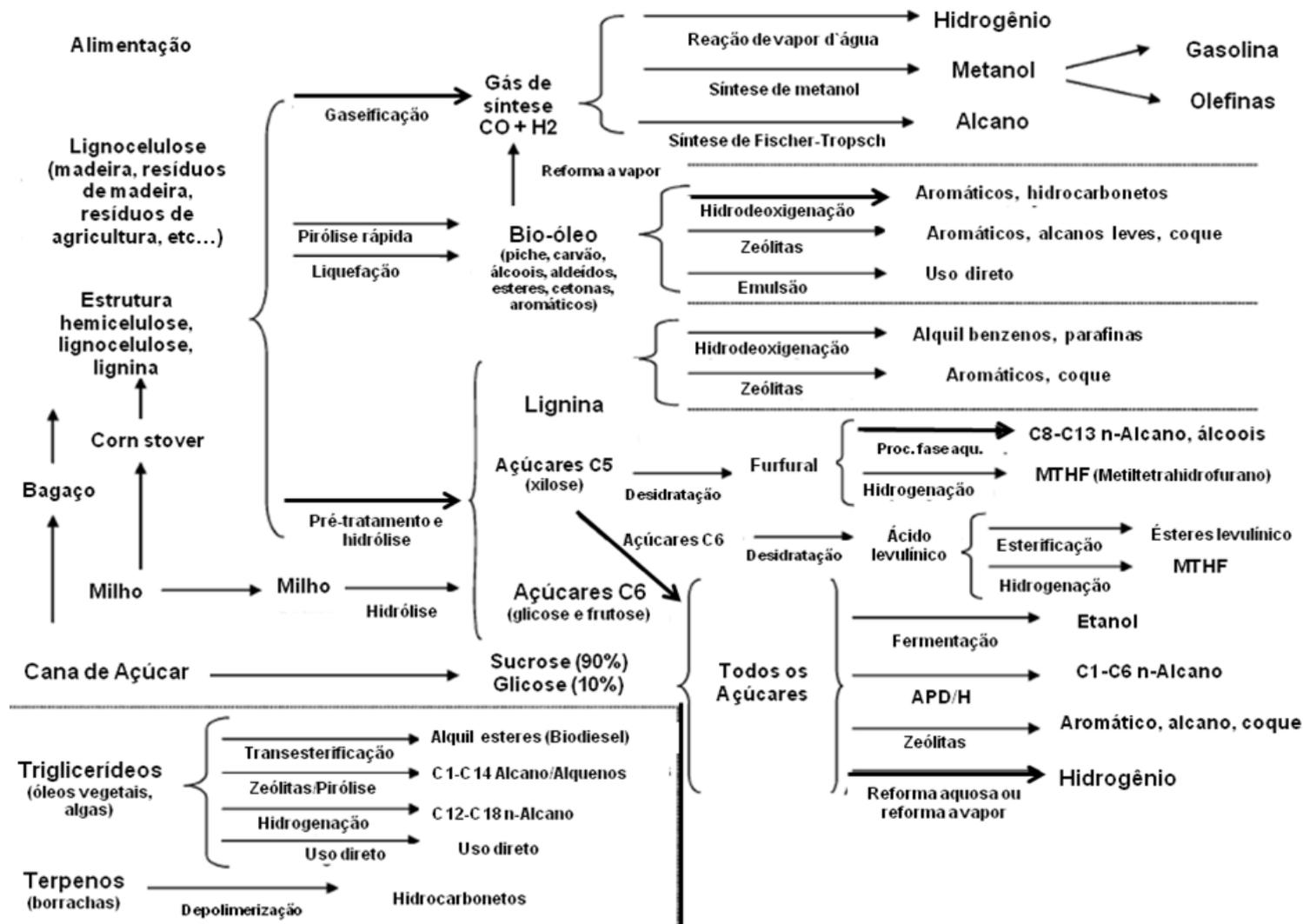


Figura 2.7 – Rotas de produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa. (HUBER, 2006)

2.4.1 - Gaseificação

A gaseificação da biomassa é uma tecnologia bastante antiga, já sendo usada desde a década de 40 para a produção de combustível em veículos. Atualmente, existem várias unidades comerciais de gaseificação para produção de calor e eletricidade. Um esquema do emprego da tecnologia da gaseificação para geração de eletricidade e de combustíveis líquidos é apresentado na Figura 2.8. (HUBER, 2006)

A gaseificação é o processo no qual um material carbonáceo sólido ou líquido, como biomassa, carvão ou óleo, reage com ar, oxigênio e/ou vapor d'água a altas temperaturas (acima de 800°C) resultando na formação de um gás que pode conter CO, H₂, CO₂, CH₄, hidrocarbonetos (HC) leves e pesados e N₂ em várias proporções (equação 2.1) (HUBER, 2006). A presença de nitrogênio no produto é uma das principais diferenças do gás de síntese produzido via reforma a vapor do gás natural, já que ele leva a diluição dos produtos CO, H₂, CO₂ e CH₄. Além disto, a composição do gás na saída do gaseificador vai depender fortemente da natureza da biomassa e do processo de gaseificação utilizado.

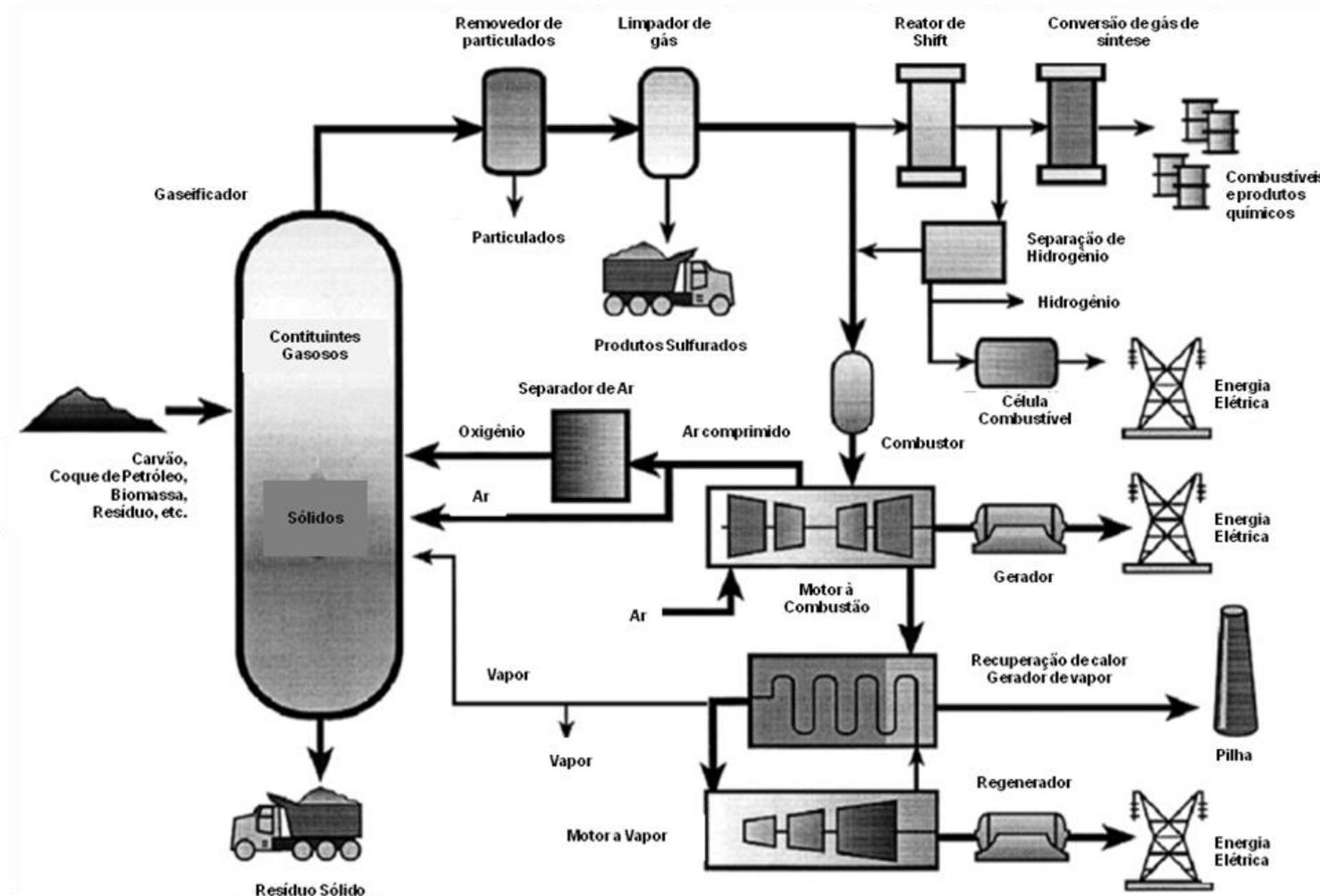
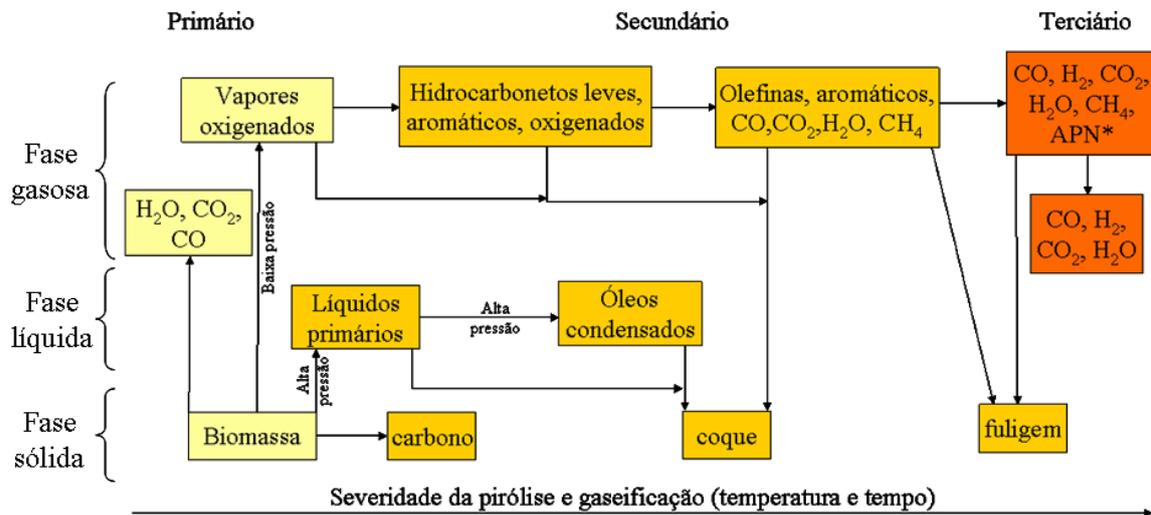


Figura 2.8 - Esquema de produção de combustíveis líquidos e de energia elétrica a partir da gaseificação de biomassa. (HUBER, 2006)



Um complexo sistema de reações ocorre entre as fases gasosa, líquida e sólida durante a gaseificação da biomassa, que incluem a pirólise, a oxidação parcial e a gaseificação com vapor (Figura 2.9) (HUBER, 2006). A pirólise é a decomposição térmica da matéria-prima em produtos gasosos, líquidos e sólidos sem presença de oxigênio ou vapor d'água e será descrita a seguir. O processo de oxidação parcial utiliza uma quantidade de oxigênio menor que a quantidade estequiométrica requerida para a combustão completa. A reforma com vapor envolve a reação da água com o carbono derivado da biomassa para produzir CO, CO₂ e H₂. As reações de deslocamento de água e de metanação são duas outras importantes reações que ocorrem durante a gaseificação. As principais reações que ocorrem no gaseificador são: reações de combustão (equações 2.2 e 2.3); reação entre o carbono e o vapor (equação 2.4); reação de Boudouard (equação 2.5); hidrogenação (equação 2.6) e metanação (equação 2.7) (KAMM, 2005).



*APN: aromáticos polinucleares.

Figura 2.9 - Conjunto de reações dos processos de gaseificação e pirólise. (HUBER, 2006)





O metano e os hidrocarbonetos produzidos no gaseificador podem ser tratados para gerar mais gás de síntese através de processos como a reforma a vapor (equação 2.8) e deslocamento de água (equação 2.9):



Em geral, catalisadores a base de Ni, são normalmente utilizados nos processos de reforma do gás natural e da nafta. Entretanto, um dos problemas é a desativação do catalisador devido ao envenenamento por enxofre, cloreto, metais alcalinos e a formação de coque.

A partir do gás de síntese gerado no gaseificador podem ser produzidos o metanol, alcanos, aldeídos ou álcoois. O metanol é ponto de partida para a produção de outros combustíveis e produtos químicos, como olefinas, gasolina, dimetil-éter (DME), metil-terc-butil-éter (MTBE), ácido acético e formaldeído. O gás de síntese também pode ser usado para a produção de alcanos (gasolina e diesel) através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), utilizando catalisadores de Fe ou Co. (HUBER, 2006)

A plataforma de gás de síntese proveniente do uso de biomassa é mostrada na Figura 2.10. (KAMM, 2005)

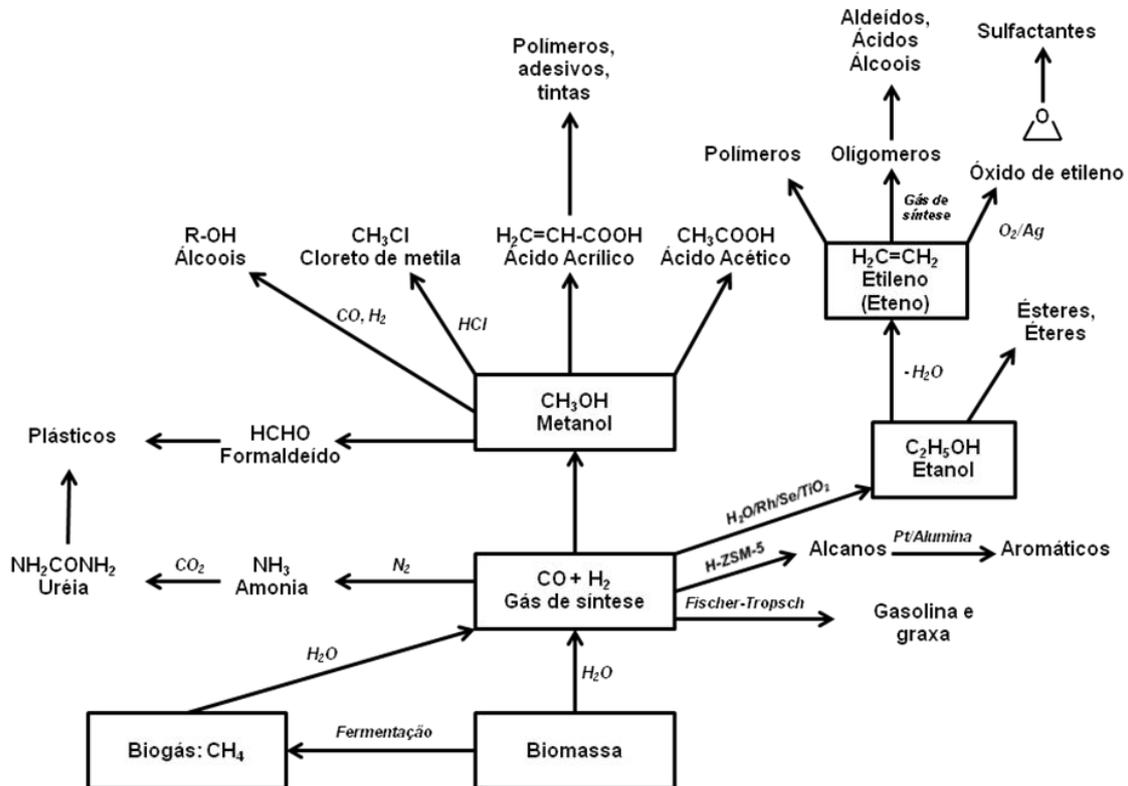


Figura 2.10 - A plataforma do gás de síntese proveniente do uso de biomassa. (KAMM, 2005)

2.4.2 - Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica da biomassa em produtos gasosos, líquidos e sólidos sem a presença de oxigênio ou vapor d'água. A pirólise pode ser classificada em pirólise lenta, na qual são produzidas grandes quantidades de coque, e a pirólise rápida, que produz principalmente um líquido de cor marrom escuro conhecido como bio-óleo. A Figura 2.11 mostra um exemplo desse líquido de cor marrom escuro.



Figura 2.11 – Bio-óleo: líquido de cor marrom escuro. (BIOMASS, 2010)

A pirólise rápida pode levar, também, a formação de produtos gasosos (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 e outros gases) e produtos sólidos (carvão). A distribuição dos produtos formados depende da composição da biomassa e, também, das condições do processo. As condições de processo que favorecem a formação de líquidos são: alta taxa de aquecimento, curto tempo de residência e temperaturas moderadas (HUBER, 2006). A Tabela 2.1 apresenta as condições de processo e os respectivos produtos obtidos.

Tabela 2.1 - Tecnologias de pirólise de biomassa, condições de reação e principais produtos. (AMBIENTE, 2009)

Tecnologia	Tempo de residência	Temperatura (° C)	Taxa de aquecimento	Principais produtos
Carbonização convencional	Horas - dias	300 - 500	Muito baixa	Carvão
Carbonização pressurizada	15 min - 2 h	450	Média	Carvão
Pirólise convencional	horas	400 - 600	Baixa	Carvão, líquidos, gases
Pirólise convencional	5 - 30 min	700 - 900	Média	Carvão, gases
Pirólise rápida	0,1 - 2 s	450 - 650	Alta	Líquidos
Pirólise rápida	< 1 s	650 - 900	Alta	Líquidos, gases
Pirólise rápida	< 1 s	1000 - 3000	Muito alta	Gases
Pirólise a vácuo	2 - 30 s	350 - 450	Média	Líquidos
Pirólise pressurizada	< 10 s	< 500	Alta	Líquidos

O bio-óleo é uma mistura complexa que contém cerca de 20 a 30% de água e uma grande variedade de compostos orgânicos como ácidos, aldeídos, açúcares, furanos, derivados de carboidratos, compostos fenólicos, aromáticos, derivados de lignina, entre outros (Tabelas 2.2 e 2.3). A composição do bio-óleo varia significativamente com o tipo de biomassa e com as condições da pirólise.

Tabela 2.2 - Composição química representativa de líquidos de pirólise rápida. (MESA, 2003).

Componentes	Massa (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: Lignina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos: formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos.	10-15
Carboidratos: celobiosan, α -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose	5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiacol, siringil	2-5
Furfuróis	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanonas	1-5

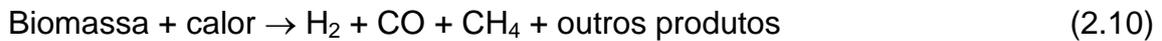
Tabela 2.3 - Composição química dos principais compostos do bio-óleo produzido a partir de diferentes matérias primas. (DYNAMOTIVE, 2001)

Compostos	Composição (% peso)		
	Bagaço de cana	Pinheiro (53% madeira; 43% casca)	Pinheiro (100% madeira)
Água	20,8	24,3	23,3
Lignina	23,5	24,9	24,7
Cellobiosan	--	1,9	2,3
Glioxan	2,2	1,9	2,3
Hidroxiacetaldeído	10,2	10,2	9,4
Levoglucosan	3,0	6,3	7,3
Formaldeído	3,4	3,0	3,4
Ácido fórmico	5,7	3,7	4,6
Ácido acético	6,6	4,2	4,5
Acetol	5,8	4,8	6,6

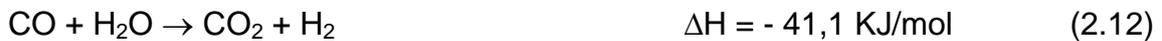
O acetol aparece sempre como um dos principais compostos presentes no bio-óleo e sua escolha para este trabalho se deu por esse motivo.

Uma grande variedade de biomassas tem sido utilizada para a produção de hidrogênio através da pirólise rápida (KAMM, 2005). O hidrogênio pode ser

produzido a partir do processo de pirólise rápida diretamente, desde que a operação ocorra em altas temperaturas e um longo tempo de residência. A equação 2.10 mostra esta reação.



O CH_4 e outros hidrocarbonetos formados podem passar por dois processos adicionais para a produção de mais hidrogênio: a reforma a vapor (equação 2.11) e a reação de deslocamento de água (equação 2.12):

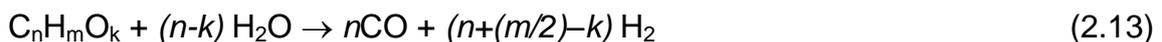


Além dos produtos gasosos, o bio-óleo também pode ser processado para a produção de hidrogênio. O óleo de pirólise pode ser separado em duas frações baseadas na solubilidade em água.

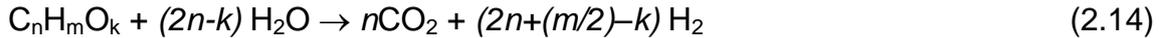
A fração do bio-óleo insolúvel em água é removida antes do início do processo quando adiciona-se mais água ao líquido pirolítico para sua remoção.

A fração do bio-óleo solúvel em água pode ser usada para a produção de hidrogênio através do processo de reforma.

A reforma a vapor do bio-óleo pode ser descrita pela seguinte equação (equação 2.13):



Esta reação é acompanhada pela reação de deslocamento de água (equação 2.12) de forma que o processo global pode ser representado por (equação 2.14):



Além dos gases e líquidos (bio-óleo) produzidos na pirólise, há também os sólidos. Esses sólidos são removidos no ciclone, logo após serem produzidos no reator de pirólise. A Figura 2.12 mostra o esquema de produção do bio-óleo, desde a moagem até a estocagem do bio-óleo.

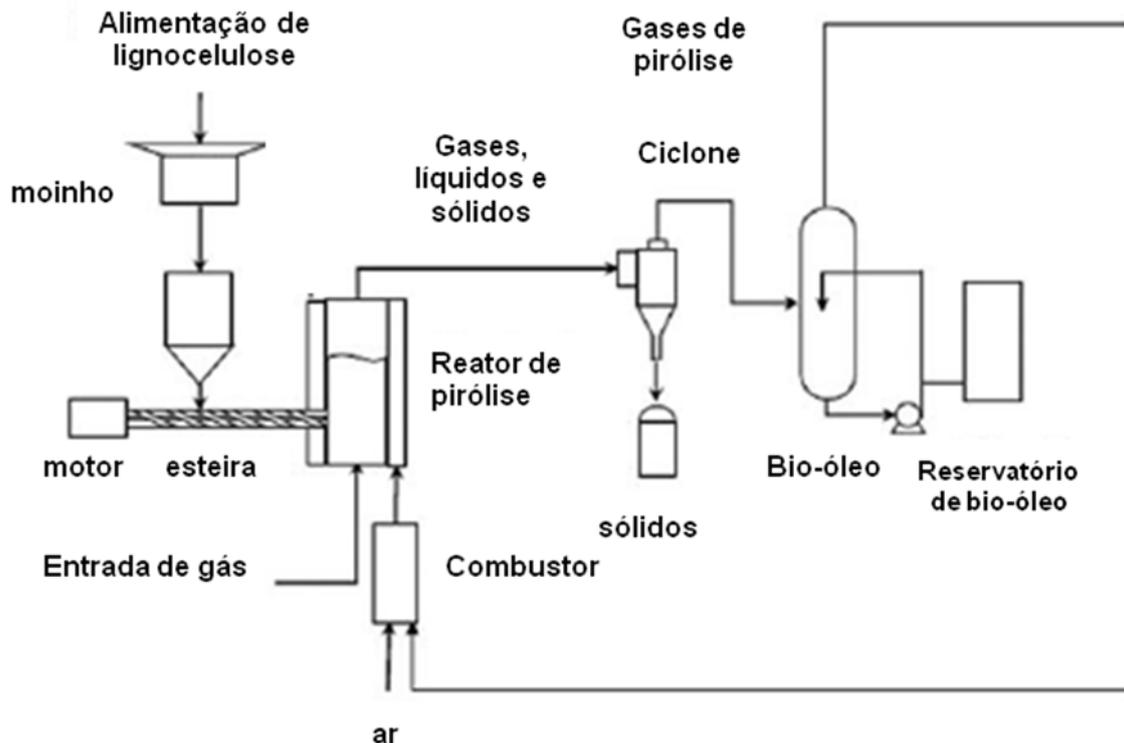


Figura 2.12 – Esquema da planta de pirólise rápida. (KAMM, 2005)

2.5 - Tecnologias de produção de hidrogênio a partir de bio-óleo

2.5.1 - A escolha dos catalisadores a serem utilizados

Catalisadores de Ni são os mais utilizados na indústria para todos os processos de reforma, principalmente pelo baixo custo do Ni. (BARBARO, 2009)

Apesar de apresentar alta atividade na reforma, o principal problema dos catalisadores a base de Ni é a alta capacidade de produzir depósitos de carbono o que acarreta a desativação do catalisador. Para solucionar esse

problema são preparados catalisadores com alto teor de Ni (em torno de 25% em peso).

Dentre os metais nobres (Pd, Pt, Ru e Rh), o Rh é o melhor metal para a quebra de ligações C-C envolvidos nos processos de reforma. O Rh também é um dos melhores metais utilizados para ativar a ligação C-H e também mostrou ter uma boa resistência à desativação por depósitos de carbono. A alta atividade do Rh permite ter uma baixa concentração do mesmo no catalisador, em torno de 0,1 a 1% em peso, o que significa uma vantagem econômica para a comercialização deste catalisador. Porém, este metal é raro e muito caro, o que o torna inviável economicamente. O Rh ainda possui um limitada atividade para a reação de deslocamento de água. Quando comparado com a Pt, esta possui uma maior atividade para a reação de deslocamento de água e também possui uma estabilidade térmica tão boa quanto o Rh.

Com relação aos suportes, a Al_2O_3 é um dos mais usados tanto na pesquisa quando na indústria e não somente por sua alta área específica, mas, também pela sua capacidade de aumento de produtividade e/ou seletividade através da interação metal-suporte e pelo fenômeno conhecido por spillover. (BARBARO, 2009)

2.5.2 - Reforma a vapor

A reforma a vapor tem sido aplicada a vários hidrocarbonetos, especialmente ao CH_4 . É a tecnologia mais madura e bem estabelecida para a produção de H_2 . A reforma a vapor é uma reação fortemente endotérmica, necessitando de fornecimento de calor. (BARBARO, 2009)

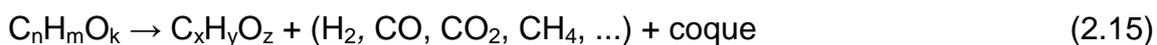
A reforma a vapor de compostos oxigenados ocorre de acordo com a fórmula genérica da equação 2.13, citada anteriormente. (BARBARO, 2009)

A equação de deslocamento de água (equação 2.12) ocorre simultaneamente, fazendo parte do processo. (BARBARO, 2009)

A soma das duas equações gera a equação 2.14. (BARBARO, 2009)

De acordo com a equação 2.14, o rendimento máximo de H₂ que pode ser obtido pela reforma de compostos oxigenados (correspondendo a conversão total a CO₂) é igual a $2+(m/2n)-(k/n)$ moles por mol de carbono na alimentação. Na realidade, esse valor é sempre menor pois as duas reações, tanto da reforma, quanto a de deslocamento de água são reversíveis. Em alguns casos, alguns subprodutos são formados em quantidades consideráveis, de acordo com a natureza do catalisador e das condições de reação usadas.

Em temperaturas ótimas de operação da reforma a vapor de compostos oxigenados, essas moléculas podem sofrer reação de decomposição térmica e ainda sofrer reações de craqueamento nos sítios ácidos dos catalisadores de acordo com a reação abaixo (equação 2.15): (BARBARO, 2009; RIOCHE, 2005)

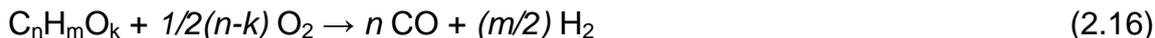


Essas reações que ocorrem paralelamente às reações de reforma a vapor e de deslocamento de água produzem depósitos de carbono e, conseqüentemente, a desativação do catalisador, levando a diminuição do rendimento de H₂.

2.5.3 - Oxidação parcial

A oxidação parcial é uma rota alternativa bastante atrativa para produção de H₂. Na oxidação parcial, os compostos oxigenados reagem com um agente oxidante (O₂) em quantidade inferior a quantidade estequiométrica exigida para a combustão completa. A oxidação parcial é uma reação exotérmica e, portanto, menos calor deve ser fornecido ao sistema reduzindo assim o custo de operação. (BARBARO, 2009)

A oxidação parcial de compostos oxigenados ocorre de acordo com a fórmula genérica abaixo (equação 2.16): (XUAN, 2009)

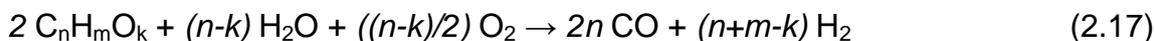


A desvantagem é que muitas vezes as proporções da mistura de oxigênio e reagente são explosivas e inflamáveis. Apesar disso, a produção de H_2 a partir da oxidação parcial tem sido estudada, principalmente em álcoois, tais como metanol e etanol. (BARBARO, 2009)

2.5.4 - Reforma oxidativa

A reforma oxidativa é a combinação das reações de oxidação parcial (exotérmica) com a reforma a vapor (endotérmica). A adição de O_2 na reação diminui a necessidade de fornecimento externo de calor.

A reforma oxidativa de compostos oxigenados que possui uma fórmula genérica $C_nH_mO_k$ e acontece segundo a soma das duas outras reação de reforma a vapor (equação 2.13) e oxidação parcial (equação 2.16) produzindo assim a equação 2.17, mostrada abaixo: (BARBARO, 2009)



2.5.5 – Reforma de compostos oxigenados

2.5.5.1 - Ácido acético

Basagiannis e Verykios (BASAGIANNIS, 2005; BASAGIANNIS, 2007A) estudaram a produção de H_2 a partir de biomassa via reforma a vapor do bio-óleo. A molécula representativa do bio-óleo utilizada por eles nesse trabalho foi o ácido acético. Os estudos foram realizados utilizando catalisadores de Ni, Ru, Rh, Pt e Pd suportados em Al_2O_3 , La_2O_3/Al_2O_3 e MgO/Al_2O_3 .

Os catalisadores dispersos em Al_2O_3 , tais como 1%Pt/ Al_2O_3 , 1%Pd/ Al_2O_3 , 1%Ru/ Al_2O_3 e 0,5%Rh/ Al_2O_3 mostraram baixa conversão e baixa estabilidade durante a reforma a vapor do ácido acético (Figura 2.13). Verificou-se que Ni e Ru foram os mais ativos dentre os catalisadores de Al_2O_3

estudados e, portanto, foram investigados posteriormente com adição de promotores.

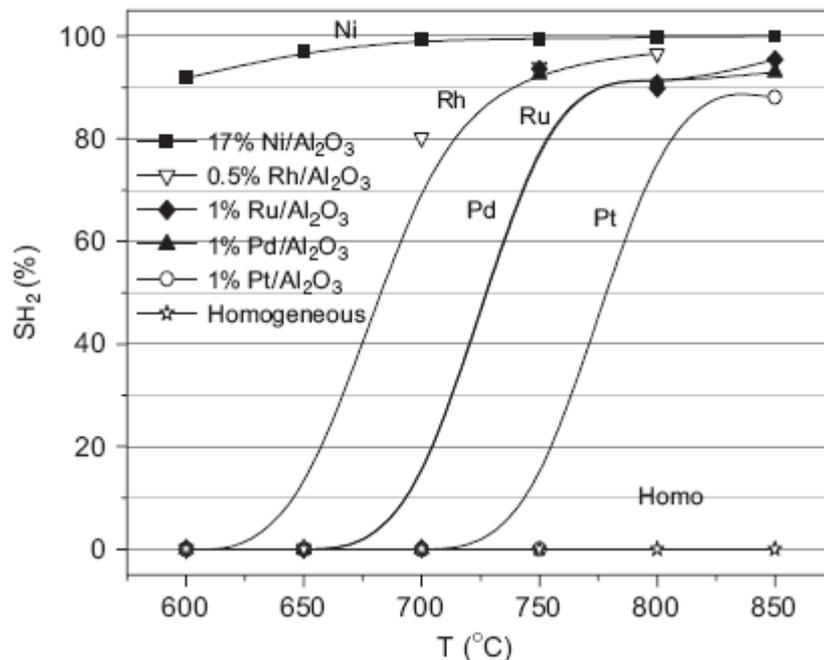


Figura 2.13 – Seletividade para produção de H₂ como função da temperatura em catalisadores de 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pd/Al₂O₃, 1%Ru/Al₂O₃, 0,5%Rh/Al₂O₃, 17%Ni/Al₂O₃ e ausência de catalisador (fase homogênea). Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H₂O/ácido acético: 3; fluxo: 290 cm³/min; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H₂O em He; P= 1atm. (BASAGIANNIS, 2007A)

Davidian e colaboradores (DAVIDIAN, 2008) estudaram a reforma do ácido acético utilizando catalisadores γ -Al₂O₃, 10%Ni/ γ -Al₂O₃, 3%Ni/K/La₂O₃/ γ -Al₂O₃ e catalisadores de Pt, Rh, Ru, Pd suportados em γ -Al₂O₃.

Os catalisadores de Ni, Pt, Rh, Ru e Pd suportados em γ -Al₂O₃ foram testados na reforma do ácido acético e, a temperatura de 800°C, verificou-se que suas atividades variaram muito pouco (todas em torno de 100%). Porém, a 600°C, verificamos a seguinte ordem: Ni >> Rh > Ru > Pd ≈ Pt (Figura 2.14).

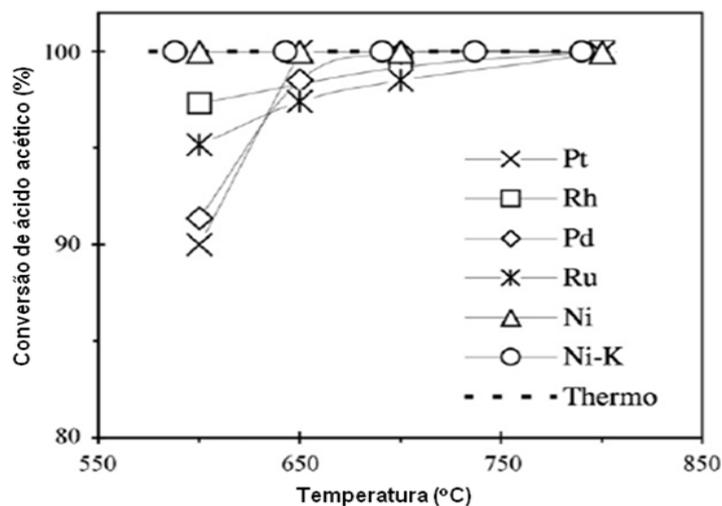


Figura 2.14 – Conversão do ácido acético na reação de reforma a vapor. Condições: massa de catalisador: 200mg, 5%vol de ácido acético em Ar; vazão total: 100mL/min. (DAVIDIAN, 2008)

A temperatura de 800°C, verificou-se a produção de 60 a 80% de H₂ para todos os catalisadores acima citados sendo maiores produções de acordo com os catalisadores de Ni >> Pt > Rh > Pd ≈ Ru (Figura 2.15).

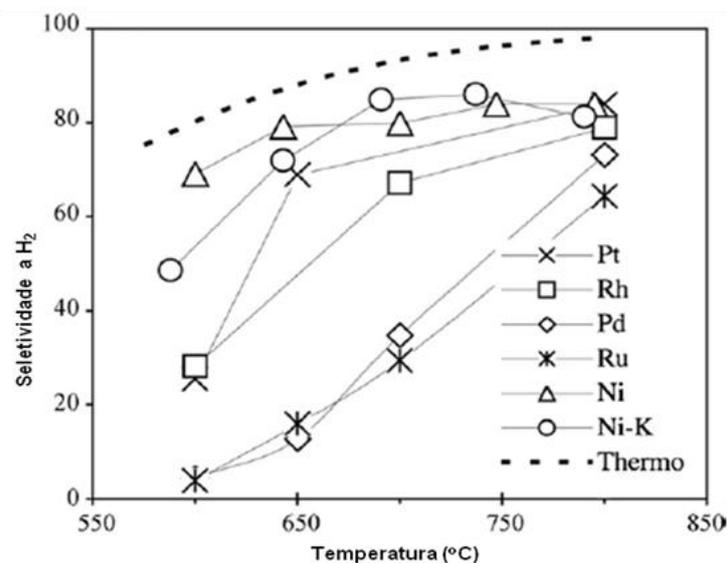


Figura 2.15 – Seletividade de H₂ na reação de reforma a vapor do ácido acético. Condições: massa de catalisador: 200mg, 5%vol de ácido acético em Ar; vazão total: 100mL/min. (DAVIDIAN, 2008)

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou ter uma baixa atividade na reação de reforma a vapor do ácido acético (seletividade para $\text{H}_2 \approx 5\%$). Adicionando-se o metal (Ni) a esse suporte verificou-se seletividade para H_2 entre 78 e 86% e, para o catalisador $\text{Ni/K/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, entre 85 e 95%. Verificou-se, também, uma menor formação de coque no catalisador $\text{Ni/K/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação ao $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. A adição de K e La_2O_3 reduziu a acidez do Al_2O_3 inibindo a formação de coque. O La_2O_3 pode estar envolvido também no ciclo do carbono, onde a formação de camadas de oxicarbonatos de lantânio (LaO_2CO_3) evitaria a formação de coque. Apesar do $\text{Ni/K/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ter tido o melhor desempenho entre os catalisadores, produziu uma maior quantidade de CH_4 .

Basagiannis e Verykios (BASAGIANNIS, 2006) procuraram avaliar o efeito do suporte na estabilidade dos catalisadores de Ni e Ru na reforma do ácido acético. Foram adicionados La_2O_3 e MgO à Al_2O_3 com o objetivo de diminuir sua acidez e, conseqüentemente, a formação de coque.

Os resultados da reforma a vapor do ácido acético nos catalisadores a base de Ni ($20\%\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $17\%\text{Ni/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) são apresentados nas Figuras 2.16 e 2.17. Os dois catalisadores apresentam resultados similares. A conversão do ácido acético foi completa apenas a elevadas temperaturas (800°C). Em temperaturas inferiores a 650°C , a seletividade para H_2 diminuiu com a formação de alguns subprodutos, tais como acetona e CH_4 .

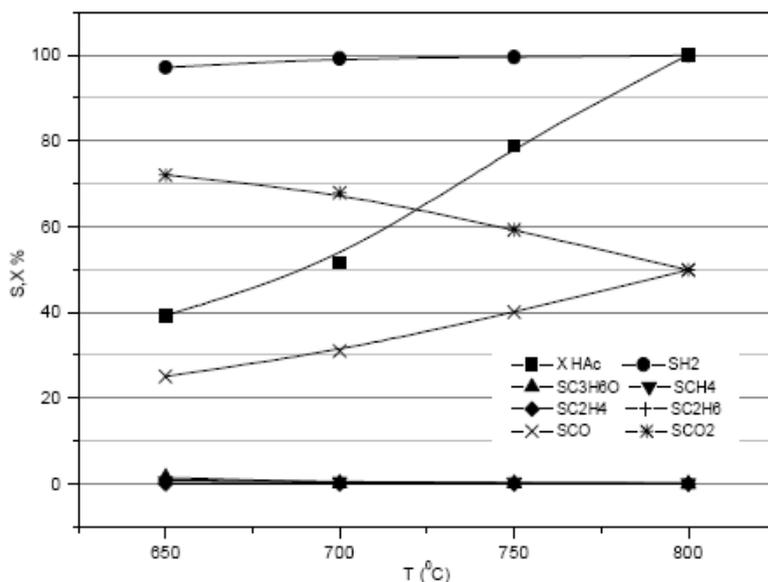


Figura 2.16 – Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 20%Ni/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. (BASAGIANNIS, 2006)

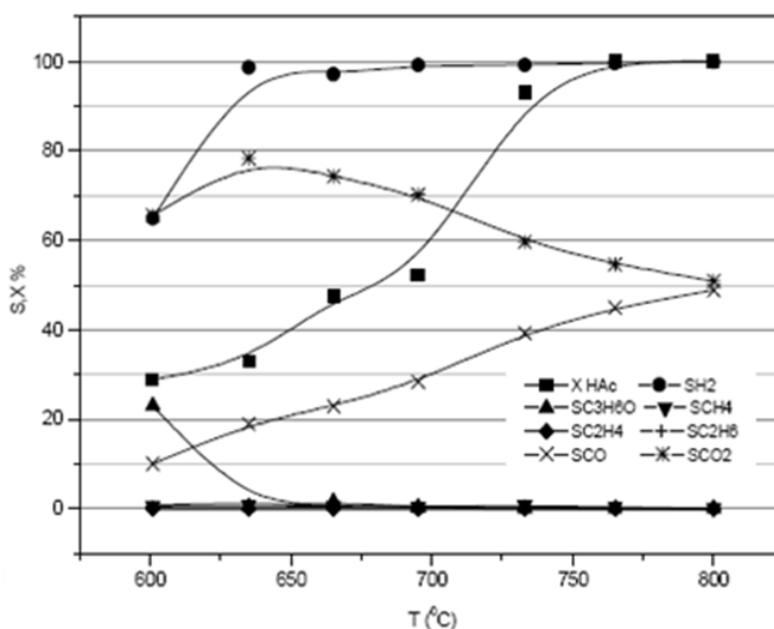


Figura 2.17 – Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 17%Ni/La₂O₃/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. (BASAGIANNIS, 2006)

A conversão de ácido acético para os três catalisadores de Ni pode ser vista na Figura 2.18. A atividade dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/La₂O₃/Al₂O₃ são similares. Para esses catalisadores a conversão do ácido acético é de 100% a temperaturas elevadas (800°C). Por outro lado, a conversão do ácido acético no catalisador Ni/MgO/Al₂O₃ se mantém em 100% mesmo em temperaturas em torno de 650°C (BASAGIANNIS, 2006).

A temperaturas acima de 700°C, a seletividade para H₂ é aproximadamente 100% e, isto significa que a reforma a vapor do ácido acético é a reação dominante e não ocorre a formação de outros subprodutos. Porém, a temperaturas inferiores a 700°C, a seletividade para H₂ diminui e subprodutos são formados, tais como acetona e CH₄.

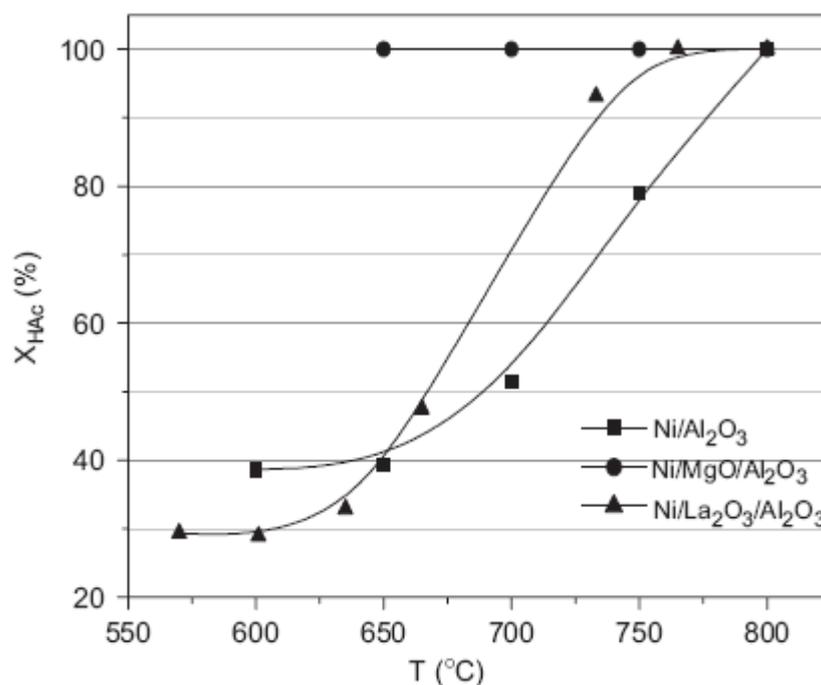


Figura 2.18 - Conversão de ácido acético como função da temperatura em catalisadores de Ni suportados em Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃ e MgO/Al₂O₃. Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H₂O/ácido acético: 3; fluxo: 290 cm³/min; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H₂O em He; P = 1atm. (BASAGIANNIS, 2005)

O aumento do teor de Ru (de 1 para 5%) e a adição de MgO promoveram a estabilidade do catalisador. O desempenho deste catalisador pode ser visto na Figura 2.19. Para temperaturas maiores que 700°C, os únicos produtos formados são CO, CO₂ e H₂. A conversão do ácido acético foi completa e a seletividade para H₂ de quase 100%. A temperaturas inferiores a 700°C, a conversão do ácido acético não foi completa e alguns subprodutos foram formados (acetona e traços de CH₄) resultando assim na redução da seletividade para H₂.

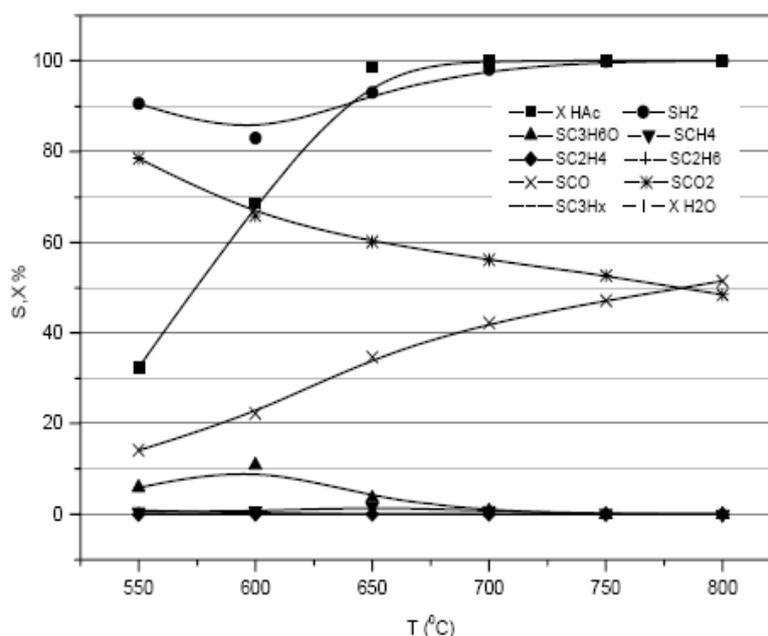


Figura 2.19 - Efeito da temperatura de reação na conversão do ácido acético e na seletividade dos produtos obtidos no catalisador 5%Ru/MgO/Al₂O₃. Condições: fluxo: 290 cm³/min, 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He. (BASAGIANNIS, 2005)

No caso dos catalisadores a base de Ru, verificou-se a seguinte ordem de atividade (Figura 2.20): 5%Ru/MgO/Al₂O₃ ≈ 5%Ru/La₂O₃/Al₂O₃ > 5%Ru/CeO₂/Al₂O₃ > 5%Ru/Al₂O₃.

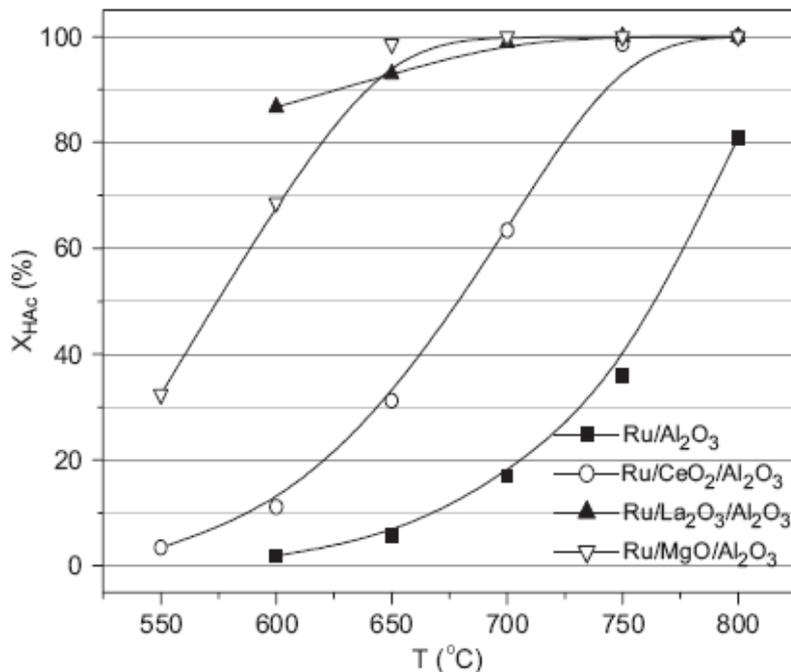


Figura 2.20 - Conversão de ácido acético em função da temperatura em catalisadores de Ru suportados em Al_2O_3 , CeO_2/Al_2O_3 , La_2O_3/Al_2O_3 e MgO/Al_2O_3 . Condições: massa de catalisador: 100 mg; razão H_2O /ácido acético: 3; fluxo: $290\text{ cm}^3/\text{min}$; alimentação: 7,5% ácido acético, 22,7% H_2O em He; $P = 1\text{ atm}$. (BASAGIANNIS, 2006)

Os resultados dos testes de estabilidade dos catalisadores 17%Ni/ La_2O_3/Al_2O_3 e 5% Ru/ MgO/Al_2O_3 são mostrados na Figura 2.21. Observou-se que para o catalisador 17%Ni/ La_2O_3/Al_2O_3 , a conversão de ácido acético variou entre 100 e 80% enquanto que a seletividade para H_2 mostrou-se acima de 95%. As seletividades para CO e CO_2 ficaram estáveis em 56 e 42% respectivamente, enquanto que o único subproduto observado foi o CH_4 porém, em baixa porcentagem. O catalisador 5%Ru/ MgO/Al_2O_3 apresentou excelente atividade catalítica em 35 horas de reação com conversão de ácido acético e seletividade para H_2 bem próximos a 100%. As seletividades para CO e CO_2 também ficaram estáveis em torno de 40 e 60% respectivamente, e o único subproduto observado foi o CH_4 , também em baixa porcentagem.

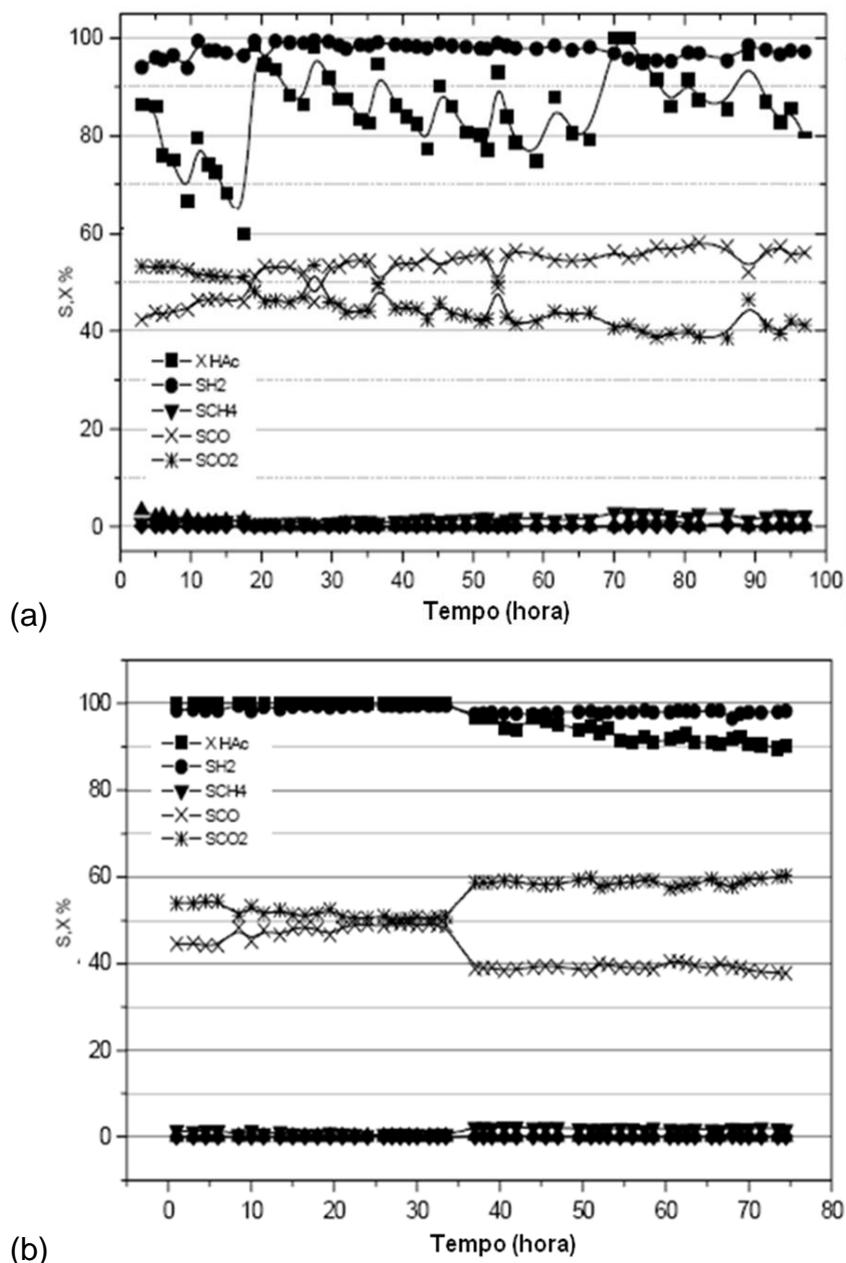


Figura 2.21 - Teste de estabilidade para o catalisador (a) 17%Ni/La₂O₃/Al₂O₃ e (b) 5% Ru/MgO/Al₂O₃ na reforma a vapor do ácido acético a 750°C. Condições: F = 290cc/min; (a) 7,5% ácido acético, 22,8% H₂O, 69,7% He e (b) 23,3% ácido acético, 70,7% H₂O, 6% He. (BASAGIANNIS, 2006)

Hu e Lu (HU, 2009) estudaram a estabilidade do catalisador de Ni/Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do ácido acético. (Figura 2.22)

Nota-se uma diminuição da conversão do ácido acético e da seletividade para H₂ e CO₂ e um aumento da seletividade para CO e acetona ao longo da

reação, indicando que o catalisador sofreu uma desativação pelo depósito de coque (13 mgC.h/gCat)

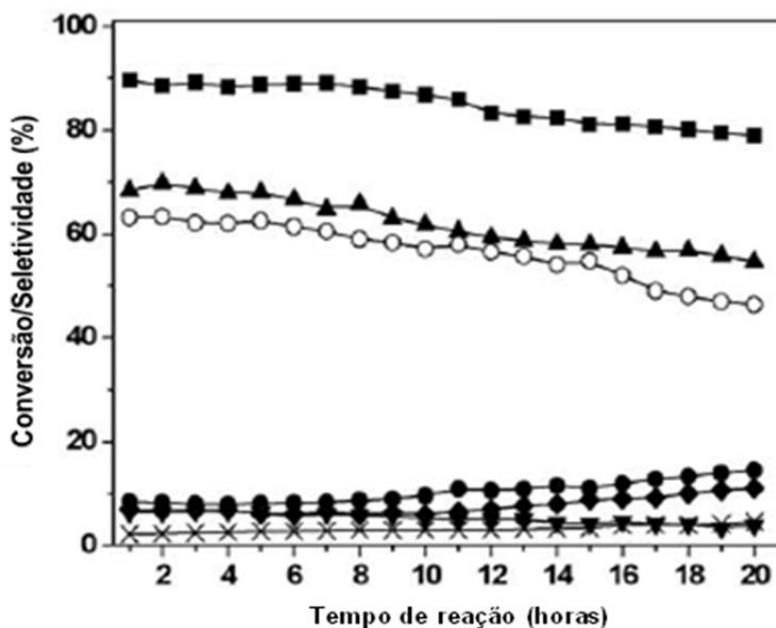


Figura 2.22 - Reforma a vapor do ácido acético. Condições: T = 600°C; P = 1 atm. (■) conversão do ácido acético; seletividade para: (▲) H₂; (○) CO₂; (●) CO; (▼) CH₄; (◆) acetona; (X) ceteno. (HU, 2009)

Takanabe e colaboradores (TAKANABE, 2004) estudaram a reforma do ácido acético no catalisador Pt/ZrO₂.

A conversão de ácido acético utilizando Pt/ZrO₂ foi de 100% durante todo o experimento, como pode ser visto na Figura 2.23. Durante a reação foi observada a formação de H₂, CO, CO₂, CH₄ e principalmente acetona.

No início da reação (5 minutos) H₂ e CO₂ eram os produtos principais (CH₄ e CO também foram observados em pequenas quantidades). Após 25 minutos de reação, os rendimentos de CO₂ e H₂ caíram drasticamente, justamente quando foi observado um aumento da produção de acetona.

A reação da reforma a vapor do ácido acético no suporte ZrO₂ também foi estudada (Figura 2.24). Os resultados mostraram conversões altas de ácido acético (aproximadamente 90%), porém, não foi observada a formação dos produtos de reforma a vapor (H₂ e CO), mas apenas acetona e CO₂. A

formação de acetona e CO₂ pode ocorrer através de reação de cetonização (equação 2.18):



Para este caso, a conversão de ácido acético e o rendimento dos produtos foram constantes por até 3 horas de reação.

Os dois catalisadores (Pt/ZrO₂ e ZrO₂) se mostraram eficientes para a conversão do ácido acético, a diferença básica é a não formação dos produtos de reforma no suporte, indicando que a Pt é essencial para a reforma a vapor do ácido acético.

Através de análise termogravimétrica (ATG) para quantificar o coque formado na superfície do catalisador, verificou-se a formação de 1,2% e 0,8% de coque após 3 horas de reação, nos catalisadores de Pt/ZrO₂ e ZrO₂, respectivamente.

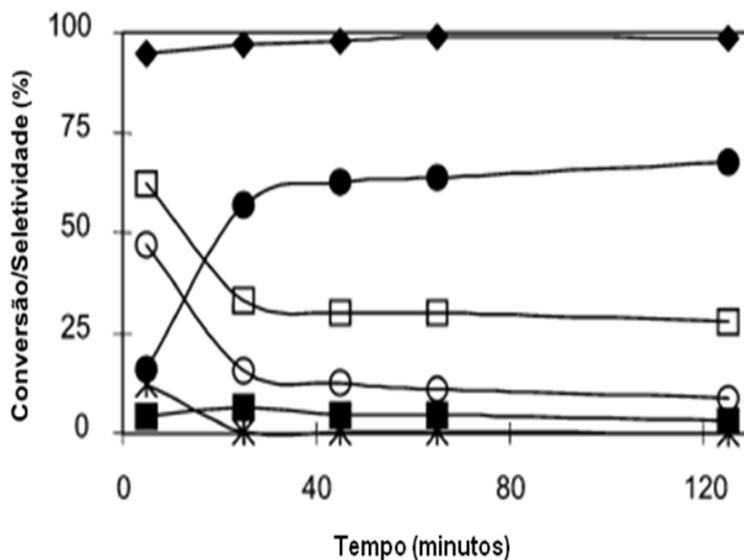


Figura 2.23 – Conversão e seletividade para a reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador Pt/ZrO₂. Condições: T = 452°C; S/C = 5. (◆) conversão do ácido acético; seletividade para: (●) acetona; (□) CO₂; (○) H₂; (■) CO; (✱) CH₄. (TAKANABE, 2004)

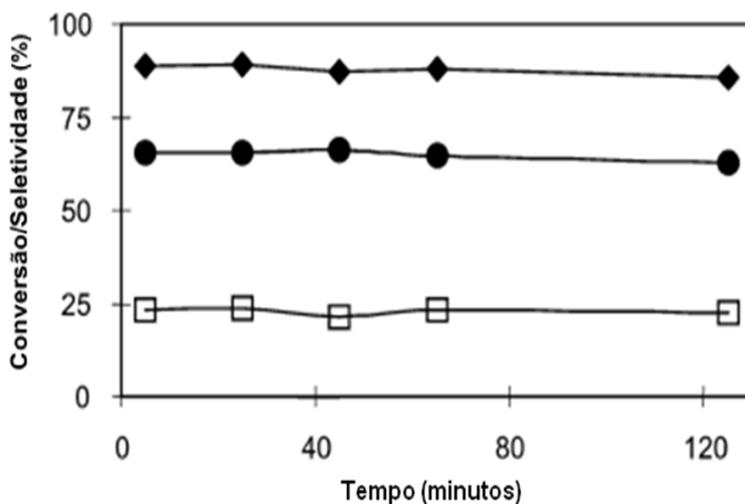


Figura 2.24 – Conversão e seletividade para a reforma a vapor do ácido acético no suporte ZrO_2 . Condições: $T = 452^{\circ}C$; $S/C = 5$. (◆) conversão do ácido acético; seletividade para: (●) acetona; (□) CO_2 . (TAKANABE, 2004)

O catalisador Pt/ZrO_2 foi muito ativo com uma seletividade para H_2 próxima ao equilíbrio termodinâmico (60%). Porém o catalisador sofreu desativação por bloqueio dos sítios ativos pela formação de óxido de mesitila proveniente da acetona derivada do ácido acético.

Dando continuidade ao trabalho anterior, Takanabe e colaboradores (TAKANABE, 2006B) compararam a reforma a vapor do ácido acético com a reforma a vapor da acetona utilizando o mesmo catalisador (Pt/ZrO_2) e fizeram estudos de estabilidade, onde foi possível concluir que o catalisador Pt/ZrO_2 desativa muito mais rapidamente na reforma a vapor da acetona do que na reforma a vapor do ácido acético, como mostrado na Figura 2.25.

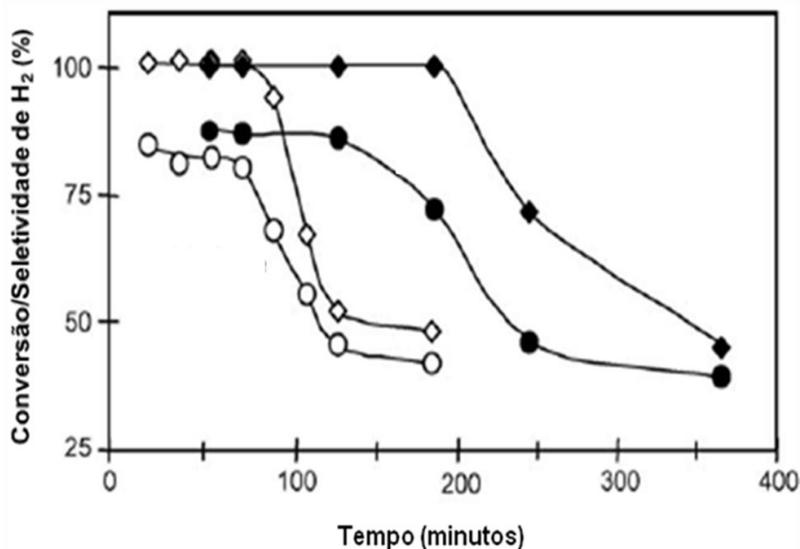


Figura 2.25 - Comparação de conversão de ácido acético e acetona e seletividade de H₂ para as reações de reforma a vapor do ácido acético e acetona utilizando Pt/ZrO₂. Condições: T = 452°C; S/C = 5. Ácido acético: (◆) conversão, (●) seletividade para H₂; acetona: (◇) conversão, (○) seletividade para H₂. (TAKANABE, 2006B)

Takanabe e colaboradores (TAKANABE, 2006A) ainda estudaram, mais uma vez, a reforma a vapor do ácido acético e neste trabalho eles avaliaram o mecanismo desta reação que será descrito na seção 2.6.1 (página 55).

2.5.5.2 - Etanol

Zhang e colaboradores (ZHANG, 2007) estudaram a conversão de etanol utilizando catalisadores de Ir, Co e Ni suportados em CeO₂. Esses três catalisadores foram considerados ativos e seletivos para produção de H₂ a partir da reforma a vapor do etanol. O Ir/CeO₂ foi o catalisador mais ativo e seletivo para a produção de H₂ (Figura 2.26).

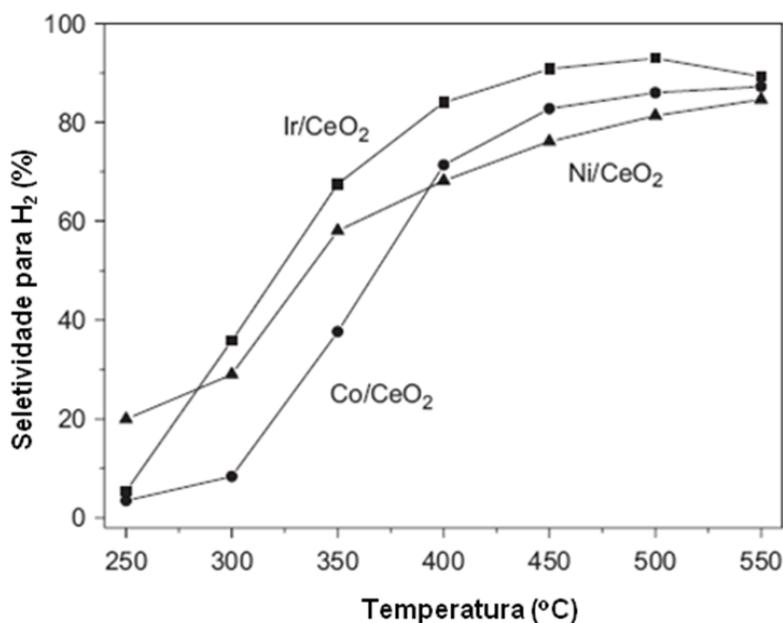


Figura 2.26 – Seletividade para H₂ na reforma a vapor do etanol em catalisadores de Ir, Co e Ni suportados em CeO₂. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. (ZHANG, 2007)

Para o catalisador Ni/CeO₂ a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído e a decomposição do etanol a CH₄, H₂ e CO foram as principais reações a temperaturas baixas (<350°C), e o CO produzido foi convertido a CO₂ pela reação de deslocamento de água. Acima de 350°C, o etanol e compostos intermediários, tais como acetaldeído e acetona, foram completamente convertidos a H₂ (Figura 2.26), CH₄, CO₂ e CO (Figura 2.27). (ZHANG, 2007)

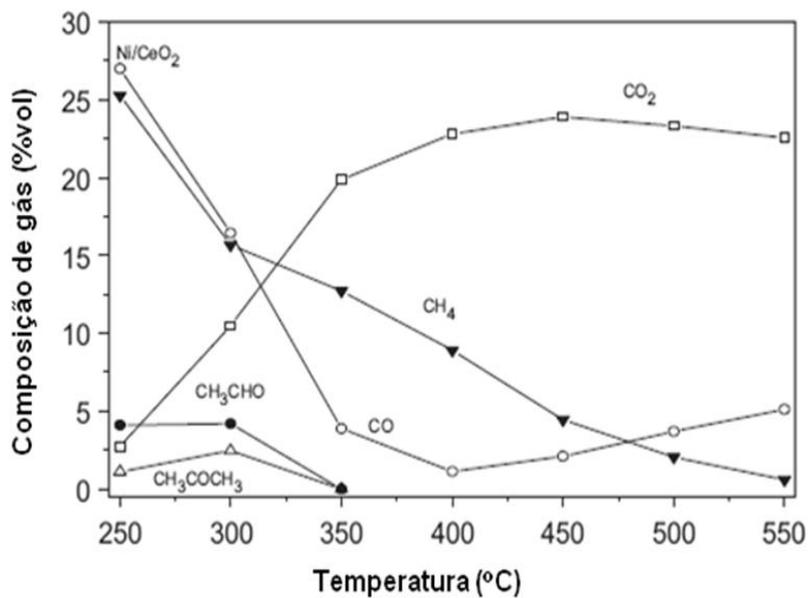


Figura 2.27 - Efeito da temperatura de reação na distribuição dos produtos formados na reação de reforma a vapor do etanol em Ni/CeO₂. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. (ZHANG, 2007)

O catalisador de Ni/CeO₂ mostrou-se bastante estável na reforma a vapor a 350°C, sendo observada apenas a presença de H₂, CO, CO₂ e CH₄. (Figura 2.28)

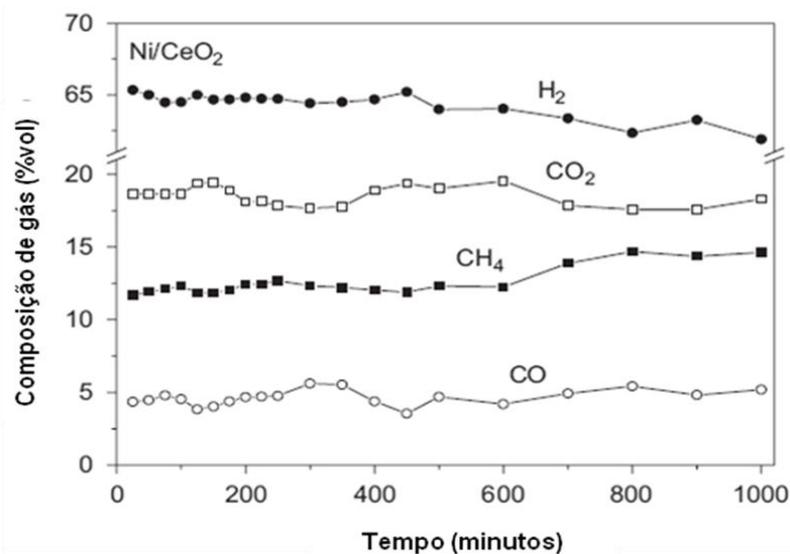


Figura 2.28 – Teste de estabilidade para o Ni/CeO₂ na reforma a vapor do etanol a 350°C. Condições: massa de catalisador: 200 mg; razão C₂H₅OH/H₂O/He: 2/18/80 vol%. (ZHANG, 2007)

O melhor desempenho do catalisador Ir/CeO₂ pode ser atribuído a forte interação Ir - CeO₂ e a propriedade redox do CeO₂. O CeO₂ tem uma excelente propriedade redox devido a rápida capacidade de redução de Ce⁺⁴ a Ce⁺³ associada a formação de vacâncias de oxigênio na sua superfície.

De acordo com o mecanismo de reforma a vapor do etanol, o metal (Ir) deve ativar a molécula de etanol e promover a reação entre o CH₃CHO adsorvido e os grupos OH dissociados da água que estão adsorvidos no CeO₂.

Por essa razão, o primeiro produto desta reação é o acetaldeído e, a reação deste intermediário com os grupos OH leva a formação de CH₄ e CO.

O Ir favorece a ativação do etanol e o CeO₂ tem alta mobilidade e portanto adsorve mais facilmente os grupos OH em sua superfície. Essa alta mobilidade faz com que as moléculas de água adsorvam em temperaturas muito mais baixas.

Provavelmente é por isso que o catalisador Ir/CeO₂ apresentou um desempenho promissor para a reforma a vapor do etanol e seus intermediários ainda em temperaturas inferiores a 350°C.

Entretanto, as concentrações baixas do CO são atribuídas a eficiente reação de deslocamento de água promovida pela alta mobilidade superficial dos grupos OH da CeO₂.

Metais nobres suportados em CeO₂ tem uma grande capacidade de promover a reação de deslocamento de água, essa propriedade está relacionada ao caráter redox do CeO₂. CO adsorvido nas partículas de Ir reduzem a superfície do CeO₂ para gerar CO₂, e a água reoxida a superfície do CeO₂ gerando H₂.

Fatsikostas e colaboradores (FATSIKOSTAS, 2001) estudaram a conversão do bio-óleo para a produção de H₂ utilizando o etanol como molécula modelo representativa do bio-óleo. Os catalisadores Ni/La₂O₃ e o Ni/La₂O₃/Al₂O₃ apresentaram alta atividade e estabilidade na reforma a vapor do etanol, não sendo observada desativação significativa ao longo da reação.

Fatsikostas e colaboradores (FATSIKOSTAS, 2002) também investigaram o efeito do suporte (Al₂O₃, La₂O₃, MgO e YSZ) no desempenho do catalisador a base de Ni na reforma a vapor do etanol para produção de H₂ para células a combustível. Os catalisadores Ni/La₂O₃, Ni/Al₂O₃ e Ni/YSZ apresentaram alta atividade e seletividade ao H₂ na reação de reforma a vapor do etanol. Ao contrário de Ni suportado em Al₂O₃, YSZ e MgO, o Ni/La₂O₃ apresentou alta estabilidade catalítica que pode ser melhorada se houver um aumento da temperatura de reação e da razão H₂O/etanol na alimentação.

Todos os catalisadores apresentaram boa estabilidade, apesar do Ni/La₂O₃ apresentar melhor desempenho dentre eles. Após um tempo de reação, o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou uma ligeira desativação.

O catalisador de Ni/MgO também apresentou boa estabilidade, porém mostrou a mais baixa seletividade para H₂ dentre os catalisadores estudados. (Figura 2.29)

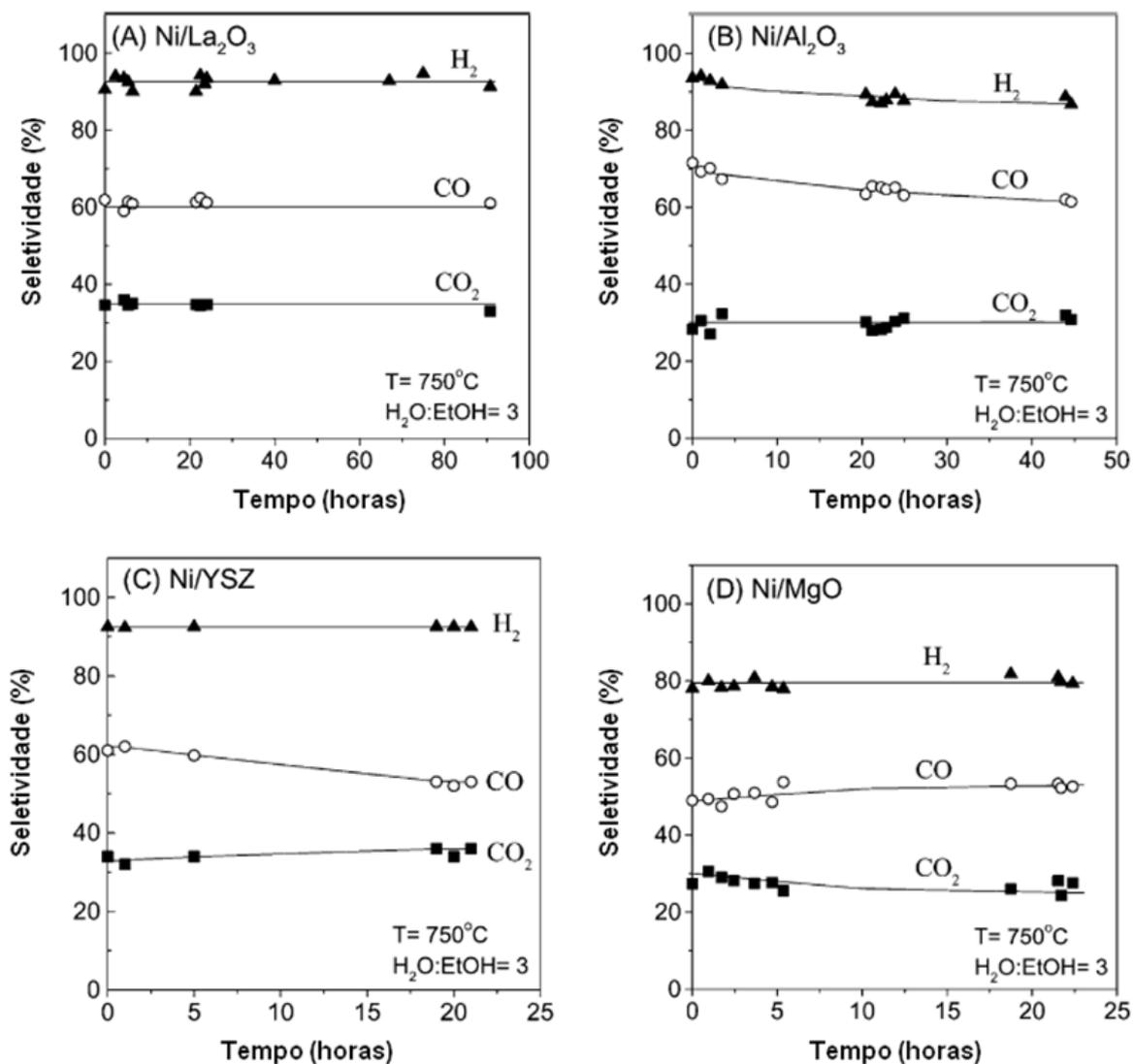


Figura 2.29 – Seletividades de H₂, CO e CO₂ em catalisadores de Ni (17%) suportados em: (A) La₂O₃; (B) Al₂O₃; (C) YSZ e (D) MgO. Condições experimentais: T = 750°C, massa de catalisador: 100mg, diâmetro de partícula 0,09 < d_p < 0,18 mm, H₂O/etanol = 3/1, fluxo 160mL/min. (FATSIKOSTAS, 2002)

2.5.5.3 - Acetona

Takanabe e colaboradores (TAKANABE, 2006A) estudaram a reforma a vapor da acetona e compararam com a reforma a vapor do ácido acético. Os resultados foram mostrados na seção seção 2.5.5.1 (página 38).

Hu e Lu (HU, 2007; HU, 2009) também fizeram estudos de reforma a vapor da acetona utilizando catalisador de Ni/Al₂O₃.

A conversão completa de acetona ocorreu em temperaturas acima de 500°C. Pode-se verificar a partir dos testes de estabilidade (Figura 2.30) da acetona, que a alta taxa de formação de coque (29 mg C/g catalisador/h) na reforma a vapor da acetona provocou uma queda acentuada em sua conversão e da seletividade para H₂. Verificou-se, também (Figura 2.30) que a seletividade para CO, CH₄ e ceteno não variaram significativamente durante os testes de estabilidade.

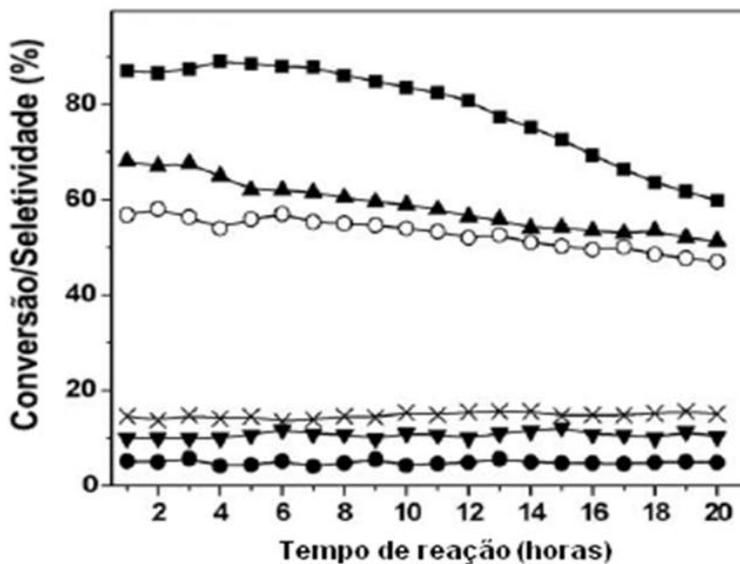


Figura 2.30 - Reforma a vapor da acetona. Condições: T = 600°C; P = 1 atm.

(■) conversão do acetona; seletividade para: (▲) H₂; (○) CO₂; (●) CO; (▼) CH₄; (X) ceteno. (HU, 2009)

2.5.5.4 - Acetol

O acetol é um composto oxigenado que possui uma hidroxila terminal e uma carbonila. A Figura 2.31 mostra a fórmula estrutural do acetol (hidroxi-acetona ou 1-hidroxi-2-propanona).

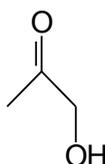


Figura 2.31 - Fórmula estrutural do acetol.

A reforma a vapor do acetol foi estudada por Ramos e colaboradores (RAMOS, 2007) utilizando catalisadores de Ni-Al coprecipitados com La e Co. Foi estudada também a reação na fase homogênea, sem catalisador. Foram avaliados o efeito da temperatura de reação e da razão água/acetol (S/C) na atividade e na seletividade.

A presença de catalisador na reação aumenta a formação de H_2 e CO_2 , enquanto que, a seletividade para CH_4 , CO e hidrocarbonetos C_2 diminui. A $650^\circ C$, um aumento da razão S/C causou, também, o aumento da formação de H_2 e CO_2 e da conversão de acetol. A presença de La aumentou a formação de CH_4 , CO_2 , hidrocarbonetos C_2 e a conversão de acetol.

Os rendimentos em H_2 seguiram a seguinte ordem: Ni-Al \approx Ni-Co-Al (Co/Ni = 0,25) > Ni-Co-Al (Co/Ni = 0,025) > Ni-Al-La (4% La_2O_3) > Ni-Al-La (8% La_2O_3) > Ni-Al-La (12% La_2O_3).

Os catalisadores de Ni-Al-La (8% e 12% La_2O_3) foram os que apresentaram os valores mais altos de conversão do acetol enquanto que os catalisadores com Co mostraram valores mais baixos de conversão. O catalisador com maior quantidade de La foi o que apresentou maior conversão do acetol, porém, também com maior formação de CH_4 , CO_2 e hidrocarbonetos C_2 . Todos os catalisadores modificados com La apresentaram menor seletividade para H_2 o que foi atribuído à diminuição da dispersão do Ni devido a grande quantidade de La.

Bimbela e colaboradores (BIMBELA, 2009) também estudaram a reforma a vapor do acetol utilizando catalisadores com 23, 28 e 33% de Ni(Ni+Al).

Os resultados mostrados na Tabela 2.4 indicaram um aumento do rendimento de H₂ quando há um aumento da razão W/m_{acetol} . A conversão de acetol, assim como os rendimentos de H₂ e CO₂ aumentaram significativamente enquanto que CO, CH₄ e hidrocarbonetos C₂ decresceram.

A comparação dos resultados da Tabela 2.4 com resultados apresentados para a reação em fase homogênea (ausência de catalisador) mostrou o efeito do catalisador nesta reação. A presença do catalisador aumenta significativamente os rendimentos de H₂ e CO₂ e diminui os rendimentos de CO, CH₄ e hidrocarbonetos C₂.

Tabela 2.4 – Influência da razão W/m_{acetol} na reforma a vapor do acetol (Condições: S/C = 5,58; tempo de reação = 2 horas; temperatura = 650°C; catalisador = 33% Ni; taxa de alimentação = 0,17 mL/min.) (BIMBELA, 2009)

	$W/m_{\text{acetol}} =$ 0,29	$W/m_{\text{acetol}} =$ 0,89	$W/m_{\text{acetol}} =$ 1,47	homogênea
Conversão de acetol (%)	44,70	71,33	73,30	23,86
Rendimento de H ₂ (%)	58,73	65,90	66,88	48,54
Rendimento de CO (%)	20,00	9,00	8,38	33,98
Rendimento de CO ₂ (%)	17,13	23,48	23,58	8,51
Rendimento de CH ₄ (%)	3,04	1,16	1,02	6,71
Rendimento de C ₂ (%)	1,09	0,00	0,00	2,14

Após estudos para definir qual a melhor razão W/m_{acetol} , definiu-se que a melhor razão a ser usada seria 0,89, já que, aumentando essa razão de 0,89 para 1,47 houve uma mudança relativamente pequena comparando os rendimentos na Tabela 2.4.

A Tabela 2.5 mostra, então, os resultados de rendimentos dos produtos de reação da reforma a vapor do acetol utilizando W/m_{acetol} de 0,89. Variou-se a temperatura de reação (550, 650 e 750°C) e utilizou-se os três catalisadores

(23, 28 e 33% Ni). Para todos os catalisadores, o aumento da temperatura causou um aumento da conversão de acetol e dos rendimentos de H₂, CO e CO₂. Houve um aumento dos rendimentos de CH₄ e hidrocarbonetos C₂ quando elevou-se a temperatura de 550 para 650°C e uma diminuição quando de 650 para 750°C. Essa diminuição foi muito maior para o catalisador de 33% Ni.

Tabela 2.5 – Influência da temperatura e porcentagem de Ni no catalisador na reação de reforma a vapor do acetol. (Condições: massa de catalisador = 30 mg, tempo de reação = 2 horas; taxa de alimentação = 0,17 mL/min; W/m_{acetol} = 0,89 g catalisador/g acetol) (BIMBELA, 2009)

Ni (%)	23	23	23	28	28	28	33	33	33
T (°C)	550	650	750	550	650	750	550	650	750
C. Ac. (%) *	11,84	74,34	99,05	38,15	91,53	97,83	35,65	71,33	93,32
Rendimento (g/g acetol)									
H ₂	0,011	0,114	0,163	0,058	0,156	0,169	0,056	0,110	0,152
CO	0,075	0,218	0,299	0,093	0,181	0,250	0,080	0,211	0,269
CO ₂	0,071	0,899	1,287	0,495	1,303	1,343	0,473	0,863	1,191
CH ₄	0,006	0,023	0,001	0,011	0,013	0,002	0,011	0,016	0,015
C ₂	0,002	0,006	0,002	0,003	0,003	0,001	0,002	0,011	0,002

* C.Ac. (%) – Conversão de Acetol (%)

Verificou-se, a 750°C, rendimentos de H₂ bem próximos das condições de equilíbrio para todos os catalisadores (Figura 2.32, 2.33 e 2.34). Exceto para o catalisador 28% Ni, todos os outros catalisadores apresentaram um decréscimo do rendimento de H₂ a temperatura de 650°C. E para todos os catalisadores, a temperatura de 550°C, houve baixo rendimento de H₂. Durante o tempo de reação, de uma forma geral, verificou-se uma diminuição da atividade catalítica e desativação do catalisador por depósito de carbono em seus sítios ativos.

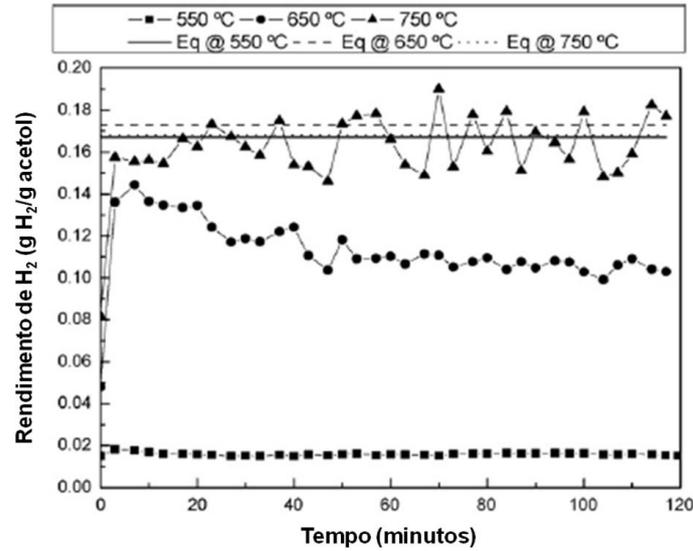


Figura 2.32 – Influência da temperatura no rendimento de H₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 23% Ni, $W/m_{\text{acetol}} = 0,89$ g catalisador/g acetol.) (BIMBELA, 2009)

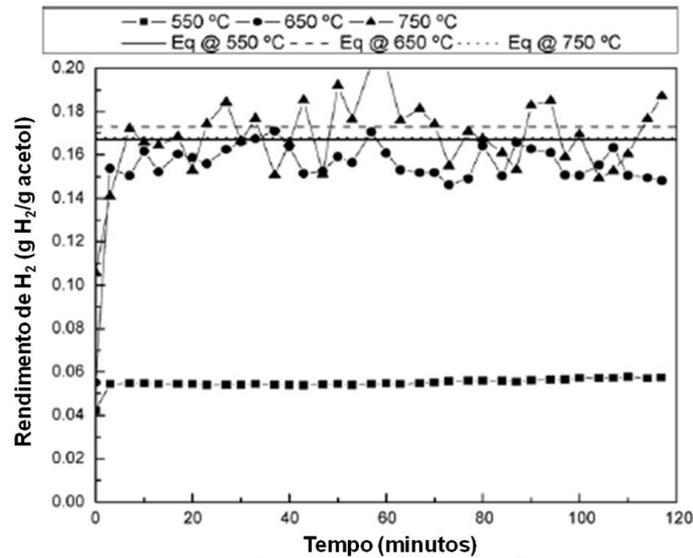


Figura 2.33 – Influência da temperatura no rendimento de H₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 28% Ni, $W/m_{\text{acetol}} = 0,89$ g catalisador/g acetol.) (BIMBELA, 2009)

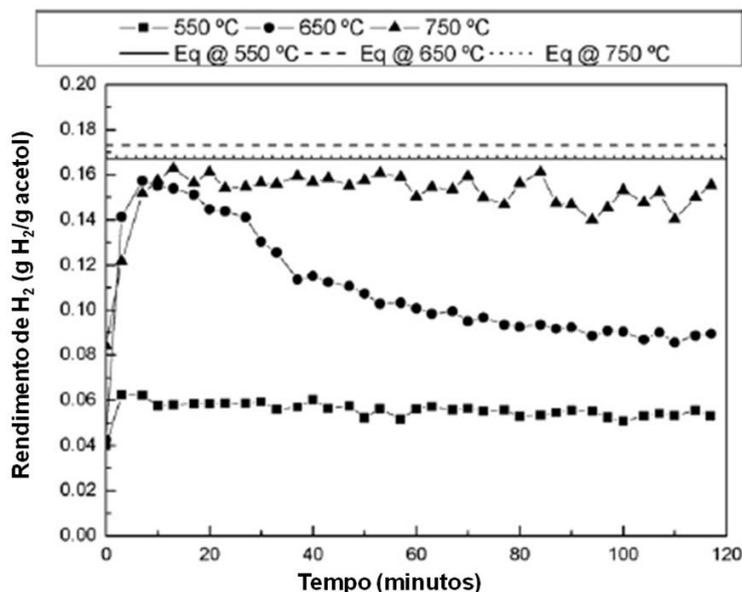


Figura 2.34 – Influência da temperatura no rendimento de H₂ na reação de reforma a vapor do acetol (Condições: catalisador 33% Ni, W/m_{acetol} = 0,89 g catalisador/g acetol.) (BIMBELA, 2009)

Medrano e colaboradores (MEDRANO, 2009) também estudaram a adição de Ca e Mg ao catalisador Ni/Al para aumentar a sua força mecânica. Após reações e estudos iniciais com o ácido acético, verificou-se que os melhores catalisadores a serem estudados na reforma a vapor do acetol seriam: 0,12 Ca e 0,26 Mg.

Tabela 2.6 – Resultados da reforma a vapor do acetol a 650°C (Condições: tempo de reação = 2 horas; W/m_{acetol} ≈ 2 g catalisador/g acetol) (MEDRANO, 2009)

	Ni/Al	Ni/Al – Ca 0,12	Ni/Al – Mg 0,26
Conversão de Acetol (%)	94,57	88,78	91,40
Rendimento(g/g acetol)			
H ₂	64,58	62,18	63,50
CO	9,88	13,07	10,43
CO ₂	22,44	20,19	22,22
CH ₄	1,57	2,31	1,73
C ₂ H ₄	1,23	1,91	1,78
C ₂ H ₆	0,30	0,34	0,35

Para este trabalho verificou-se que o desempenho da reação não melhorou com a adição de Mg ou Ca ao catalisador Ni/Al. Nota-se que (Tabela

2.6), rendimentos de produtos e conversão do acetol utilizando catalisadores com adição de Mg ou Ca foram inferiores aos rendimentos de produtos e conversão do acetol para o catalisador Ni/Al original.

De acordo com os trabalhos apresentados até aqui, verifica-se que os catalisadores a base de Ni são os catalisadores que apresentam melhores resultados dentre todos os estudados.

2.5.5.5 - Bio-óleo

Wang e colaboradores (WANG, 1998) estudaram a produção de H₂ a partir da reforma do bio-óleo. O bio-óleo foi produzido a partir da pirólise rápida, da biomassa do óleo de álamo.

Neste estudo, foram utilizados catalisadores comerciais de Ni que são mostrados na Tabela 2.7. Verificou-se que o bio-óleo e a sua fração aquosa podem produzir até 85% de H₂ utilizando catalisadores comerciais de Ni.

Os catalisadores da série ICI 46 apresentaram um desempenho satisfatório com nenhuma formação de coque.

Para o catalisador UCI G-91, uma diminuição da razão S/C (vapor/carbono) causou um aumento do rendimento de CO e diminuição dos rendimentos de H₂ e CO₂ para reação de reforma a vapor do bio-óleo a 750°C. Durante a reação também foi verificado a decomposição térmica do bio-óleo com acúmulo visível de coque e além disso, esse acúmulo causou um decréscimo do rendimento de H₂.

Os catalisadores foram facilmente regenerados através da gaseificação dos compostos de carbono formados na superfície dos catalisadores.

Os autores indicam que os catalisadores a base de Ni foram os mais ativos.

Tabela 2.7 - Catalisadores utilizados nos estudos de produção de hidrogênio a partir da reforma do bio-óleo. (WANG, 1997)

Nome de Referência	Composição
S.U.	NiO, Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , MgO
UCI G-90C	15% Ni, (70-76% Al ₂ O ₃ 5-8% CaO)
ICI 25-4M	15% NiO, 70% Al ₂ O ₃ , 13% CaO, 1,5% K ₂ O promotor
ICI 46-1	10-25% NiO, 1,5% K ₂ O promotor
UCI G-90B	11% Ni, (76-82% Al ₂ O ₃ , 6-9% CaO)
UCI C18HC	42% CuO, 47% ZnO, 10% Al ₂ O ₃
BASF G1-25S	15% Ni
ICI 46-4	NiO, CaO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
UCI G-91	11% Ni, (76-82% Al ₂ O ₃ , 6-9% CaO), K ₂ O promotor
Ni-Mg	NiO, MgO, Al ₂ O ₃

Garcia e colaboradores (GARCIA, 2000) realizaram um novo estudo sobre a produção de H₂ através de reforma a vapor do bio-óleo a temperaturas de 825 e 875°C. Neste trabalho, foram utilizados os catalisadores de Ni suportado em α -Al₂O₃ e Co como promotor, Ni suportado em MgO-La₂O₃- α -Al₂O₃ e Cr como promotor e Ni suportado em MgO-La₂O₃- α -Al₂O₃.

Os resultados indicaram, que durante a reação, houve uma desativação de todos os catalisadores influenciando no decréscimo da produção de H₂ e CO₂ e causando um aumento da produção de CO, assim como houve, também, uma queda na conversão do bio-óleo.

A presença de La provocou um decréscimo na produção de CH₄ e benzeno comparados com os outros catalisadores usados. (GARCIA, 2000).

Os trabalhos mais recentes do National Renewable Energy Laboratory (NREL) (CZERNIK, 2006; CZERNIK, 2007) utilizaram o bio-óleo proveniente da pirólise rápida de resíduos de madeira. A composição do bio-óleo foi de 36,5% de C, 8,4% de H e 55% de O, podendo gerar, teoricamente, a partir de 100g de bio-óleo, até 13,8g de H₂, assumindo completa conversão do bio-óleo a CO₂. Para este procedimento foram utilizados quatro catalisadores preparados no

NREL, (constituídos por Ni, K, Ca e Mg suportados em Al_2O_3) e o catalisador comercial C11-NK (25% NiO e 8,5% K_2O sendo suportado em aluminato de cálcio (CaAl_2O_4)) produzido pela Süd-Chemie para a reforma de nafta. Os testes foram realizados a temperatura de 850°C com uma razão de vapor/hidrocarboneto de 5,8. Os produtos principais foram H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . A seletividade para H_2 , CO e CO_2 se mantiveram constantes durante as 20 horas de reação, porém a seletividade para CH_4 aumentou continuamente chegando a 10000 ppmv no final de 18 horas de reação. Foram produzidos nessa reação 12,9g de H_2 . Todos os 5 catalisadores foram considerados eficientes para a reforma a vapor do bio-óleo chegando a rendimentos de 70-80% de H_2 . Os quatro catalisadores preparados pelo NREL mostraram ter atividade inferior ao catalisador comercial da Süd-Chemie. Basicamente, a diferença entre esses quatro catalisadores foi a baixa atividade para a reação de deslocamento de água. Houve uma melhora no desempenho dos catalisadores que tiveram suas quantidades de Ni aumentadas e, também, aqueles que foram adicionados promotores, os quais favorecem a gaseificação de coque.

Iojoiu e colaboradores (IOJOIU, 2007) utilizaram catalisadores Pt/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ e Rh/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, na reforma a vapor do bio-óleo produzido através de pirólise rápida de resíduos de madeira (beech wood). Inicialmente, a produção de H_2 foi semelhante tanto para os catalisadores de Pt quanto para os de Rh. Porém, foi observada uma significativa desativação do catalisador de Pt com o tempo.

Davidian e colaboradores (DAVIDIAN, 2007) também estudaram o comportamento dos catalisadores 10%Ni/ Al_2O_3 e 4%Ni-2%K/ La_2O_3 - Al_2O_3 na reforma a vapor do bio-óleo produzido através de pirólise rápida de resíduos de madeira (beech wood). Para reação a temperatura de 700°C , os resultados não foram tão bons quanto os esperados. A seletividade para H_2 foi de 40% e a formação de coque na superfície do catalisador foi alta, sendo difícil a sua regeneração e, além disso, o catalisador perdeu atividade. Alguns subprodutos

também foram verificados, tais como CH_4 e acetona, a qual foi formada pela decomposição do ácido acético.

Basagiannis e Verykios (BASAGIANNIS, 2007B) também investigaram o comportamento do catalisador $\text{Ru/MgO/Al}_2\text{O}_3$ na reforma do bio-óleo. Neste caso, o catalisador se encontrava em diferentes formas: monolitos cerâmicos, espuma cerâmica e “pellets”. Dois diferentes tipos de monolitos cerâmicos (com 400 canais/polegada² e outro com 1200 canais/polegada²) mostraram ótima seletividade para H_2 e alta atividade para a reforma a vapor do ácido acético, além de uma conversão de, aproximadamente, 100% de ácido acético para todos os catalisadores estudados (Figura 2.35).

A Figura 2.35 mostra os resultados de estabilidade dos 4 tipos de catalisadores de $(\text{Ru/MgO/Al}_2\text{O}_3)$ estudados. Verificou-se que catalisadores na forma de “pellet” apresentou maior seletividade para H_2 .

Apesar de sua forte queda na seletividade nas 10 primeiras horas de reação, foi considerado o de melhor desempenho devido a maior seletividade para o H_2 , além de apresentar maiores rendimentos para CO_2 e apresentando ainda menores rendimentos para CO . Segundo os autores, a produção de H_2 via reforma a vapor do bio-óleo é um processo que pode ser efetuado com sucesso.

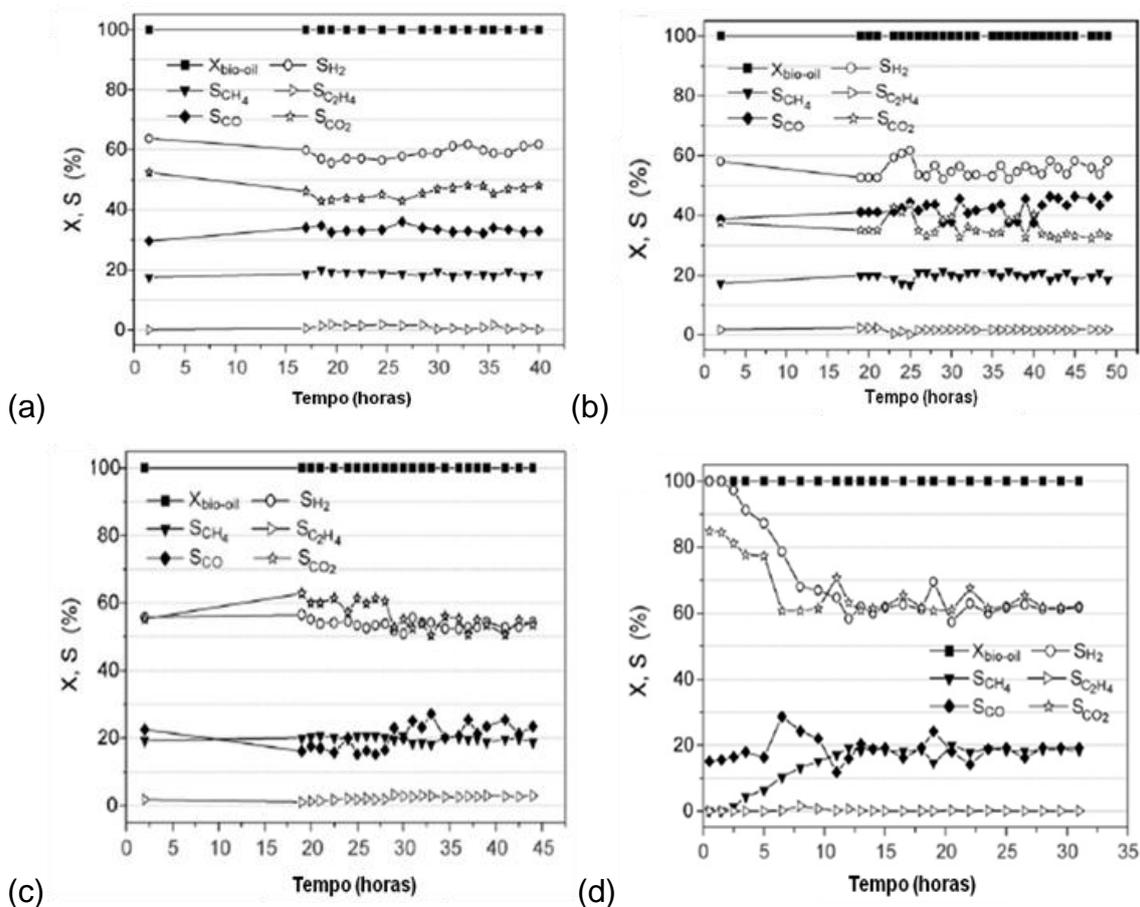


Figura 2.35 - Estudos de estabilidade para o catalisador $\text{Ru/MgO/Al}_2\text{O}_3$ (a) monolito cerâmico 1200 canais/polegada²; (b) monolito cerâmico 400 canais/polegada²; (c) espuma cerâmica e (d) “pellets”. Condições da reação: $T = 800^\circ\text{C}$; $S/C = 7,2$; $P = 1 \text{ atm}$. (BASAGIANNIS, 2007B)

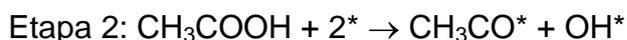
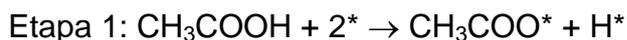
2.6 – Estudos de mecanismos de reação

As reações de acetol têm sido muito pouco estudadas mas, as reações do ácido acético, etanol e acetona tem têm sido extensamente estudadas na literatura (MAVRIKAKIS, 1998; BOWKER, 1997; TAKANABE, 2006; GURSAHANI, 2001; LIU, 1994; VANNICE, 1991). Esse trabalho visa fazer uma analogia e iniciar um estudo mais detalhado das reações do acetol e, para tal, utilizou-se como base os estudos das reações com ácido acético, etanol e acetona.

De acordo com a literatura, os catalisadores de Ni, além de serem os mais estudados, são economicamente viáveis e, também, os que apresentam os melhores resultados quando comparados com catalisadores de metais nobres. Por isso, os catalisadores de Ni foram os escolhidos para este trabalho.

2.6.1 – Mecanismos de reação para reforma a vapor do ácido acético

Takanabe e colaboradores (TAKANABE, 2006A) estudaram o mecanismo de reação da reforma a vapor do ácido acético utilizando o catalisador de Pt/ZrO₂ (Figura 2.36). Neste trabalho foi mostrado que a reação produziu CO₂, CO, H₂ e CH₄. Estudos preliminares mostraram que as reações iniciais do ácido acético na Pt se dão através da formação de acetato (etapa 1) ou espécies acetil (etapa 2):



As espécies acetato e acetil podem se decompor para formar CO₂ e CH₃, e CO e CH₃, respectivamente. Os grupos CH₃ podem se hidrogenar para formar CH₄, enquanto que os átomos de hidrogênio podem se recombinar para formar H₂. Os grupos metila ainda podem se oligomerizar ou se grafitar. Além disto, as espécies CH₃ podem perder sucessivamente átomos de hidrogênio levando a formação de depósitos de carbono. As hidroxilas formadas pela adsorção de H₂O podem reagir com os resíduos de carbono formados na superfície da Pt, formando CO e H₂ e limpando a superfície das partículas de Pt.

A acetona pode ser formada pela cetonização do ácido acético. E pode, também, ser decomposta na superfície da Pt para formar grupos metil e CO, seguindo as mesmas etapas assim como ocorre com o ácido acético.

O ácido acético se decompõe para formar alguns produtos gasosos (H₂, CO_x e CH₄) e resíduos de carbono na superfície da Pt, que reagem com os grupos hidroxila (formados pela água) na superfície da ZrO₂.

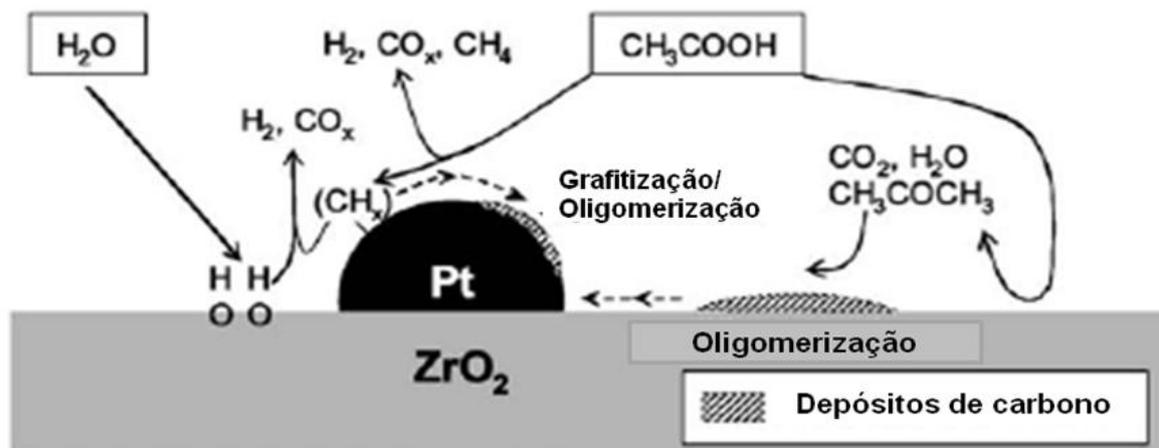


Figura 2.36 - Mecanismo de reação para a reação de reforma a vapor do ácido acético utilizando o catalisador de Pt/ZrO₂. (TAKANABE, 2006A)

Basagiannis e Verykios (BASAGIANNIS, 2006) estudaram o mecanismo da reforma a vapor do ácido acético nos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃ e Ni/La₂O₃/Al₂O₃. Abaixo de 750°C, CH₄, CO, CO₂ e H₂ foram os produtos formados enquanto que acima desta temperatura, CH₄ não foi mais observado. A adição de La reduziu a formação de coque devido ao recobrimento dos sítios ácidos da Al₂O₃ que favorecem a deposição de coque. A deposição de coque é ainda influenciada pela temperatura e pela razão H₂O/ácido acético, onde temperaturas baixas e alta razão de H₂O/ácido acético favorecem a formação de coque.

Também foram estudados a reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisadores de Al₂O₃ e La₂O₃. A Figura 2.37 mostra esses resultados.

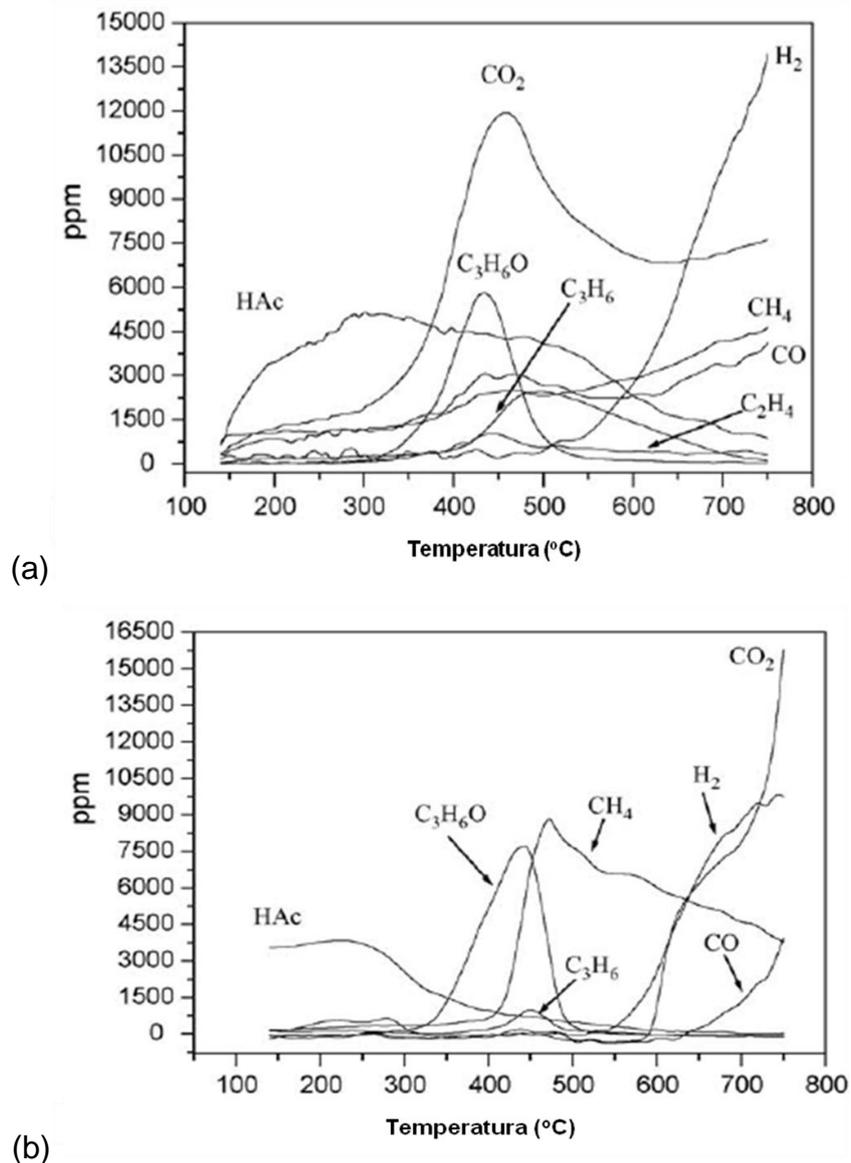


Figura 2.37 - Reação superficial a temperatura programada (TPSR) da reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador (a) Al_2O_3 e (b) La_2O_3 . Condições: massa do catalisador: 100mg; razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{ácido acético}$: 3; vazão: $30\text{cm}^3/\text{min}$; Alimentação: 0,5% ácido acético, 1,5% H_2O em He, $15^\circ\text{C}/\text{min}$; $P = 1 \text{ atm}$. (BASAGIANNIS, 2006)

No caso do catalisador Al_2O_3 (Figura 2.37 (a)), o ácido acético adsorve na superfície do catalisador e dessorve em temperaturas elevadas (acima de 250°C). Por causa disso, a fase gás excede a concentração da ácido acético na alimentação nessa determinada faixa de temperatura e, portanto, uma

atividade muito baixa é verificada até a temperatura de 350°C, que é formada praticamente da decomposição térmica do ácido acético. A 350°C, a reação de cetonização inicia-se com a produção de CO₂ e acetona com altas taxas. A concentração da acetona é aproximadamente metade da concentração do CO₂. A formação de acetona pode ser indicada pela formação de CO, CH₄ e C₃H₆ na fase gasosa já que a acetona se decompõe. Essas moléculas também são originadas da decomposição direta do ácido acético na superfície do catalisador e na fase gasosa. Uma pequena parte dessa acetona formada pode, também, se oligomerizar formando intermediários (tais como: óxido de mesitila e ceteno, etc.). O ácido acético ainda persiste em fase gasosa e não é convertido até temperaturas de 750°C. A produção de H₂ inicia-se em torno de 550°C e sua taxa aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. O H₂ é formado não somente da quebra de C₂H₄ e C₃H₆ mas também da reforma a vapor do ácido acético e de fragmentos que contem H₂ que pode estar depositados na superfície do Al₂O₃.

Uma pequena quantidade de ácido acético fica adsorvido na superfície deste catalisador (La₂O₃) (Figura 2.37 (b)) e como resultado não foi verificada atividade até temperatura de 250°C. Sua conversão é completa a temperaturas acima de 450°C. Foi verificado, mesmo o La₂O₃ tendo área menor que o Al₂O₃, que o La₂O₃ tem uma atividade muito maior para a reforma do ácido acético. A reação de reforma a vapor do ácido acético nos dois catalisadores apresentam uma similaridade: a formação de acetona. As duas reações formam acetona e apresentam o máximo de formação a 450°C. Apesar dessa similaridade, o TPSR do La₂O₃ é significativamente diferente. O CO₂ que também é produzido na reação de cetonização e deveria ter o perfil parecido com o da acetona, não aparece nesta faixa de temperatura (até 450°C), isto se deve ao fato que o CO₂ reage rapidamente com o La₂O₃ produzindo La₂O₂CO₃ (oxicarbonato de lantânio) conforme a seguinte equação 2.19: (BASAGIANNIS, 2006)



Outra diferença do La_2O_3 é o aumento do CH_4 a 420°C . A rápida diminuição da acetona e o aumento do CH_4 simultaneamente indica que o CH_4 está sendo originado pela decomposição da acetona, assim como pela decomposição do ácido acético. Temperaturas acima de 500°C mostram uma diminuição da quantidade de CH_4 que provavelmente ocorre por sua decomposição e pelo esgotamento da acetona. A temperaturas acima de 600°C ocorre a formação rápida de CO_2 que pode estar relacionada com a decomposição das espécies oxicarbonatos. Acima de 600°C , o ácido acético é completamente convertido e os produtos formados são: CO_2 , H_2 , CH_4 e CO . Estes produtos revelam que a reforma a vapor do ácido acético (equação 2.20) acontece simultaneamente com as reações de decomposição (equação 2.21 e 2.22). Além disso a reação reversa de deslocamento de água (equação 2.23) pode estar contribuindo para a produção de CO nesta faixa de temperatura (600 a 750°C). (BASAGIANNIS, 2006)



Ao adicionarem Ni ao suportes Al_2O_3 e La_2O_3 , Basagiannis e Verykios (BASAGIANNIS, 2006) verificaram que a formação de acetona, anteriormente detectada nos testes realizados com Al_2O_3 e La_2O_3 em separado, não foi detectada, chegando à conclusão que o Ni pode ter inibido sua produção ou até mesmo a transformado diretamente a gás, assim a reação de reforma a vapor da acetona aconteceria ao mesmo tempo. Esse perfil pode ser verificado na Figura 2.38. Inicialmente foi verificado a formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 através da reação de reforma a vapor do ácido acético, porém, a concentração do CO_2 é maior que a concentração do CH_4 enquanto que essa concentração

deveria ser igual de acordo com a equação 2.22, além disso, a concentração de CO mostra-se relativamente baixa. Isso pode ser explicado pela reação de deslocamento de água que contribuiria para a formação de CO₂ e H₂ e consumo do CO.

Formação de CO₂ (na faixa entre 300 a 350°C) com diminuição da concentração de CO e concentração de H₂ praticamente constante pode ser explicada pela reação de Boudouard (equação 2.24)



Acima de 400°C verificou-se a predominância da reação de reforma a vapor do ácido acético e, possivelmente, do CH₄ ocorrendo ao mesmo tempo que a reação reversa de deslocamento de água e, como resultado, houve um rápido aumento da concentração de H₂ enquanto que a concentração de CO₂ diminui e a concentração de CO aumenta. Acima de 700°C, a concentração de H₂ se torna constante e a concentração de CO um pouco maior que a do CO₂. Em altas temperaturas, o CH₄ pode ser reformado com vapor ou com CO₂ (equação 2.25)



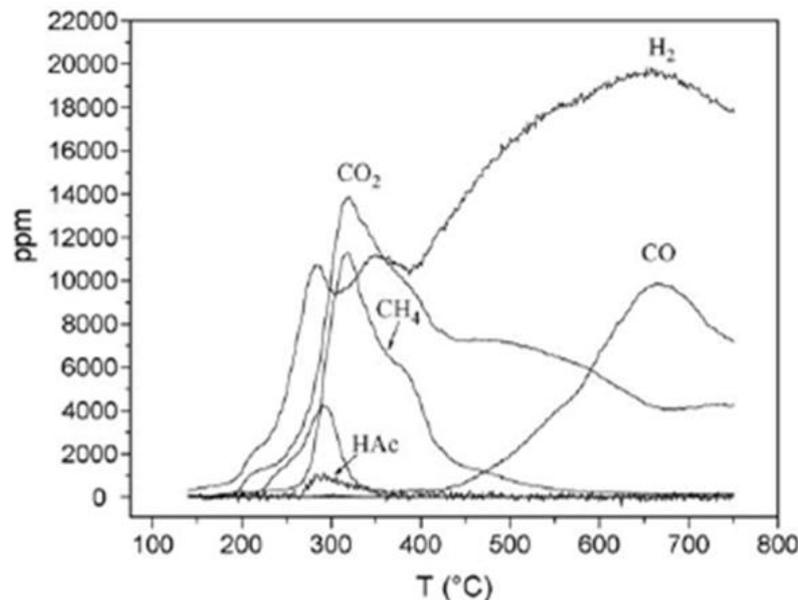


Figura 2.38 - Reação superficial a temperatura programada (TPSR) da reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador Ni/Al₂O₃/La₂O₃. Condições: massa do catalisador: 100mg; razão molar H₂O/ácido acético: 3; vazão: 30cm³/min; Alimentação: 0,5% ácido acético, 1,5% H₂O em He, 15°C/min; P = 1 atm. (BASAGIANNIS, 2006)

2.6.2 – Mecanismos de reação para reforma a vapor do etanol

O interesse pela utilização de fontes renováveis para a produção de H₂ vem aumentando cada vez mais e, neste caso, o etanol surge como um promissor precursor para a produção de H₂.

A equação 2.26 da reforma a vapor do etanol é mostrada abaixo: (HARYANTO, 2005)



Entretanto, várias reações ocorrem simultaneamente à reforma a vapor do etanol, dependendo do catalisador e das condições de reação utilizados. Um esquema mostrando todas as possíveis reações é apresentado na Figura 2.39. (HARYANTO, 2005)



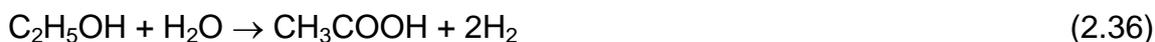
Pode ocorrer a desidrogenação do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ com a formação de acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) (equação 2.31) que pode sofrer descarbonilação (equação 2.32) e reforma a vapor (equação 2.33). (HARYANTO, 2005)



Formação de acetona (CH_3COCH_3) a partir do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (equação 2.34) seguido da reforma a vapor da CH_3COCH_3 (equação 2.35): (HARYANTO, 2005)



Adsorção dissociativa da H_2O para a formação de ácido acético (equação 2.36): (HARYANTO, 2005)



Pode também ocorrer a reforma a vapor do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para formação de H_2 e CO (equação 2.37): (HARYANTO, 2005)



Além da reação de deslocamento de água (equação 2.38): (HARYANTO, 2005)



E, também, a reação de metanação (equação 2.39 e 2.40): (HARYANTO, 2005)



Algumas reações também podem levar a formação de coque como a decomposição do CH_4 (equação 2.41): (HARYANTO, 2005)



ou a formação de coque proveniente da reação de Boudouard (equação 2.24) (HARYANTO, 2005).

Portanto, vários estudos vem sendo realizados sobre o mecanismo da reação da reforma a vapor do etanol com o objetivo de projetar catalisadores que sejam seletivos ao H_2 e com baixa formação de subprodutos.

As reações do etanol sobre monocristais dos grupos VIII B e IB, têm sido extensamente estudadas na literatura (MAVRIKAKIS, 1998; BOWKER, 1997).

A distribuição de produtos observada durante a decomposição de álcoois e aldeídos em superfícies limpas e cobertas por oxigênio é fortemente dependente da natureza e da estrutura do metal.

A reação de decomposição do etanol em superfícies de metais de transição é bastante complexa, envolvendo vários intermediários de reação (Figura 2.40) (MAVRIKAKIS, 1998).

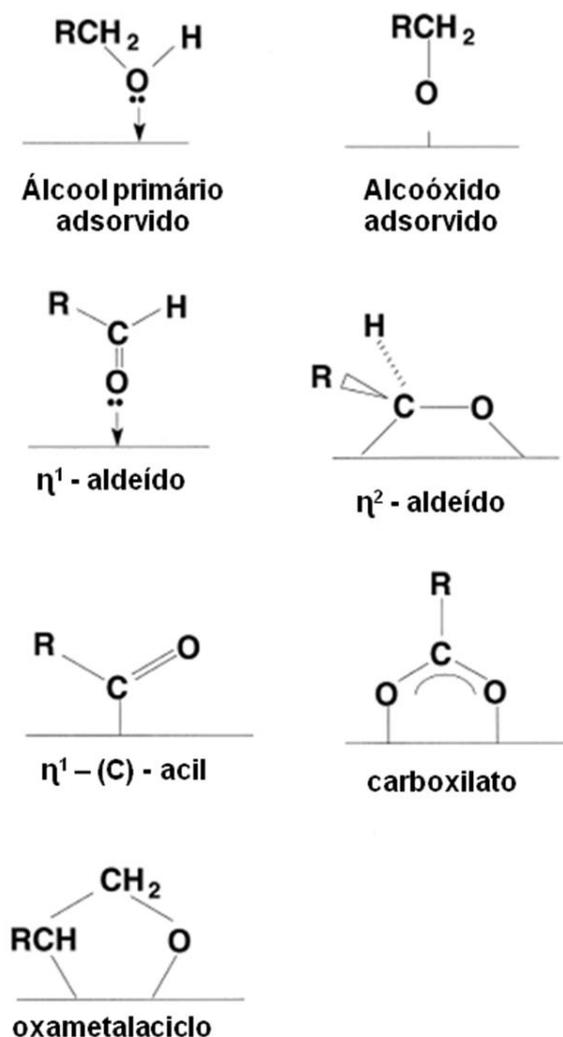


Figura 2.40 - Intermediários oxigenados observados na superfície dos metais de transição. (MAVRIKAKIS, 1998)

Como esses intermediários já foram extensamente estudados para a reação de decomposição do etanol e são conhecidos, podem ser úteis para os estudos da reação de decomposição do acetol.

Uma sequência reacional característica da reação de decomposição do etanol sobre superfícies de metais de transição é mostrada na Figura 2.41 (MAVRIKAKIS, 1998).

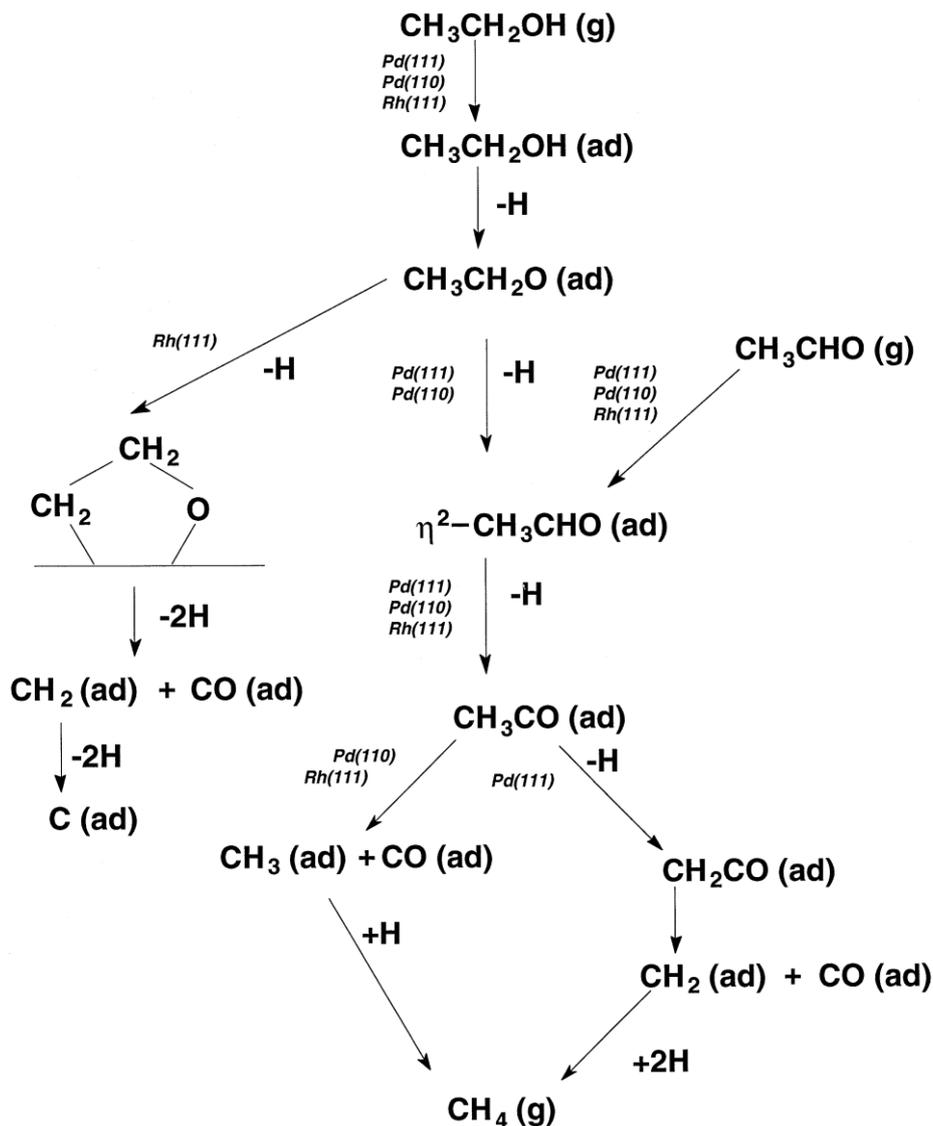


Figura 2.41 - Reações observadas para o etanol sobre a superfície de Pd e Rh. (MAVRIKAKIS, 1998).

A primeira etapa envolve a formação de um alcóxido através da quebra da ligação O-H do álcool. A formação de um intermediário alcóxido a partir da adsorção dissociativa do etanol foi observada por diversas técnicas em muitos metais do grupo VIII e IB e, geralmente, é insensível a estrutura da superfície (MAVRIKAKIS, 1998; BOWKER, 1997). Esta rota reacional é favorecida frente à quebra da ligação C-H, que necessitaria da formação de um intermediário superficial ou um estado de transição envolvendo um átomo de carbono pentavalente (GURSAHANI, 2001). Cálculos teóricos demonstraram que a barreira para ativação da ligação O-H é menor do que a necessária para a

quebra da ligação C-H ou C-O, confirmando a formação do alcóxido como a primeira etapa da decomposição do etanol (BINET, 1999). A presença de oxigênio pré-adsorvido na superfície dos metais atua como um agente básico, facilitando a abstração do próton da hidroxila do álcool e promovendo, assim, a formação do alcóxido.

A segunda etapa consiste na eliminação do hidrogênio α e na formação de compostos carbonílicos ligados à superfície nas configurações $\eta^1(\text{O})$ e $\eta^2(\text{C},\text{O})$ (Figura 2.40). Na configuração $\eta^1(\text{O})$, o composto carbonílico está ligado à superfície através do par de elétrons do oxigênio da carbonila. A ligação do composto carbonílico à superfície metálica na configuração $\eta^2(\text{C},\text{O})$ ocorre através do orbital π da carbonila com retrodoação do metal para o adsorbato pelo orbital anti-ligante π da carbonila. Os compostos carbonílicos ligados através da configuração $\eta^2(\text{C},\text{O})$ são mais estáveis do que aqueles ligados à superfície pela configuração $\eta^1(\text{O})$. Logo, este último tende a dessorver a temperaturas mais baixas como acetaldeído, enquanto que o primeiro ficaria retido na superfície até temperaturas mais altas. A presença de oxigênio na superfície leva a uma redução da densidade eletrônica do metal e, conseqüentemente, a uma diminuição da retrodoação para a função carbonila. Portanto, nestas superfícies, o composto carbonílico tende a adsorver preferencialmente na configuração $\eta^1(\text{O})$. Ou seja, a presença de oxigênio pode provocar significativa alteração na seletividade da reação. A dessorção do acetaldeído a partir da configuração $\eta^1(\text{O})$ induzida pela presença do oxigênio compete efetivamente com a reação de decomposição. A forma de adsorção dos compostos carbonílicos é função, também, da natureza do metal. A adsorção dos compostos carbonílicos nos metais do grupo IB ocorre através do modo $\eta^1(\text{O})$ enquanto que em metais do grupo VIII B podem ser observadas as duas configurações, sendo a forma $\eta^2(\text{C},\text{O})$ a preferida (BOWKER, 1997).

A etapa seguinte envolve a abstração de outro hidrogênio e a formação do intermediário acetil. Este intermediário já foi identificado experimentalmente (BOWKER, 1997). Depois, a quebra da ligação C-C leva à formação de espécies CH_3 e de CO adsorvidos na superfície do metal. Estudos teóricos mostraram que a energia de ativação de quebra da ligação C-O do acetil é

maior do que a da ligação C-C e, portanto, a quebra da ligação C-O não é favorecida. A decarbonilação de um intermediário acetil e a formação de CH_4 , H_2 e CO também é função da estrutura do metal e da natureza do metal.

Alguns autores têm proposto que a decomposição do etanol no Rh não ocorreria através da quebra da ligação C-H da espécie etóxi para a formação do acetaldeído (BOWKER, 1997). Neste caso, haveria a formação de um composto cíclico (o oxametalciclo, Figura 2.40) que sofreria decomposição direta a CH_4 , sem formação do acetaldeído (Figura 2.41).

Existem outros autores que propõe um mecanismo diferente daquele apresentado na Figura 2.41 para a decomposição do etanol (GURSAHANI, 2001). Neste caso, a decomposição da espécie etóxi ocorreria via duas rotas paralelas: (i) uma destas rotas envolveria a formação das espécies acetato (OCO), seguida da sua decomposição e formação de CH_4 e CO_2 ; (ii) a outra rota consistiria na decomposição direta da espécie etóxi, com formação de CH_4 , CO e H_2 .

O mecanismo das reações de conversão do etanol em superfícies de Pt(111) também foi estudado através de cálculos de DFT (density functional theory) (GURSAHANI, 2001). O diagrama de energia das reações do etanol é mostrado na Figura 2.42.

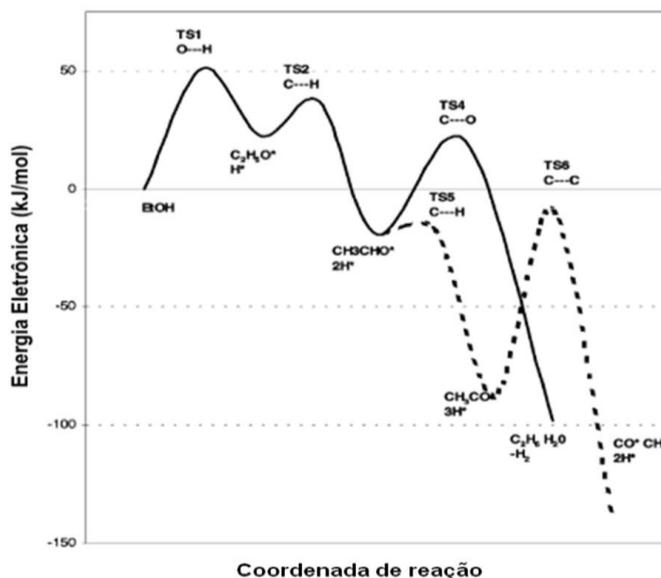


Figura 2.42 - Diagrama de energia das reações do etanol em uma superfície de Pt(111). (GURSAHANI, 2001).

Na etapa 1, o etanol adsorve dissociativamente para formar a espécie etóxi e hidrogênio adsorvido. O calor da reação para a adsorção dissociativa do etanol é estimado em 22 kJ/mol. O estado de transição para este processo envolve a quebra de uma ligação O-H da molécula de etanol adsorvida. De acordo com os autores, a energia de ativação pelos cálculos de DFT do etanol da fase gás ao estado de transição é 51 kJ/mol. A adsorção molecular do etanol é considerada rápida e, conseqüentemente, a etapa de dissociação do etanol seria a etapa limitante da taxa de reação.



Na etapa 2, a espécie etoxi sofre desidrogenação, produzindo o acetaldeído adsorvido e um átomo de hidrogênio adsorvido. O calor de reação para a etapa 2 é 41 kJ/mol e a energia de ativação é 15 kJ/mol.

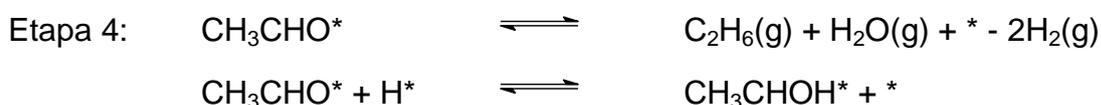


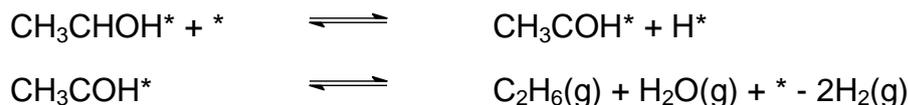
A reação do acetaldeído adsorvido controla a distribuição dos produtos, constituindo um importante intermediário. Três reações competem pelas espécies adsorvidas do acetaldeído (etapas 3 a 5), levando a produtos diferentes.

A etapa 3 envolve a dessorção do acetaldeído, dando acetaldeído gasoso, com calor de dessorção é 32 kJ/mol.



A etapa 4 é a reação de quebra da ligação C-O do acetaldeído, com formação de C_2H_6 e H_2O .



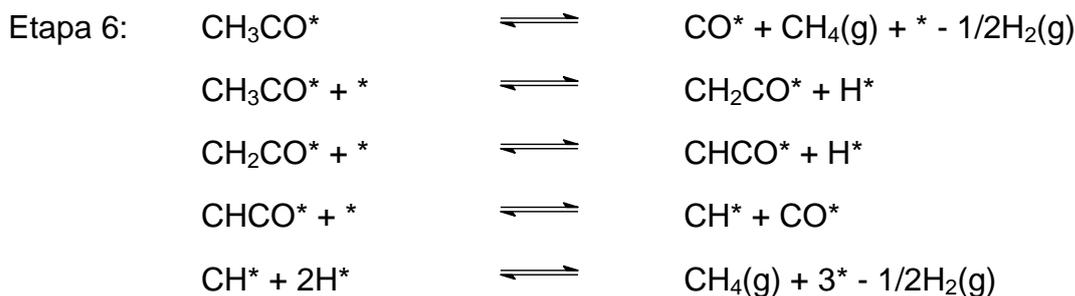


Outra rota seria constituída pela formação da espécie acetil CH_3CO e H adsorvido.



O calor de reação é 69 kJ/mol e a energia de ativação 1 kJ/mol.

A etapa 6 envolve a quebra da ligação C-H junto ao grupo carbonila da espécie CH_3CO adsorvida, podendo resultar, finalmente, na formação de CO adsorvido e CH_4 .



Neste caso, é fundamental a presença de um metal associada a um suporte com sítios básicos para promover a abstração dos hidrogênios durante o processo. Em particular, no caso de catalisadores suportados, o suporte tem um papel importante nas reações de conversão do etanol, participando efetivamente no processo. Neste caso, outros intermediários têm sido também detectados como os carboxilatos (Figura 2.40). Por exemplo, no caso do intermediário acetato, poderá ocorrer a formação de carbonatos que sofrerão decomposição, produzindo CO_2 .

2.6.2.1 – Estudos de IV de Etanol

Análises de espectroscopia na região do infravermelho e de dessorção a temperatura programada do etanol e de acetaldeído adsorvidos têm permitido a identificação destas espécies em óxidos metálicos e em catalisadores metálicos suportados.

Foi realizado um estudo extenso das reações do etanol e do acetaldeído em CeO_2 (IDRISS, 1995; YEE, 1999), Pd/CeO_2 (IDRISS, 1995; YEE, 1999), Co/CeO_2 (IDRISS, 1995) Pt/CeO_2 (YEE, 2000A), Rh/CeO_2 (YEE, 2000B); SHENG, 2002). A partir destes resultados, foi proposto o seguinte esquema das reações do etanol em catalisadores metálicos suportados em CeO_2 . Como pode ser visto na Figura 2.43, o esquema reacional também se baseia na formação de espécies etóxi adsorvidas que podem sofrer desidrogenação, produzindo acetaldeído.

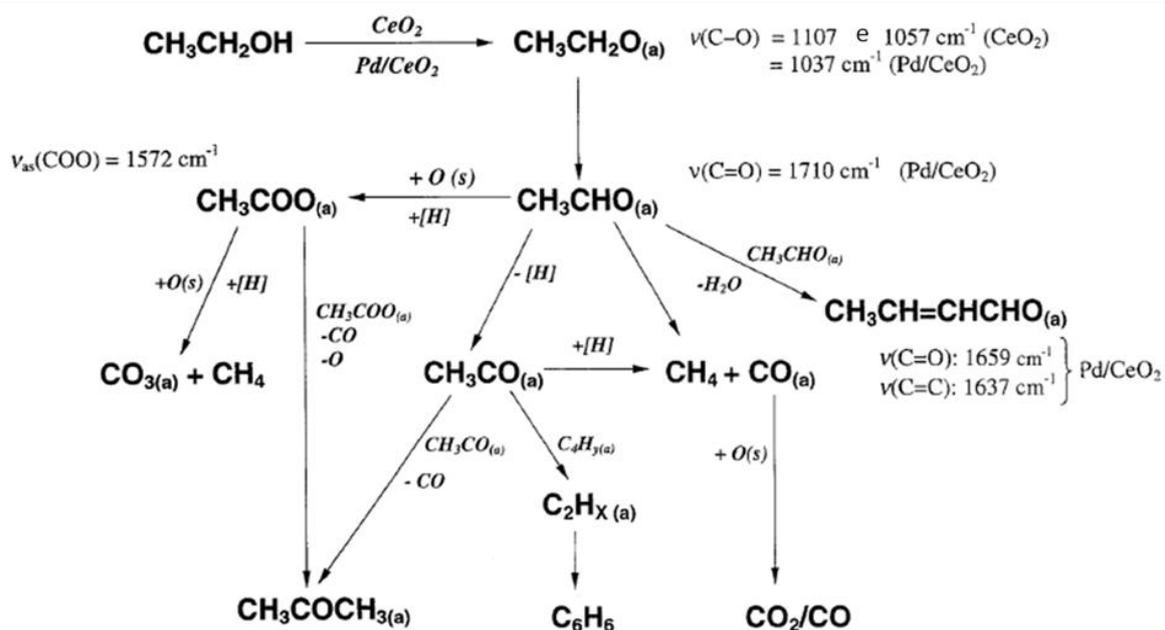


Figura 2.43 - Reações do etanol sobre CeO_2 e Pd/CeO_2 . (YEE, 1999)

Os espectros de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 277°C (Figura 2.44) mostram as bandas características das espécies etóxi adsorvidas na temperatura ambiente (1039, 1086, 1266, 1397, 1453, 1477, 2880, 2934 e 2983 cm⁻¹). Com o aquecimento a 200°C, é possível ver as bandas características das espécies acetato (1352, 1449 e 1534 cm⁻¹) e ainda a formação da banda em 1705 cm⁻¹ correspondente ao acetaldeído produzido.

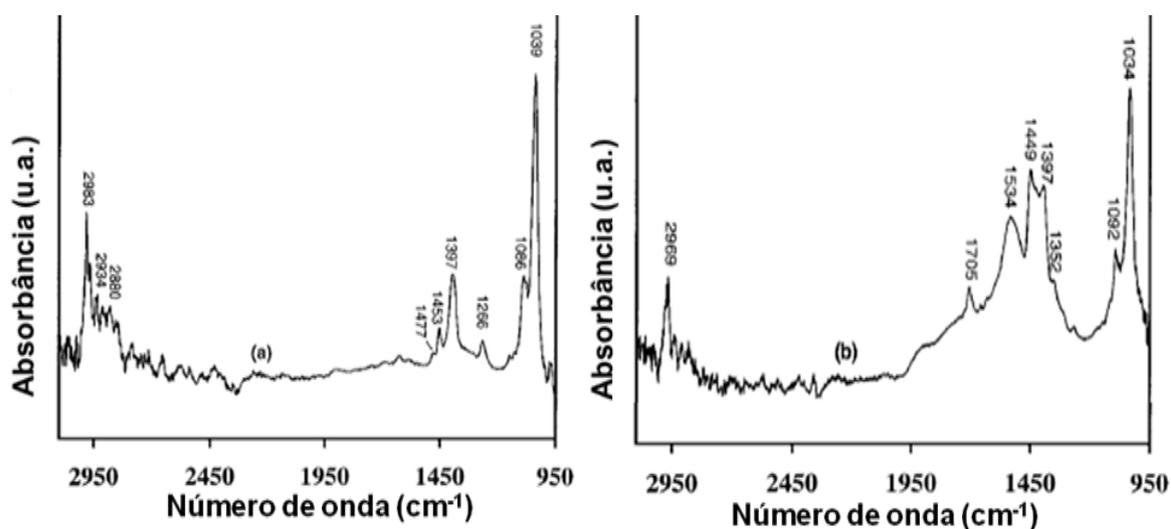


Figura 2.44 – Espectro de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 277°C. Espectro a temperatura de (a) 36°C e (b) 200°C. (YEE, 1999)

Entretanto, existe uma diferença fundamental em relação ao mecanismo da Figura 2.41. Neste caso, o acetaldeído pode gerar espécies acetil, como apresentado anteriormente, mas outras reações também foram sugeridas: (i) oxidação das espécies etóxi e formação da espécie acetato, a formação ocorria através da espécie acetil; (ii) formação de crotonaldeído, a partir da aldolização do acetaldeído. Neste mecanismo ainda são previstas a formação de benzeno e acetona. Todas estas reações são características do suporte.

Os espectros de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 482°C (Figura 2.45) mostram as bandas características das espécies etóxi adsorvidas na temperatura ambiente (1040, 1082, 1266, 1397, 1453 e 1478 cm⁻¹). Com o aquecimento a 200°C, é possível ver as bandas características das espécies acetato (1451 e 1532 cm⁻¹), as bandas características do crotonaldeído formado (1661 e 1638 cm⁻¹) e ainda, a formação da banda em 1709 cm⁻¹ correspondente ao acetaldeído.

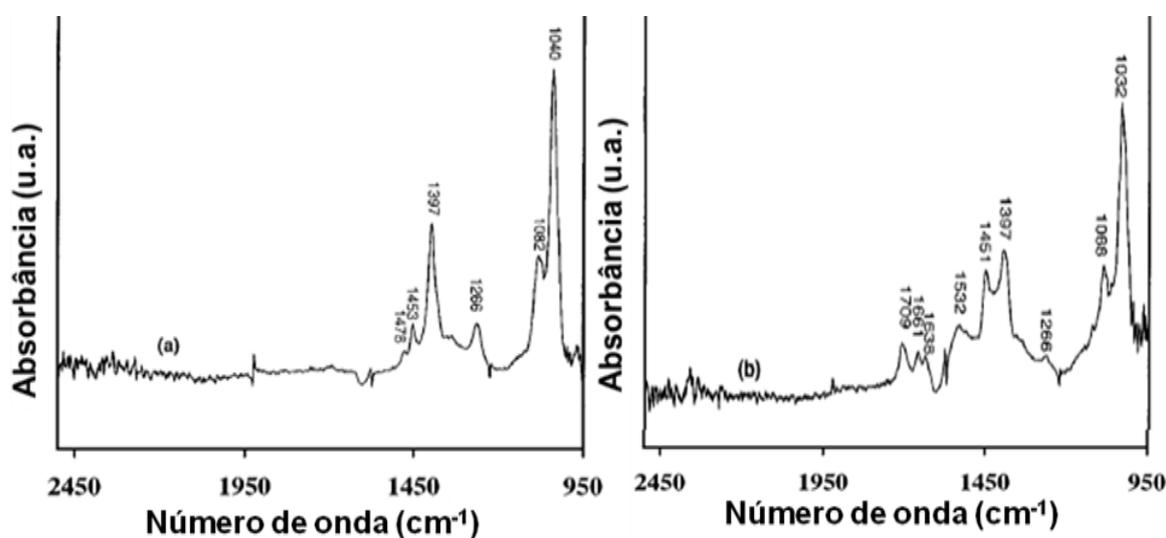


Figura 2.45 – Espectro de IV após adsorção de etanol na superfície da Pd/CeO₂ reduzida a 482°C. Espectro a temperatura de (a) 36°C e (b) 200°C. (YEE, 1999)

A Tabela 2.8 mostra as frequências vibracionais para espécies etóxi adsorvidas na superfície do catalisador para a adsorção de etanol sobre CeO₂, Pd/CeO₂ e Pt/CeO₂.

Tabela 2.8 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e respectivos estiramentos de IV das espécies etóxi adsorvidas para adsorção de etanol sobre CeO_2 , Pd/CeO_2 e Pt/CeO_2 . (YEE, 2000B; YEE, 2000A, YEE, 1999)

	Etanol					
	Não reduzida CeO_2	Reduzida CeO_2	Não reduzida Pd/CeO_2	Reduzida Pd/CeO_2	Não reduzida Pt/CeO_2	Reduzida Pt/CeO_2
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2960	2963	2982	2983	2977	2978
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	-	-	2934	2934	2933	2933
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2836	-	2909	2911	2910	2909
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	-	-	2880	2880	2878	2878
$\delta(\text{CH}_2)$	1473	1449	1478	1477	1480	1478
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	-	-	1451	1453	1450	1451
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1383	1385	1397	1397	1399	1399
$\nu(\text{CO})$	1107	1104	1078	1086	1080	1082
$\nu(\text{CO})$	1057	1058	1037	1039	1038	1038

Pode-se verificar que, mesmo com diferentes catalisadores, os números de onda não variam muito. Esta característica é importantíssima para a interpretação dos espectros.

Mudando de etanol para metanol podemos verificar que, nas espécies etóxi e metóxi, as variações são muito pequenas e semelhantes às variações observadas em diferentes suportes. Para os suportes CeO_2 verificamos uma similaridade entre estiramentos $\nu(\text{C-O})$ bidentado tanto para espécie etóxi quanto para metóxi variando de 1050 a 1057 cm^{-1} e para $\nu(\text{C-O})$ monodentado variando de 1103 a 1107 cm^{-1} . Para os catalisadores Pd/CeO_2 e Pt/CeO_2 podemos verificar a mesma característica, $\nu(\text{C-O})$ bidentado variando de 1037 a 1038 cm^{-1} e $\nu(\text{C-O})$ monodentado variando de 1078 a 1080 cm^{-1} .

Em um trabalho apresentado por Yee e colaboradores (YEE, 2000A) foi possível verificar, na reação de etanol sobre CeO_2 , todos os intermediários formados durante a reação. As espécies acetaldeído são formadas pela desidrogenação das espécies etóxi (Figura 2.46).

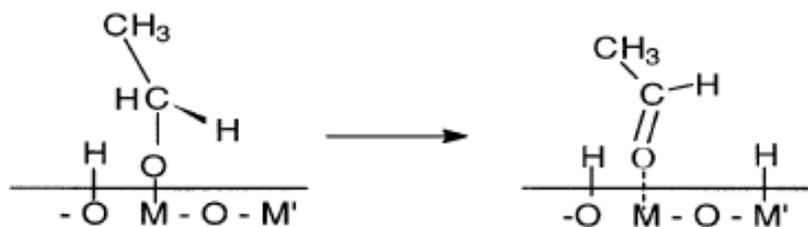


Figura 2.46 - Espécie acetaldeído formada pela desidrogenação das espécies etóxi. (YEE, 2000A)

As espécies carbonato, hidrogeno carbonato e carboxilato (Figura 2.47) também aparecem durante a adsorção de CO_2 em CeO_2 . Estudos feitos por Binet e colaboradores (BINET, 1999) verificaram essas espécies e suas respectivas frequências (Tabela 2.9). Além disso, espécies carbonato podem ser diferenciadas em diferentes tipos de adsorção na superfície do catalisador, tais como, as descritas na Figura 2.48.

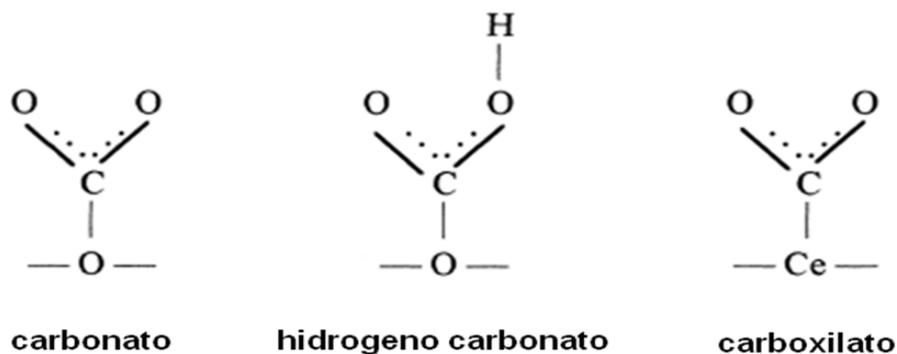


Figura 2.47 - Espécies carbonato, hidrogeno carbonato e carboxilato. (BINET, 1999)

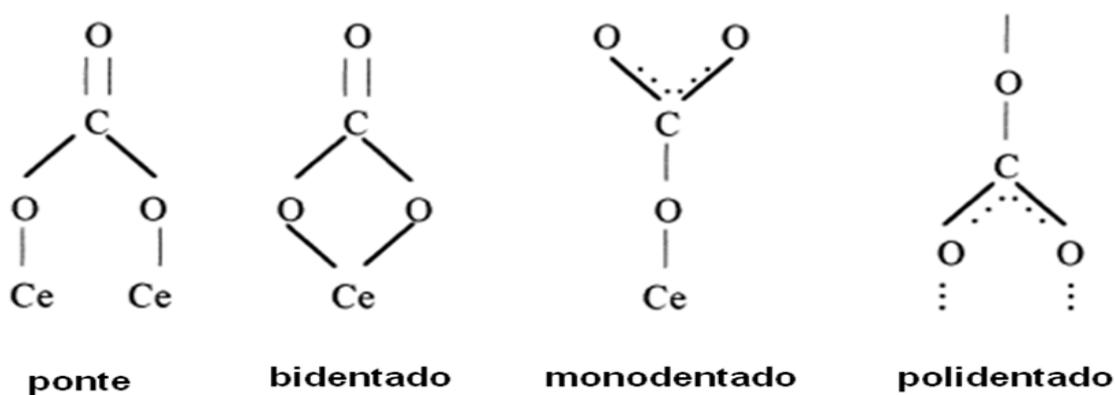


Figura 2.48 - Formas de adsorção das espécies carbonato: em ponte, bidentado, monodentado e polidentado. (BINET, 1999)

Tabela 2.9 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies carbonato e hidrogeno carbonatos da adsorção de CO_2 em CeO_2 . (BINET, 1999)

Espécies		Número de onda (cm^{-1})
Hidrogeno Carbonato		1613, 1391, 1045
Carbonatos	Ponte	1736, 1135
	Bidentado	1567, 1289, 1014
	Monodentado	1504, 1351
	Polidentado	1462, 1353, 1066

As espécies acetato aparecem com muita frequência em estudos de reação com etanol, acetona e ácido acético. Yee e colaboradores (YEE, 1999) estudaram estas espécies e verificaram, também, uma certa similaridade em estiramentos que identificam esta espécie. Podemos verificar, na Tabela 2.10,

os estiramentos $\nu_{as}(\text{OCO})$ e $\nu_s(\text{OCO})$ característicos das espécies acetato. Estes estiramentos variam muito pouco com a mudança de catalisador. Comumente verificamos a presença de 3 bandas características dessas espécies. A primeira entre 1380 cm^{-1} , segunda entre 1410 a 1430 cm^{-1} e a terceira de 1540 a 1580 cm^{-1} . Estas bandas são muito similares as bandas das espécies carbonato, sendo muito difícil diferenciá-las. A única forma de diferenciá-las é verificando as bandas de ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$ em $2900\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ que só estão presentes nas espécies acetato.

Tabela 2.10 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) para espécies acetato adsorvidas para adsorção de etanol, acetaldeído e ácido acético em CeO_2 e Pd/CeO_2 . (YEE, 1999)

Estiramentos	Etanol		Acetaldeído		Ácido acético	
	Não reduzida CeO_2	Reduzida CeO_2	Reduzida Pd/CeO_2	Reduzida Pd/CeO_2	Não reduzida CeO_2	
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2960	-	-	2970	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	-	2930	-	-	2933	
$\nu_{as}(\text{OCO})$	1578,1553	1559	1554,1539	1560-1510	1580	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	-	-	-	1451	1437	
$\nu_s(\text{OCO})$	1424	1423	1430	1400	1426	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	-	1334	1340	1340,1309	1304	
$\rho(\text{CH}_3)$	-	-	-	1050,1020	1051,1026,1019	

A maioria dos estudos sobre IV do etanol adsorvido envolvem o acompanhamento da evolução dos intermediários adsorvidos durante aquecimento sob vácuo ou inerte. Recentemente, o Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) realizou uma série de trabalhos de DRIFTS sob diferentes condições de reação (oxidação parcial, reforma a vapor e oxidativa). Estes resultados revelaram um efeito significativo das condições de reação nos espectros obtidos.

Lima e colaboradores (LIMA, 2008) fizeram um estudos de DRIFTS onde puderam comparar quatro reação diferentes: análise de DRIFTS da

dessorção de etanol, TPSR de etanol utilizando fluxo de He, reação de oxidação parcial de etanol e, por fim, reação de reforma a vapor de etanol.

A Figura 2.49 mostra os espectros de etanol adsorvido em Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas. A temperatura ambiente, nota-se a presença das bandas da espécie etóxi (1045, 1081, 1407, 1452, 1473, 2880, 2906, 2935 e 2977 cm⁻¹) que foram formadas pela adsorção dissociativa do etanol, onde, de acordo com a literatura, as espécies etóxi se adsorvem de forma monodentadas ou bidentadas na superfície da CeO₂. As bandas em 1562 e 1342 cm⁻¹, características das espécies acetato ($\nu_{as}(\text{OCO})$ e $\nu_s(\text{OCO})$), indicam o aparecimento dessas espécies mostrando que as espécies etóxi se oxidam e formam as espécies acetato, onde essa transformação é atribuída as propriedades redox do suporte. Essa etapa envolve a desidrogenação das espécies etóxi para formar acetaldeído que pode se desidrogenar para formar espécies acetil. O intermediário acetil pode reagir com o oxigênio do suporte para formar as espécies acetato. Existe uma outra rota de formação das espécies acetato que pode ser considerada e que ocorreria via duas rotas paralelas: (i) uma reação entre as espécies acetil e o oxigênio do suporte e/ou (ii) reação de acetaldeído com os grupos OH da superfície (que são provenientes da H₂O da reação de reforma a vapor do etanol, portanto, não ocorre neste caso). As bandas em 2056 e 2098 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{CO})$ do CO linearmente adsorvido nas partículas do metal. A banda em 2056 cm⁻¹ corresponde ao CO adsorvido nas partículas pequenas de Pt enquanto que a banda em 2098 cm⁻¹ corresponde ao CO adsorvido nas partículas grandes de Pt.

Quando o catalisador é aquecido a 100°C, a intensidade das bandas características das espécies etóxi diminuem drasticamente, enquanto que, as bandas do CO adsorvido na Pt aumentam, este resultado confirma a decomposição de etanol formando CO, CH₄ e H₂. O espectro ainda apresenta uma banda em 1703 cm⁻¹ característica do $\nu(\text{C}=\text{O})$ do acetadeído.

A 200°C, bandas associadas às espécies etóxi desaparecem completamente enquanto que as bandas das espécies acetato (1545 e 1425

cm^{-1}) persistem sem nenhuma alteração. As bandas das espécies acetaldeído (1691 cm^{-1}) e CO (2058 cm^{-1}) aumentam fortemente de intensidade.

A elevação da temperatura para 300°C leva a um aumento da intensidade das bandas das espécies acetato, enquanto que a intensidade da banda da espécie CO diminui e a banda da espécie acetaldeído desaparece completamente. A temperaturas acima de 300°C , a intensidade das bandas das espécies acetato diminui e a 500°C nenhuma banda foi detectada.

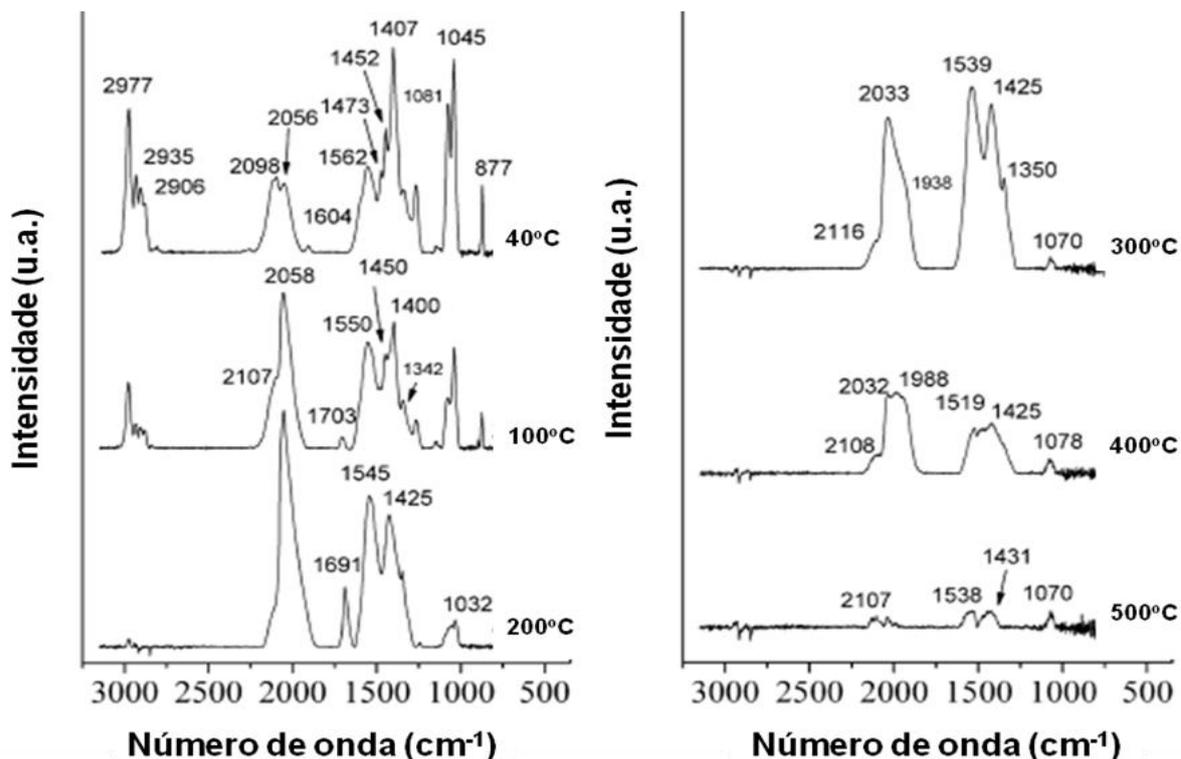


Figura 2.49 – Espectros de etanol adsorvido em Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas. (LIMA, 2008)

A Figura 2.50 mostra DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/He. Nota-se que, a temperatura ambiente, aparecem bandas das espécies etóxi (1045, 1081, 1408, 1452, 2811, 2898, 2935 e 2978 cm^{-1}), bandas das espécies acetato (em 1336 e 1562 cm^{-1}) e bandas de CO adsorvido linearmente (em 2048 e 2098 cm^{-1}), praticamente idêntico ao espectro da Figura 2.49, como esperado.

Com o aumento da temperatura para 100°C , as bandas das espécies acetato aumentam de intensidade. No caso da análise de DRIFTS do etanol

adsorvido (Figura 2.49), a intensidade das bandas das espécies acetato permanece praticamente igual, indicando que a oxidação das espécies etóxi a espécies acetato é muito maior quando há um fluxo contínuo de etanol pela superfície do catalisador. A intensidade das bandas características da espécie CO aumenta, enquanto que verifica-se uma diminuição da intensidade das bandas das espécies etóxi (Figura 2.49).

Elevando-se a temperatura para 200°C (Figura 2.50), há uma mudança significativa no espectro, onde verifica-se um aumento da intensidade das bandas características da espécie CO e um forte aumento de intensidade das bandas características das espécies acetato, além do aparecimento de bandas em 2330 e 2360 cm^{-1} que indicam a formação de CO_2 . Comparando estes resultados com o resultado anterior na Figura 2.49, nota-se que a intensidade das bandas das espécies acetato são bem maiores quando comparadas com a dessorção de etanol, além disso, as bandas correspondentes as espécies CO_2 só podem ser visualizadas quando há fluxo de etanol durante toda a reação.

Adsorção de etanol e dissociação para formação das espécies etóxi ocorrem continuamente quando em presença de etanol. A reação de oxidação das espécies etóxi a acetato ocorrem instantaneamente na superfície do catalisador.

A 300°C, a intensidade das bandas relativas a CO e CO_2 aumentam, enquanto que as bandas relativas as espécies acetato diminuem.

Aquecimento a 400°C causou uma diminuição da intensidade das bandas das espécies acetato, assim como, das bandas relativas ao CO adsorvido. Nesta mesma temperatura, tanto as bandas relativas ao acetato quando a CO já tinham desaparecido na análise anterior na Figura 2.49. A temperaturas elevadas (500°C) ainda permanecem bandas das espécies CO, CO_2 e acetato, enquanto que, nenhuma banda foi verificada anteriormente na Figura 2.49.

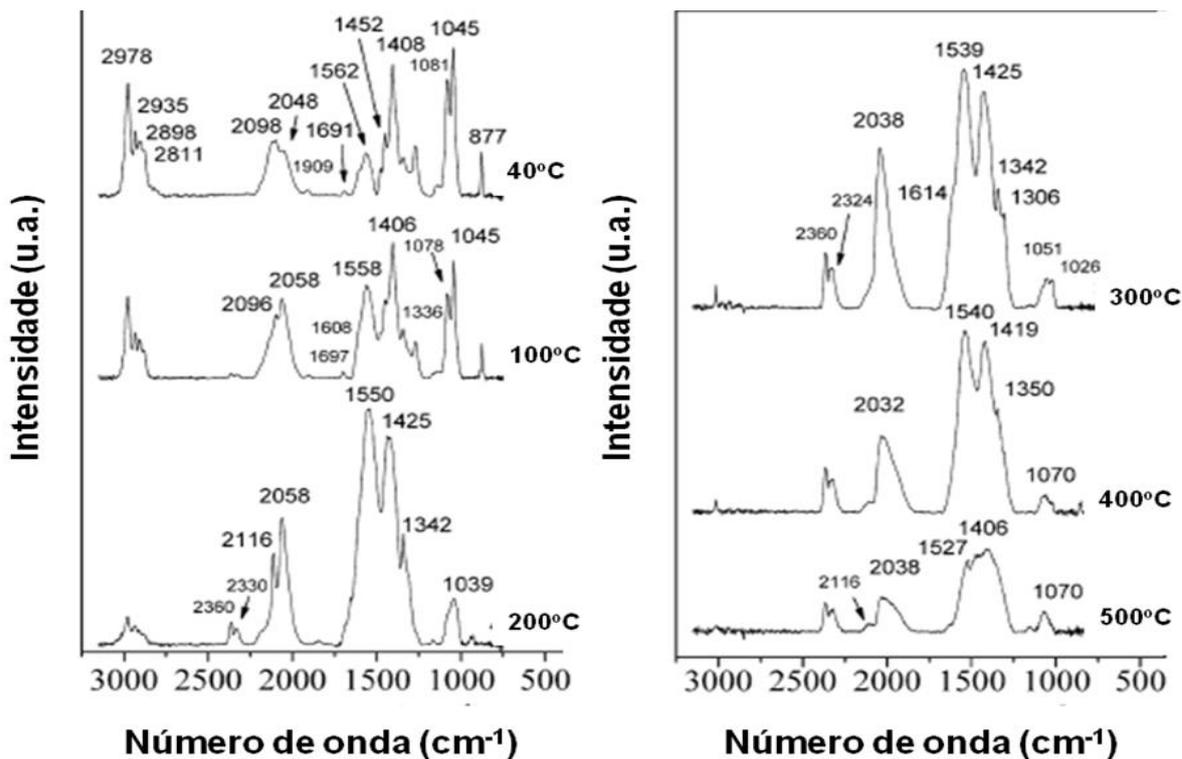


Figura 2.50 – DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/He. (LIMA, 2008)

A Figura 2.51 mostra DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/O₂. O espectro a temperatura ambiente (Figura 2.51) apresentou as mesmas bandas que as outras duas reações anteriores apresentaram (Figuras 2.49 e 2.50): espécies etóxi (1053, 1080, 1403 e 1450 cm⁻¹), espécies acetato (1542 cm⁻¹) e CO linearmente adsorvido (2044 cm⁻¹). Neste caso (Figura 2.51), uma nova banda em 1643 cm⁻¹ atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ da espécie acetil foi detectada. Este intermediário acetil é formado da desidrogenação do acetaldeído adsorvido. A diferença principal entre este espectro e o espectro a temperatura ambiente da reação de adsorção e dessorção de etanol (Figura 2.49) é que a razão acetato/etóxi é muito maior quando o O₂ participa da reação. Este resultado pode ser explicado pela propriedade redox do suporte, onde mais oxigênios ficam disponíveis para oxidar as espécies etóxi a acetato. Além disso, a intensidade do estiramento $\nu(\text{CO})$ da banda característica do CO linearmente adsorvido na

Pt é menor em presença de O₂, justamente pela alta conversão das espécies etóxi a espécie acetato.

O aumento da temperatura para 100°C causou um aumento na intensidade das bandas associadas às espécies acetato e, também, uma diminuição da intensidade das bandas relativas às espécies etóxi e acetal.

A 200°C, a intensidade das bandas das espécies acetato continua aumentando. As bandas correspondentes a formação de CO₂ (2357 e 2341 cm⁻¹) se tornam visíveis. Esse resultado é muito similar ao observado no DRIFTS com fluxo de etanol (Figura 2.50) porém a única diferença deste para o outro é o aparecimento de uma banda em 1724 cm⁻¹ atribuída a espécie acetaldeído formada, indicando que a formação de acetaldeído é maior em presença de O₂ na reação.

Elevando a temperatura para 300°C, nota-se o desaparecimento das bandas das espécies etóxi e do CO linearmente adsorvido. Nesta etapa, o espectro apresenta somente bandas relativas as espécies acetato, CO₂ e acetaldeído.

O aquecimento do catalisador a 400°C não causou uma mudança significativa no espectro, somente houve a diminuição da intensidade das bandas das espécies acetato. A 500°C, as bandas relativas às espécies acetato não foram mais detectadas, dando lugar as bandas relativas às espécies carbonato (1523 e 1411 cm⁻¹).

A comparação dos espectros de DRIFTS a temperaturas elevadas (300 a 500°C) mostrou que a presença de CO nos espectros sob fluxo de etanol sugere que a adição de O₂ inibe a reação de decomposição de etanol ou promove a oxidação a CO e CO₂. O acetaldeído pode ser detectado até mesmo sob reação utilizando mistura etanol/O₂. As bandas correspondentes às espécies carbonato são mais intensas quando O₂ é utilizado na reação. Neste caso, a oxidação das espécies etóxi a acetato seguido da decomposição a CO₂ via espécies carbonato podem estar utilizando o oxigênio do suporte (vacância de oxigênio no suporte está sendo continuamente alimentada pelo O₂ da mistura reacional).

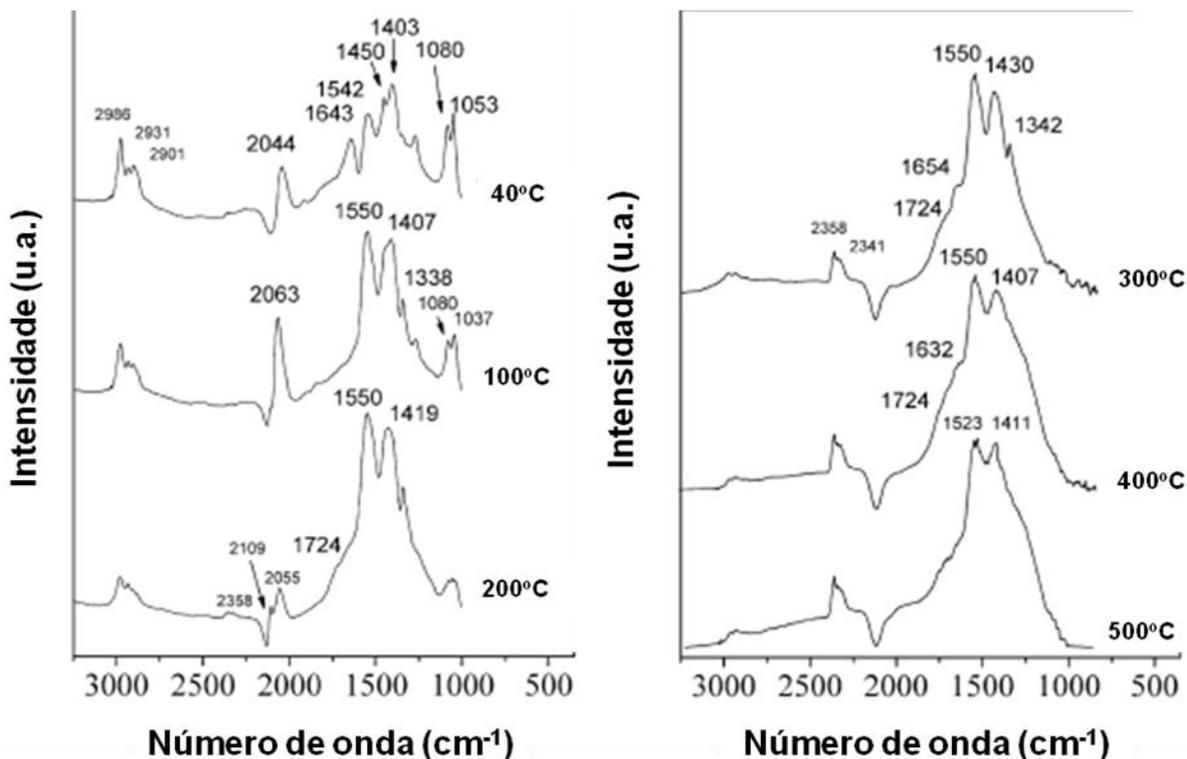


Figura 2.51 - DRIFTS do catalisador Pt/CeZrO₂ em diferentes temperaturas e sob fluxo de etanol/O₂. (LIMA, 2008)

A Figura 2.52 apresenta os espectros da reação da reforma a vapor do etanol realizados a diversas temperaturas. A comparação destes espectros (Figura 2.52) com os espectros obtidos sob fluxo de etanol (Figura 2.50) revelaram diferenças significativas na intensidade das bandas. A razão da intensidade das bandas relativas às espécies acetato/espécies etóxi e CO adsorvido/espécies etóxi aumenta significativamente em presença de H₂O, sugerindo que H₂O participa da formação das espécies acetato.

Quando a amostra é aquecida a 100°C, a intensidade das bandas das espécies acetato das espécies CO adsorvido linearmente na Pt aumenta, enquanto que, das espécies etóxi diminui.

A adição de água nesta temperatura também promove a formação de espécies acetato quando comparado com estudos anteriores (Figura 2.50).

O espectro a 200°C revelou sinal bastante intenso das bandas das espécies acetato e CO linearmente adsorvido. CO₂ em fase gás foi claramente detectado a 300°C. De 300 a 500°C também houve formação de CO₂ como verificado nos espectros (presença de bandas em 2330 e 2361 cm⁻¹).

Acima de 400°C, a intensidade das bandas características das espécies acetato e CO linearmente adsorvido diminui. A comparação dos espectros das Figuras 2.49 e 2.51 mostrou que a H₂O promoveu a reação de decomposição do acetato.

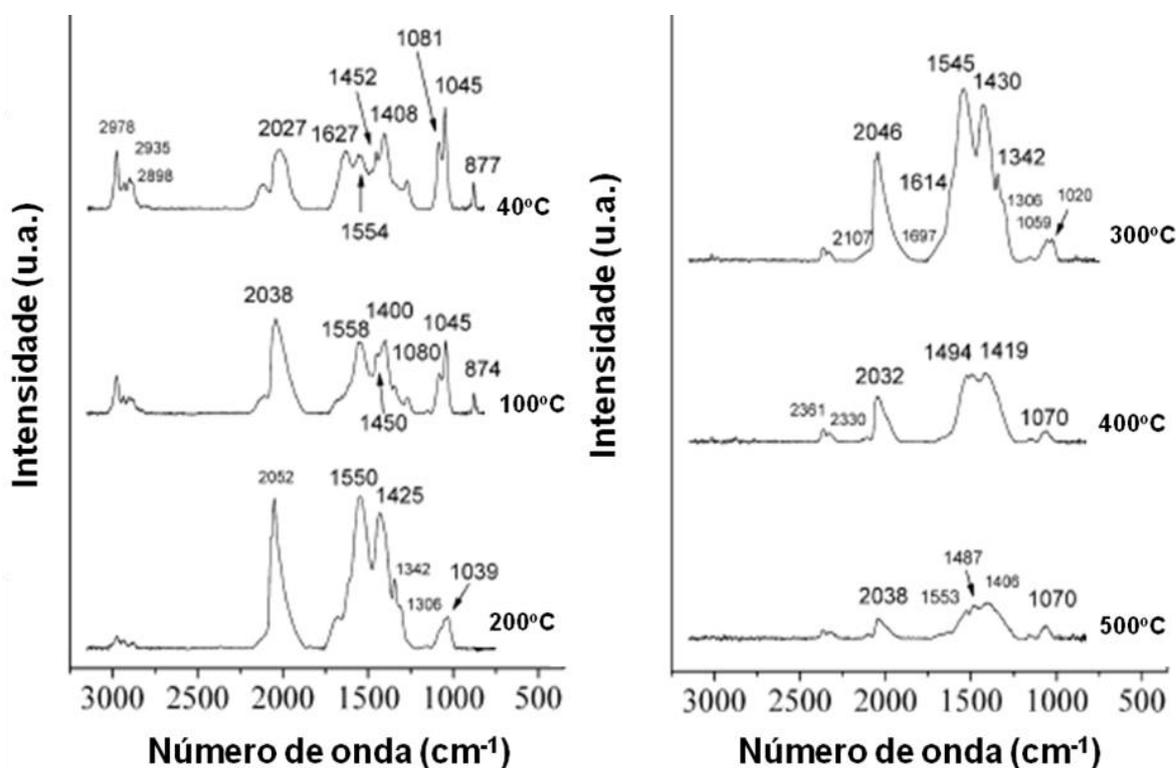


Figura 2.52 - Espectros da reação da reforma a vapor do etanol realizados a diversas temperaturas. (LIMA, 2008)

Lima e colaboradores (LIMA, 2009) também estudaram o efeito da adição de água, oxigênio e água/oxigênio nas reações com etanol utilizando o catalisador Co/CeO₂.

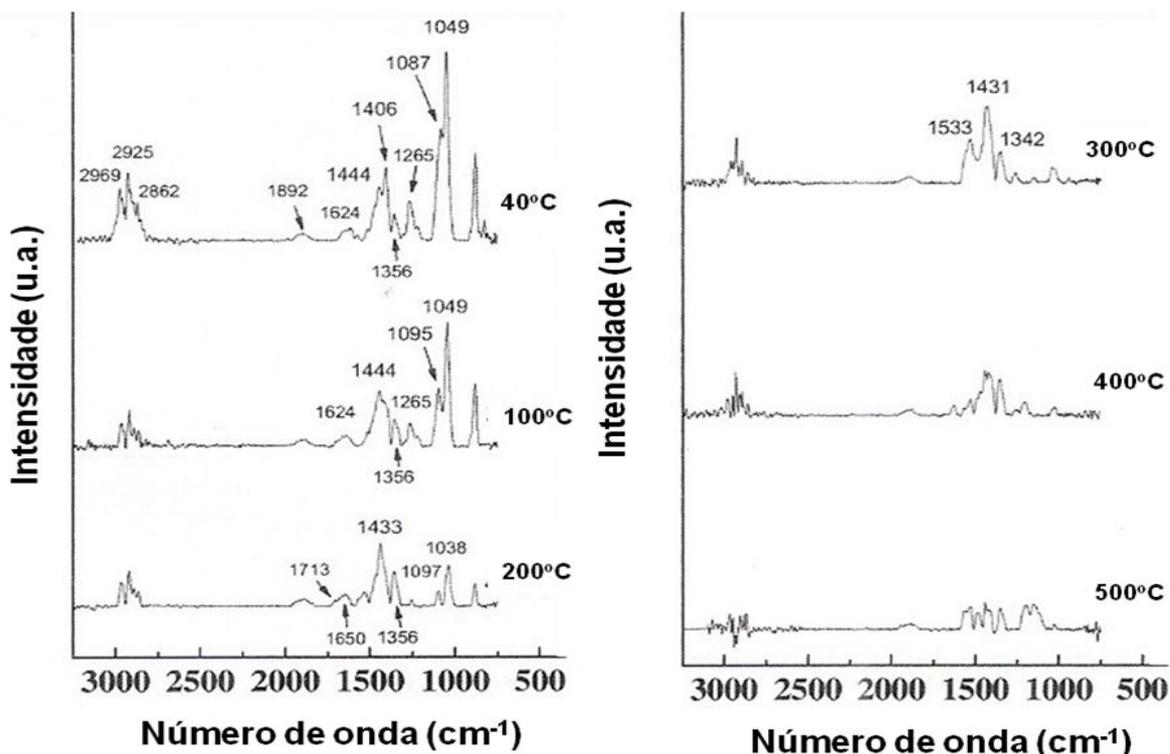


Figura 2.53 – Espectros de etanol adsorvido utilizando catalisador Co/CeO₂ a diferentes temperaturas. (LIMA, 2009)

Verificou-se, na Figura 2.53, a presença de bandas relativas às espécies etóxi indicando a adsorção dissociativa do etanol no CeO₂, uma banda em 1265 cm⁻¹ característica do etanol molecularmente adsorvido na superfície do catalisador, banda em 1624 cm⁻¹ característica de estiramento $\nu(\text{CO})$ da espécie acetil e, ainda, banda em 1892 cm⁻¹ de estiramento $\nu(\text{CO})$ do CO em ponte adsorvido nas partículas de Co.

Em temperaturas entre 100 e 200°C, verificou-se uma diminuição da intensidade das bandas da espécie etóxi e a banda do etanol molecularmente adsorvido não é mais detectada.

Em temperaturas acima de 300°C verificou-se a formação de bandas características das espécies acetato (1342, 1431 e 1533 cm⁻¹) e formação de bandas relativas ao acetaldeído (1650 e 1713 cm⁻¹).

A adição de água a reação promove a formação de acetato e também, a sua decomposição. A Figura 2.54 mostra os espectros de DRIFTS para a reação de reforma a vapor do etanol. Pode-se verificar, a temperatura

ambiente, a presença de bandas características das espécies etóxi (1057 , 1101 , 1383 , 2881 e 2974 cm^{-1}) e, também, das espécies acetato (1556 e 1313 cm^{-1}), indicando que a água favorece a oxidação das espécies etóxi a acetato. Em temperaturas entre 100 e 300°C , verificou-se um aumento da intensidade das bandas das espécies acetato e diminuição da intensidade das bandas das espécies etóxi. A 300°C , nota-se a formação de CO_2 na fase gasosa e aumento de sua concentração com o aumento da temperatura.

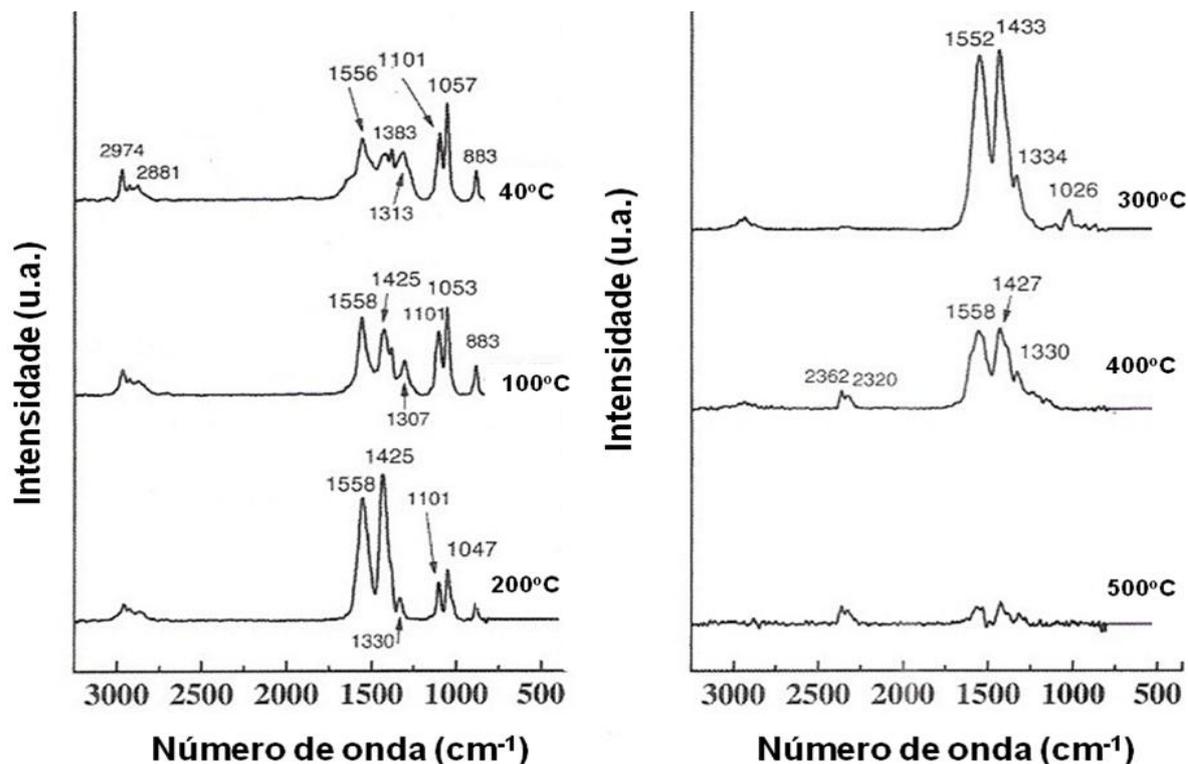


Figura 2.54 – Espectros da reação da reforma a vapor do etanol utilizando catalisador Co/CeO_2 a diferentes temperaturas. (LIMA, 2009)

A Figura 2.55 mostra espectros de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol. Verifica-se que esta reação apresenta um grau de oxidação de suas espécies um pouco mais elevado que as reações anteriores. O O_2 adicionado promoveu mais rapidamente que a água a oxidação do etóxi a acetato e acetato a carbonato. A Figura 2.55 apresenta bandas intensas das espécies acetato (1547 e 1444 cm^{-1}) já a 100°C , enquanto que a Figura 2.54 apresenta estas mesmas bandas (1558 e 1425 cm^{-1}) somente a 200 - 300°C .

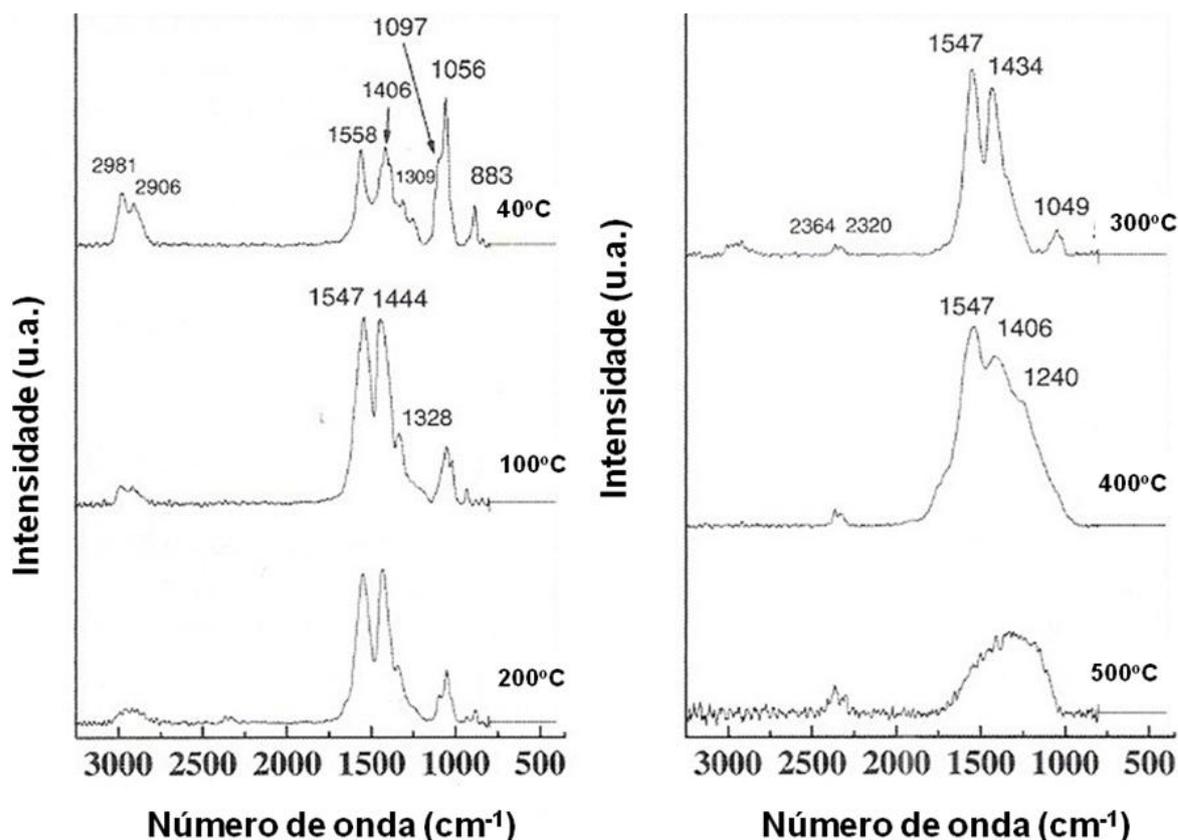


Figura 2.55 - Espectros da reação de oxidação parcial do etanol utilizando catalisador Co/CeO₂ a diferentes temperaturas. (LIMA, 2009)

A Figura 2.56 mostra espectros de DRIFTS da reação de reforma oxidativa do etanol. Neste caso, foi possível verificar uma intensidade de bandas intermediárias as reações de reforma a vapor (Figura 2.54) e reforma oxidativa (Figura 2.56) indicando que a mistura H₂O/O₂ faz com que a oxidação das espécies etóxi a acetato e acetato a carbonato sejam mais intensas do que na reação de reforma a vapor e menos intensas do que na reação de oxidação parcial.

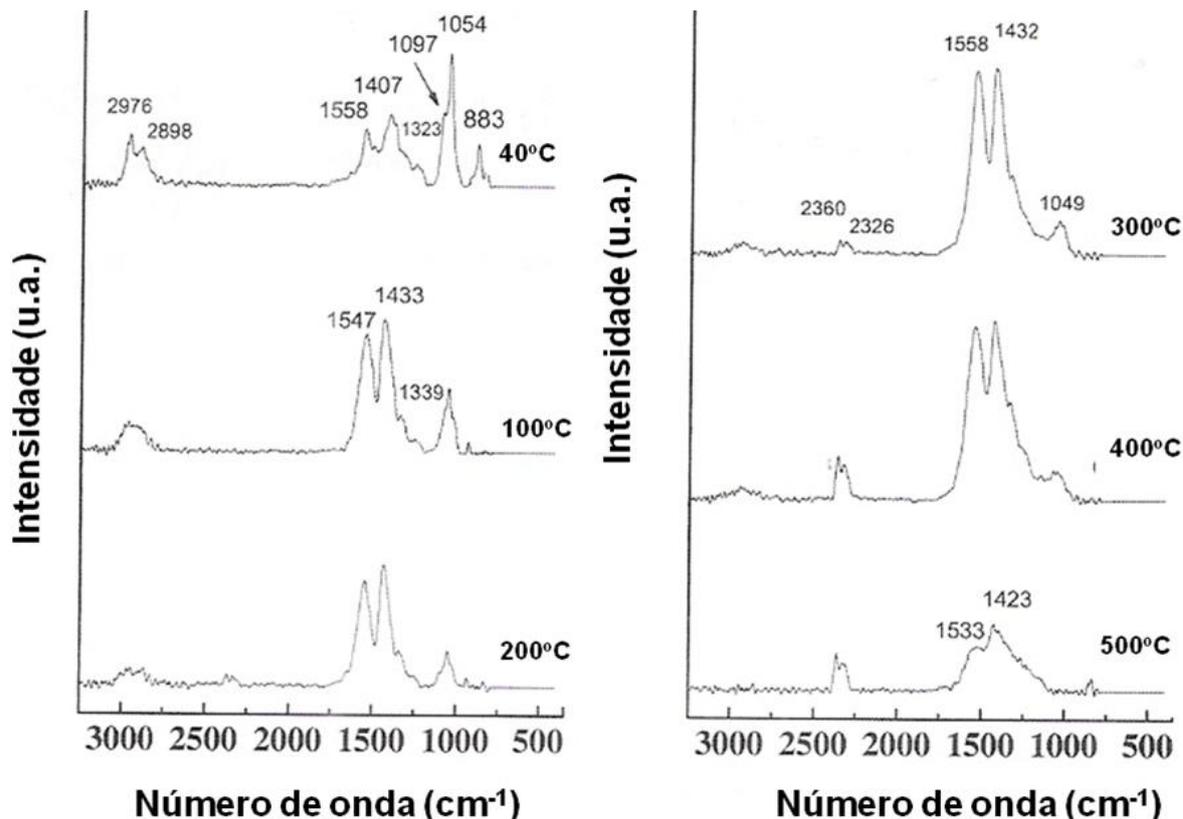


Figura 2.56 - Espectros da reação de reforma oxidativa do etanol utilizando catalisador Co/CeO₂ a diferentes temperaturas. (LIMA, 2009)

Esses resultados mostrados acima são importante para entender o mecanismo dessas reações com o etanol e auxiliar no estudo dos mecanimos das reações de oxidação parcial do etanol e da acetona e reforma oxidativa do acetol. Verificou-se que a adição do O₂ à reação promove a oxidação das espécies, por outro lado, a adição de H₂O à reação inibe a oxidação das espécies. Ou seja, a reação de reforma a vapor oxida mais lentamente as espécies, seguido da reação de reforma oxidativa e, por último, a oxidação parcial, que oxida as espécies mais rapidamente.

2.6.3 – Mecanismos de reação para reforma a vapor da acetona

Vannice e colaboradores (VANNICE, 1991; LIU, 1994) realizaram estudos de adsorção, dessorção e decomposição da acetona através da espectroscopia da perda de energia (HREELS - High resolution electron energy loss spectroscopy) em monocristais Pt(111) e Pt metálica.

Os modos vibracionais da acetona adsorvida na superfície do catalisador foram: 1710 e 1716 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1370-1390 cm^{-1} (deformação simétrica da ligação C-H); 1420-1430 cm^{-1} (deformação assimétrica da ligação C-H) e; 1235-1245 cm^{-1} (estiramento assimétrica da ligação C-C).

De acordo com Vannice e colaboradores (VANNICE, 1991; LIU, 1994), a acetona pode se adsorver na superfície da Pt através de duas formas: (i) pelo par de elétrons isolado do oxigênio ($\eta^1(\text{O})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); ou pela (ii) ligação π ou σ da ligação C=O, em paralelo à superfície ($\eta^2(\text{O,C})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). A espécie η^1 é mais fracamente ligada a superfície e geralmente leva a dessorção molecular da acetona durante o aquecimento. Já a espécie η^2 dessorve a mais altas temperaturas podendo, portanto, sofrer decomposição a CO e fragmentos de hidrocarbonetos C_1 . A etapa mais provável de decomposição da acetona deve envolver a quebra de uma ligação C-H ou C-C já que a ligação C=O é mais forte. Entretanto, independente da quebra da ligação C-H ou C-C, a espécie COCH_3 seria um intermediário importante em qualquer caso e poderia estar ligada a superfície através do carbono da carbonila ($\eta^1(\text{C})-\text{COCH}_3$), que corresponde a espécie acetil; ou através dos átomos de carbono e oxigênio ($\eta^2(\text{C,O})-\text{COCH}_3$), gerando carboxilatos, no caso dos óxidos metálicos.

2.6.3.1 – Estudos de IV da acetona

Segundo os espectros abaixo é possível verificar todos os estiramentos da acetona adsorvida em Pt metálica (LIU, 1994) (Figura 2.57) e Pt(111) (VANNICE, 1991) (Figura 2.58). Os resultados foram resumidos na Tabela 2.11 e comparados com os estiramentos da acetona gasosa.

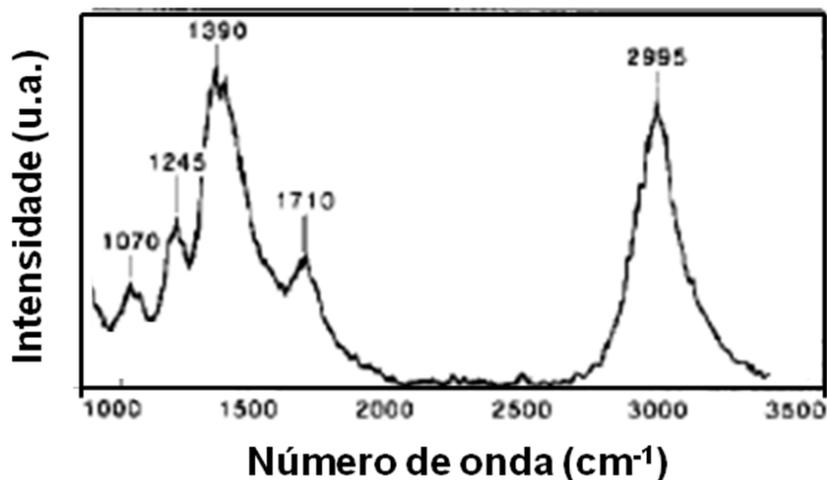


Figura 2.57 – Espectro de HREELS de acetona adsorvida em Pt metálica a -173°C. (LIU, 1994)

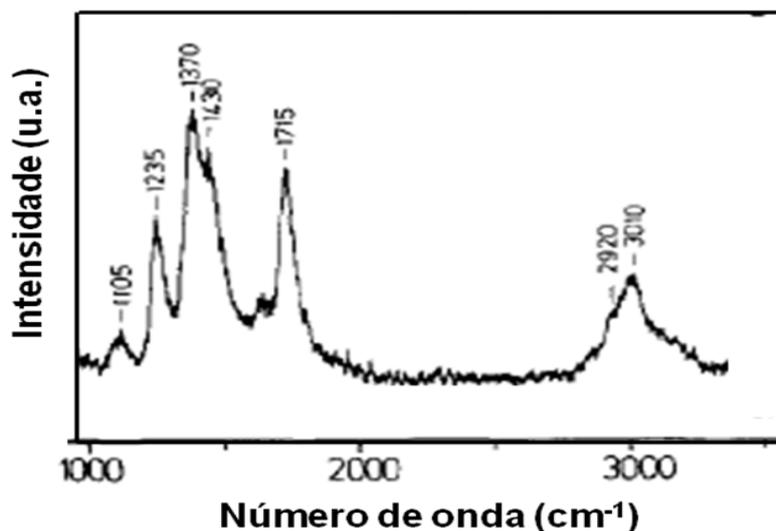


Figura 2.58 – Espectro de HREELS a -188°C da acetona adsorvida em Pt(111). (VANNICE, 1991)

Tabela 2.11 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e estiramentos de IV para adsorção de acetona em Pt metálica e Pt(111).

Estiramentos	Acetona		
	Acetona (gás) ^a	Pt metálica ^b	Pt(111) ^c
ν (C=O)	1738	1710	1715
ν (C-H)	-	2995	3010, 2920
ν (C-C)	1225, 1215, 1201	1245	1235
δ (C-H)	1436, 1367, 1352	1390	1430, 1370

a - (ZAKI, 2000), b - (LIU, 1994), c - (VANNICE, 1991)

Com base nos resultados citados e discutidos acima, sugeriu-se a preparação dos catalisadores a base de níquel. O níquel foi o metal escolhido por ser, além de barato, um dos metais mais estudados para as reações de reforma a vapor. Os catalisadores a base de níquel foram considerados eficientes para essas reações com rendimentos altos para H_2 .

Na escolha dos suportes, os critérios utilizados foram: acidez, basicidade e o caráter redox. Representando os catalisadores ácidos foi escolhido o Al_2O_3 . O La_2O_3 e ZrO_2 (esses dois suportes também possuem um caráter redox) e MgO foram escolhidos pela sua basicidade. E, por fim, o CeO_2 representando os catalisadores com caráter redox.

As referências citadas anteriormente (TAKANABE, 2006A; TAKANABE, 2006B; TAKANABE, 2004; DAVIDIAN, 2008; DAVIDIAN, 2007; BASAGIANNIS, 2005; BASAGIANNIS, 2006; BASAGIANNIS, 2007A; BASAGIANNIS, 2007B; ZHANG, 2007; FATSIKOSTAS, 2001; FATSIKOSTAS, 2002; BIMBELA, 2007; MEDRANO, 2009; RAMOS, 2007; IOJOIU, 2007; WANG, 1998; WANG, 1997) enfocam a reação de reforma a vapor de compostos oxigenados. A adição de O_2 à reação de reforma a vapor diminui a necessidade de fornecimento externo de calor ao sistema e gera a reação de reforma oxidativa. A escolha da reação de reforma oxidativa se deu pelo excesso de artigos utilizando reforma a vapor e pela ausência de estudos com essa reação, o que seria uma inovação.

A escolha do acetol como molécula modelo e representativa do bio-óleo se deu por uma quantidade muito pequena de artigos (BIMBELA, 2007;

MEDRANO, 2009; RAMOS, 2007) com esse composto, além, de ser um dos principais compostos presentes no bio-óleo.

De acordo com tudo o que já foi mostrado até o presente momento, a utilização de catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 (suporte ácido), CeO_2 (suporte redox), La_2O_3 (suporte básico/redox), MgO (suporte básico) e ZrO_2 (suporte básico/redox) foram preparados e utilizados na reação de reforma oxidativa do acetol. Esses resultados serão mostrados no capítulo 4.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 - Preparação dos catalisadores

3.1.1 – Obtenção do suporte

Os materiais de partida utilizados para a obtenção dos suportes Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 foram bohemita (Sasol), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich), La_2O_3 (Sigma), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (MEL Chemicals). A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtida a partir da calcinação da bohemita em mufla a 600°C por 6 horas. Os suportes CeO_2 , MgO e ZrO_2 foram preparados a partir da calcinação a 800°C por 1 hora em mufla. (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

3.1.2 – Introdução do metal

Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação seca dos suportes com uma solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) de modo a se obter um teor metálico em torno de 15% em peso de Ni.

Em seguida, realizou-se a etapa de secagem a 120°C , por 12 horas, em estufa, e calcinação sob fluxo de ar sintético, a 400°C , por 2 horas ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). Foram preparados os seguintes catalisadores: $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .

3.2 - Análises de caracterização físico-química

3.2.1 – Área BET

A área BET foi medida utilizando-se um equipamento automático, ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics 2010 (Figura 3.1). Este equipamento está localizado no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (LACAT/INT). O pré-tratamento da amostra consistiu na secagem em estufa a 100°C por 24 horas. Após esta etapa, cerca de dois gramas da amostra foram inseridos em um reator de quartzo, e uma nova etapa de secagem, conhecida como desgaseificação, foi realizada no próprio equipamento a 150°C por 2 horas, de maneira a remover qualquer traço de umidade que ainda estivesse presente na amostra.

Após a desgaseificação, o reator foi transferido para a seção de análise do equipamento, onde se inicia a medida da área BET. O teste foi realizado a uma temperatura criogênica, utilizando-se nitrogênio líquido que tem ponto de ebulição de $-195,8^{\circ}\text{C}$ à pressão de 1 atm.



Figura 3.1 - ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics 2010, equipamento utilizado para fazer medida de área BET.

3.2.2 - Difração de Raios X (DRX)

Os suportes e os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex (Figura 3.2), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Este equipamento está localizado no LACAT/INT. Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 20^\circ$ e 80° , usando uma velocidade de varredura de $0,04^\circ/\text{passo}$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.



Figura 3.2 - Equipamento de difração de raios X (RIGAKU modelo Miniflex).

Através das análises por DRX foram calculados os diâmetros do cristalito do NiO de cada catalisador estudado, calculados pela equação de Scherrer, utilizando a linha de difração do NiO em $2\theta = 43,3^\circ$.

A equação de Scherrer é representada da seguinte maneira (equação 3.1):

$$D_p = (0,94\lambda) / (\beta^{1/2} \times \cos \theta) \quad (3.1)$$

onde: D_p = diâmetro do cristalito
 λ = comprimento de onda dos raios X
 β = largura a meia altura
 k = contante (0,9 para cristalitos esféricos)
 θ = ângulo de Bragg

3.2.3 - Espectroscopia na região do ultra-violeta visível por reflectância difusa (DRS UV-vis)

O equipamento empregado para as análises de DRS UV-vis foi um espectrofotômetro VARIAN – Cary 500 (Figura 3.3) acoplado ao acessório de reflectância difusa (Harrick). Este equipamento está localizado no LACAT/INT. As análises foram realizadas na faixa de 180-800 nm e os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, e, de forma a eliminar a contribuição do suporte, a reflectância $R(\lambda)$ da amostra era dividida pela reflectância do suporte, antes do cálculo da função “Kubelka-Munk” ($F(R)$).



Figura 3.3 - Espectrofotômetro VARIAN – Cary 500.

3.3 - Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR dos catalisadores foram feitas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar (Figura 3.4). Este equipamento está localizado no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise da Universidade Federal Fluminense (ReCat/UFF).

Antes das análises, a amostra de catalisador foi seca em uma corrente de He (30 mL/min) a 150°C por 30 min. As análises foram feitas utilizando-se uma vazão de 30 mL/min de uma mistura gasosa contendo 5% H₂/Ar. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000°C. Utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C/min tanto para a secagem quanto para a análise do TPR. A massa de catalisador usada correspondeu a 10 mg de fase ativa. Na unidade multipropósito, a mistura gasosa passa por um controlador de vazão e segue em direção ao reator de leito fixo. O reator de quartzo em forma de tubo em U é envolvido por um forno cerâmico controlado por um programador linear de temperatura Therma TH 2231P. A mistura efluente do reator é analisada pelo espectrômetro de massas. As análises de TPR dos catalisadores

permitiram identificar a natureza das espécies presentes, após a etapa de calcinação.

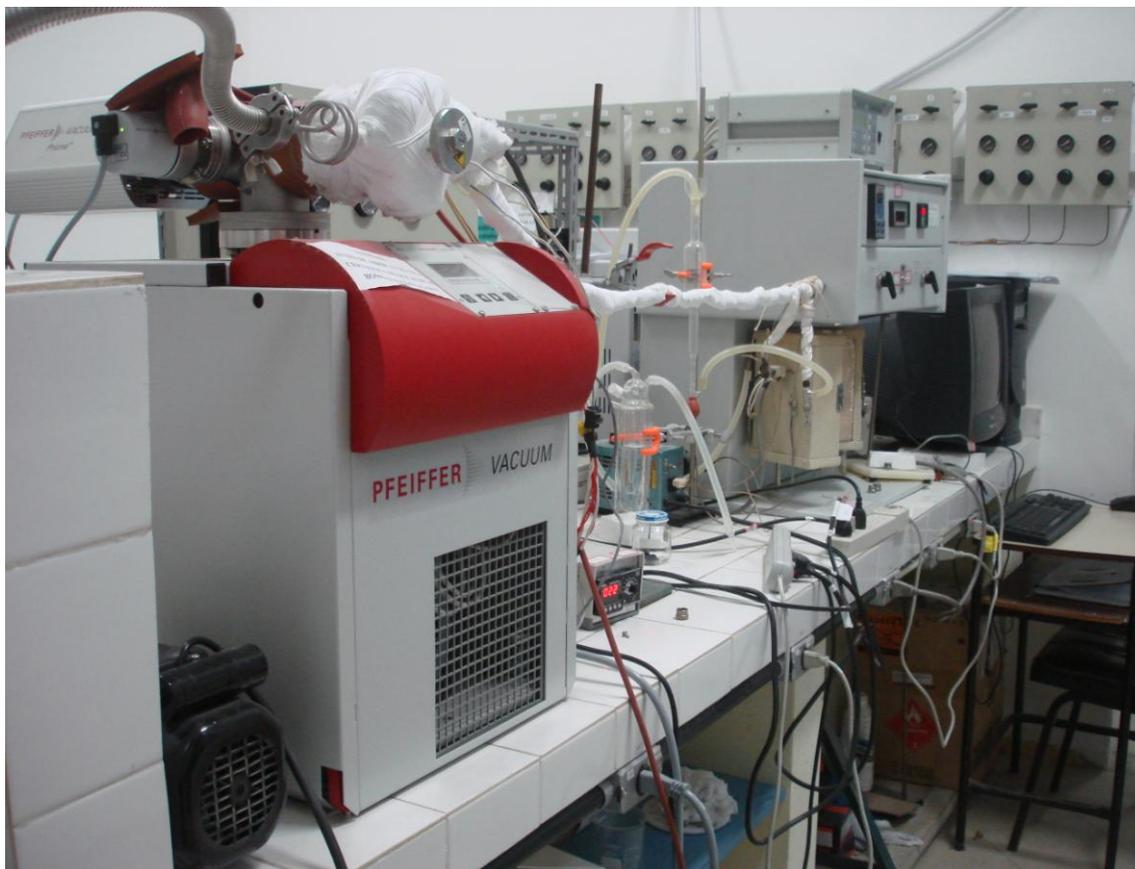


Figura 3.4 - Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar utilizada para os experimentos de TPR.

3.4 – Desidrogenação do ciclo-hexano

A reação de desidrogenação do ciclo-hexano foi feita em uma unidade acoplada a um cromatógrafo gasoso Hewlett Packard 5890 series II com detector de ionização de chama e coluna HP-INNOWax de 60m de comprimento. (Figura 3.5) Este equipamento está localizado no ReCat/UFF.



Figura 3.5 - Unidade de desidrogenação do ciclo-hexano.

A corrente de H_2 borbulhava num saturador contendo ciclo-hexano, que era envolvido por um banho termostático a $12^\circ C$ a fim de se obter uma corrente gasosa efluente com razão H_2 /ciclo-hexano igual a 13. A temperatura da água de resfriamento do saturador foi controlada pela utilização de um aparelho refrigerador QUIMIS. A temperatura da coluna foi de $70^\circ C$, a temperatura do injetor e do detector foi de $200^\circ C$. A massa de catalisador utilizada foi cerca de 100 mg. A reação foi feita nas temperaturas de 250, 260, 270, 280, 290 e $300^\circ C$. O valor da taxa de reação na qual a conversão do ciclo-hexano ocorreu

foi de 10%, a temperatura de 260°C. A dispersão foi calculada inserindo o valor da taxa de reação a 260°C na curva de taxa de reação *versus* dispersão (que foi previamente determinada com um catalisador a base de Al₂O₃).

A reação de desidrogenação do ciclo-hexano é classificada como uma reação insensível à estrutura. Uma reação insensível a estrutura é aquela cuja frequência de rotação (TOF) é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos. Portanto, nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos.

A desidrogenação catalítica do ciclo-hexano consiste na formação do benzeno e de hidrogênio conforme a reação 3.1:



O cálculo da taxa da reação modelo de desidrogenação do ciclo-hexano permitiu estimar a dispersão de Ni nos catalisadores e compará-las.

3.5 - Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)

As análises de DRIFTS foram feitas em um espectrômetro VERTEX 70 da Bruker (Figura 3.6). Este equipamento está localizado no ReCat/UFF.



Figura 3.6 - Espectrômetro VERTEX 70 da Bruker

Uma câmara com uma célula que possui janelas de ZnSe da Praying Mantis da Harrick (Figura 3.7) foi usada como reator para o monitoramento *in situ* da reação de reforma oxidativa do acetol e oxidação parcial da acetona (ou etanol, ou 1-propanol). As análises foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} , tendo sido acumulados 256 *scans* a fim de melhorar a razão sinal/ruído. O detector utilizado para essas análises foi o detector de nitrogênio líquido (LN-MCT).

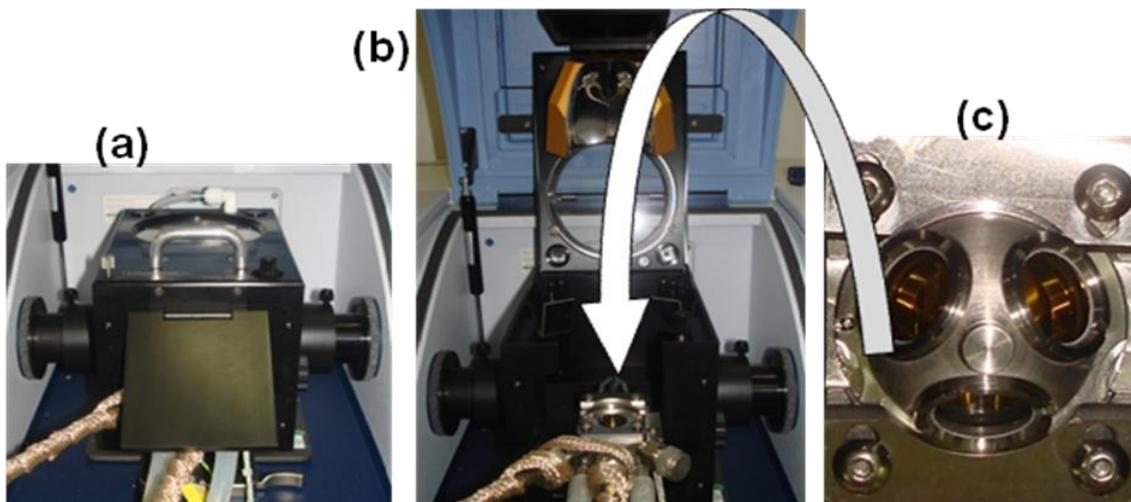


Figura 3.7 - (a) a camera Praying Mantis da Harrick onde acontece a reação *in situ*; (b) a camera aberta onde é possível ver o local onde a célula (apontado na seta) fica acomodada; (c) célula com janelas de ZnSe.

A refletância difusa ocorre por um jogo de espelhos que estão dentro da camera da Figura 3.7 b. A Figura 3.8 exemplifica esse jogo de espelho.

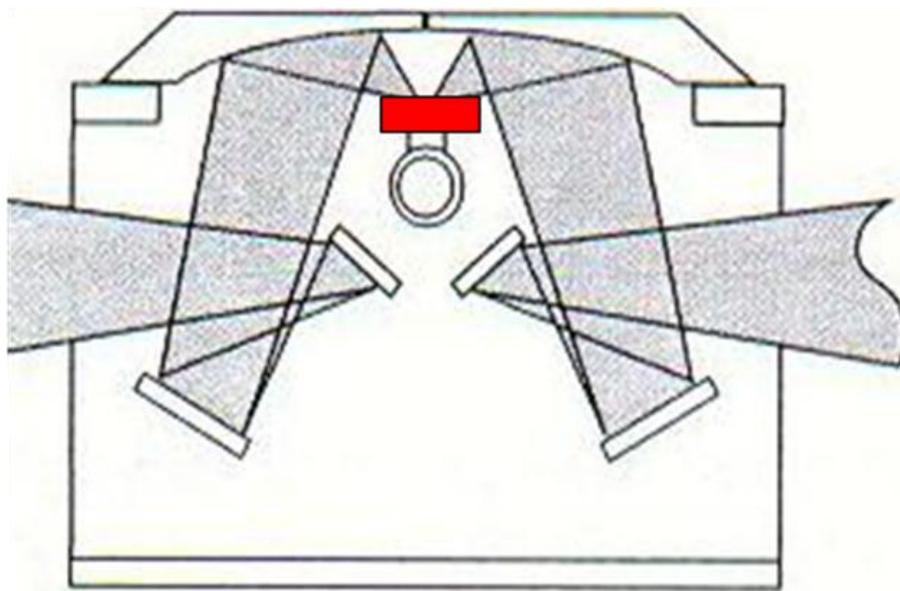


Figura 3.8 – Esquema que mostra o jogo de espelhos que há dentro da camera e como ocorre a refletância difusa. A superfície do catalisador está representada em vermelho.

Antes de adicionar os catalisadores ao IV e iniciar as análises de DRIFTS, todos os catalisadores foram previamente reduzidos sob fluxo de H_2 (30mL/min) a uma temperatura de $800^\circ C$ por 2 horas e passivados sob fluxo de

5% O₂/He (30mL/min) por 15 min a temperatura ambiente. Após redução e passivação, os catalisadores foram colocados na célula do IV e foram reduzidos sob fluxo de H₂ (30mL/min) a uma temperatura de 500°C por 1 hora. Após 1 hora de redução, a célula foi resfriada até a temperatura ambiente. Um espectro de referência foi coletado a temperatura ambiente antes do início da reação. Após este procedimento, a reação entre acetol (Sigma-Aldrich) ou acetona (Sigma-Aldrich) ou etanol (Sigma-Aldrich) ou 1-propanol (Vetec) e O₂ foi iniciada. A sequência que é descrita a seguir pode ser vista na Figura 3.9.

Foi realizado, então, a reação de reforma oxidativa do acetol. Foram feitas, também, as reações de oxidação parcial do etanol, da acetona e do 1-propanol e a reforma a vapor do acetol com o objetivo de avaliar o efeito do O₂ e da H₂O nos intermediários de reação.

O acetol/H₂O (ou acetona, ou etanol, ou 1-propanol) foi carregado para dentro da célula borbulhando O₂ dentro do saturador.

A proporção entre os reagentes foi estipulada quantificando a água presente no acetol por cromatografia gasosa. Após essa quantificação e verificação da presença de 20% de água, calculou-se a razão acetol/O₂ de forma que fosse possível, numa primeira etapa, ter um excesso de acetol em relação ao O₂ (H₂O/acetol/O₂ = 2/1/0,5), numa segunda etapa um excesso de O₂ em relação ao acetol (H₂O/acetol/O₂ = 2/0,5/1) e numa terceira etapa a total ausência de O₂, ficando somente o acetol (H₂O/acetol = 2/1).

Para as reações de oxidação parcial do etanol ou acetona ou 1-propanol, utilizou-se suas respectivas relações estequiométricas, onde etanol/O₂ igual a 2 e acetona/O₂ ou 1-propanol/O₂ igual a 1.

Para todas as reações, os espectros foram coletados em diversas temperaturas (30, 100, 200, 300, 400 e 500°C) após 5 min em cada temperatura. Foi possível verificar, através de experimentos, que o tempo de permanência em cada temperatura não influenciava no perfil do espectro.

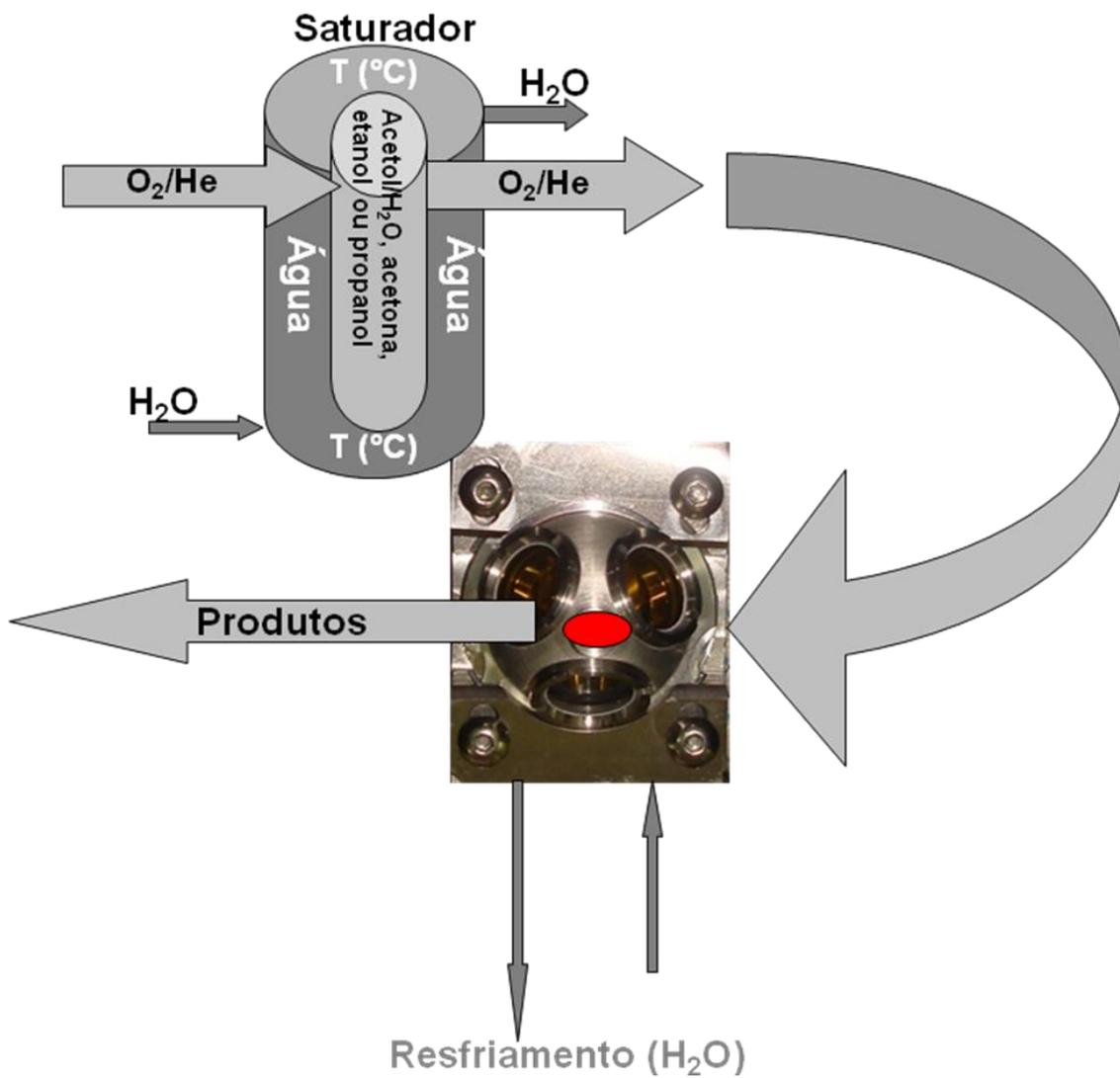


Figura 3.9 - O acetol (ou acetona, ou etanol, ou 1-propanol) foi carregado para dentro da célula borbulhando O₂ dentro do saturador de forma a obter uma razão H₂O/acetol/O₂ de 2/1/0,5 ou H₂O/acetol/O₂ de 2/0,5/1 ou H₂O/acetol de 2/1 ou etanol/O₂ igual a 2 e acetona/O₂ ou 1-propanol/O₂ igual a 1.

3.6 - Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Os experimentos de TPSR foram realizados numa unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar (Figura 3.10). Este equipamento está localizado no LACAT/INT.

O pré-tratamento dos catalisadores (300mg) foi feito começando por uma redução sob fluxo de H_2 a $750^\circ C$ a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ por 1h e fluxo de He por 30 min a $750^\circ C$, posterior resfriamento em He até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, a mistura $H_2O/acetol/O_2$ foi carregada para dentro do microrreator tubular de vidro na forma de U, borbulhando $5\%O_2/He$ dentro de um saturador, que continha H_2O e acetol. A razão $H_2O/acetol/O_2$ foi de 2/1/0,5.

O reator foi então aquecido a uma taxa de $10^\circ C/min$ até a temperatura de $800^\circ C$ e a corrente efluente do reator foi monitorada por espectroscopia de massas.



Figura 3.10 - Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar utilizada para os experimentos de TPSR.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Resultados das análises de caracterização físico-química

4.1.1 - Área BET

A Tabela 4.1 mostra a área específica dos catalisadores e dos seus respectivos suportes.

Tabela 4.1 - Área específica dos catalisadores e seus respectivos suportes.

Catalisadores	Área BET (m ² /g)
γ - Al ₂ O ₃	196
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	165
ZrO ₂	35
Ni/ZrO ₂	29
CeO ₂	14
Ni/CeO ₂	13
La ₂ O ₃	5
Ni/La ₂ O ₃	4
MgO	2
Ni/MgO	8

Em geral, pode-se verificar uma queda da área BET com a adição de Ni aos suportes, com exceção do Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ e Ni/MgO, o que pode ter sido causado pela formação de uma solução sólida de Ni_xMg_{1-x}O. (CHIESA, 2003).

4.1.2 - Difração de Raios-X

O difratograma de raios X da amostra Ni/ γ -Al₂O₃ (Figura 4.1) revelou a presença das linhas características da γ -Al₂O₃ ($2\theta = 37,3^\circ$, $46,3^\circ$ e $67,0^\circ$) e do NiO ($2\theta = 43,3^\circ$ e $62,9^\circ$) (HERACLEOUS, 2005)

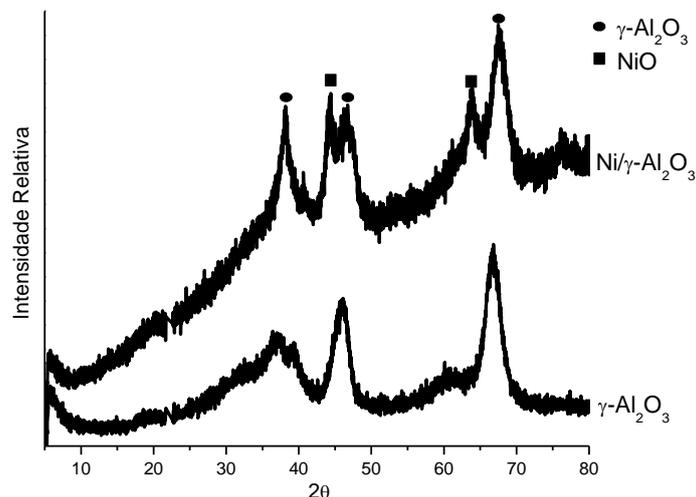


Figura 4.1 - Difratograma de raios X das amostras: γ -Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃.

No caso da amostra de Ni/CeO₂ (Figura 4.2), os difratogramas mostraram a presença da fase cristalina do CeO₂ com estrutura cúbica ($2\theta = 28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$, $56,3^\circ$, $59,1^\circ$, $69,4^\circ$, $76,7^\circ$ e $79,1^\circ$) (JCPDS – 4-0593) e do NiO ($2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$ e $62,9^\circ$) (MATTOS, 2005)

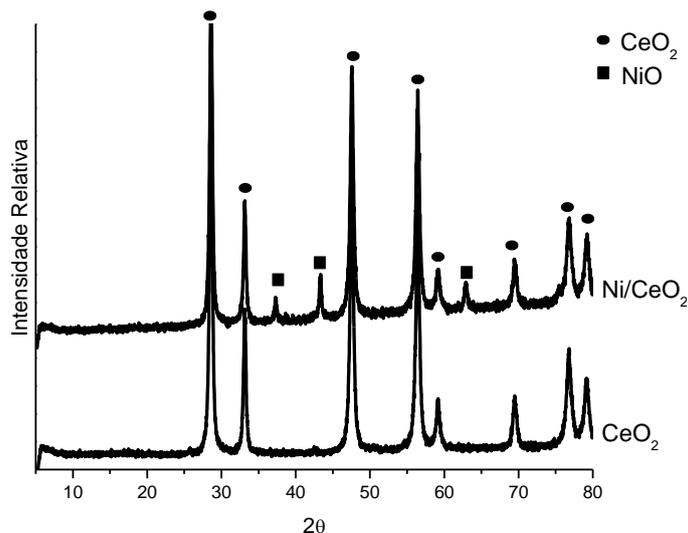


Figura 4.2 - Difratograma de raios X das amostras: CeO₂ e Ni/CeO₂.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas do La_2O_3 e do $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$. No difratograma do La_2O_3 , foram evidenciadas as linhas características do $\text{La}(\text{OH})_3$ ($2\theta = 15,6^\circ, 27,2^\circ, 27,9^\circ, 31,5^\circ, 35,9^\circ, 39,4^\circ, 42,1^\circ, 47,1^\circ, 48,6^\circ, 49,9^\circ, 55,2^\circ, 63,8^\circ, 65,8^\circ$ e $69,6^\circ$). (PERALTA, 2008; SILVA, 2007). No difratograma da amostra $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, observa-se somente a presença das linhas 2θ em $25,4^\circ$ e $44,8^\circ$ equivalentes ao La_2O_3 . As linhas em $37,3^\circ, 43,3^\circ$ e $62,9^\circ$ são as linhas do NiO . São observadas também linhas características do carbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) em $56,3^\circ, 57,7^\circ, 58,9^\circ, 65,1^\circ, 71,2^\circ, 72,9^\circ$ e $76,2^\circ$ (GALLEGO, 2006). Verificou-se que o suporte esperado de La_2O_3 apresenta picos característicos de $\text{La}(\text{OH})_3$. Observa-se somente uma linha ($44,8^\circ$) característica da La_2O_3 .

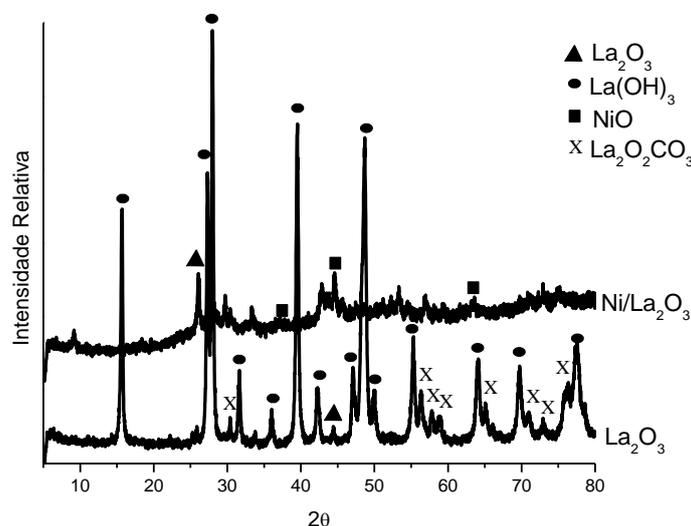


Figura 4.3 - Difratograma de raios X das amostras: La_2O_3 e $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$.

O difratograma de raios X da amostra Ni/MgO (Figura 4.4) mostrou as linhas típicas do MgO ($2\theta = 37,0^\circ, 43,0^\circ, 62,5^\circ, 74,9^\circ$ e $78,9^\circ$). Entretanto, não foi possível a identificação da fase NiO devido à sobreposição com as linhas do suporte.

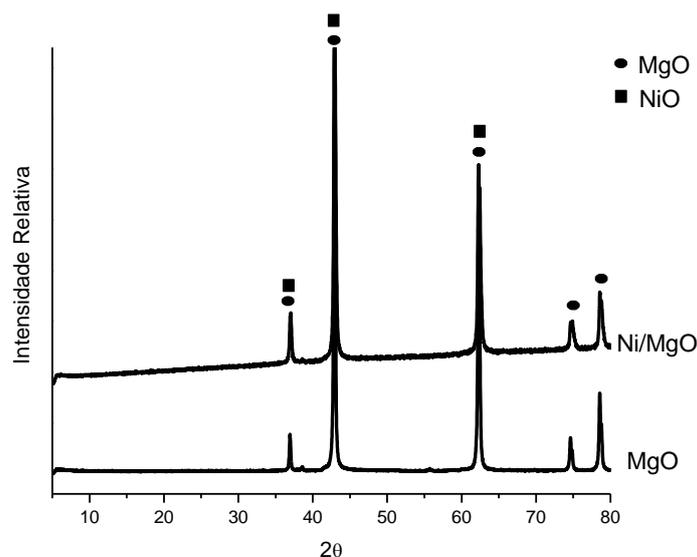


Figura 4.4 - Difratoograma de raios X das amostras: MgO e Ni/MgO.

Na amostra Ni/ZrO₂ (Figura 4.5), as linhas em $2\Theta = 17,4^\circ, 24,0^\circ, 28,2^\circ, 30,2^\circ, 31,5^\circ, 34,2^\circ, 35,3^\circ, 38,6^\circ, 40,7^\circ, 44,8^\circ, 45,5^\circ, 49,3^\circ, 50,5^\circ, 55,3^\circ, 57,2^\circ, 58,3^\circ, 60,0^\circ, 62,8^\circ, 65,7^\circ, 71,0^\circ$ e $75,2^\circ$ correspondem à fase ZrO₂ com estrutura monoclinica (JCPDS – 13-307), sendo também observada a fase NiO ($2\Theta = 37,3^\circ, 43,3^\circ$ e $62,9^\circ$). As intensidades das linhas correspondentes ao ZrO₂ se mantem inalteradas quando se adicionou Ni. (IRUSTA, 2002; ROH, 2002; LIU, 2008).

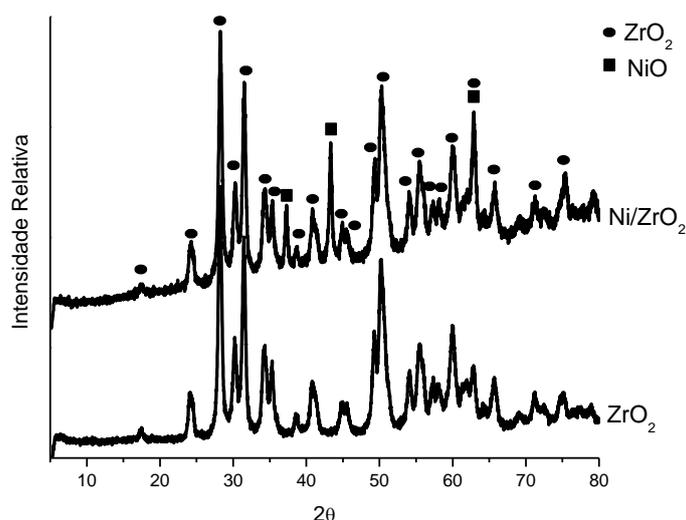


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X das amostras: ZrO₂ e Ni/ZrO₂.

As análises por DRX permitiu, também, determinar uma importante característica dos catalisadores, a estimativa do valor do diâmetro do cristalito do NiO calculado pela fórmula de Scherrer.

A partir das linhas de difração do NiO em $2\Theta = 43,3^\circ$ nas diferentes amostras, foi calculado o diâmetro de cristalito (D_p) do NiO pela fórmula de Scherrer. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Cálculos de diâmetro de cristalito do NiO nas diferentes amostras calculados a partir da equação de Scherrer em $2\Theta = 43,3^\circ$.

Catalisadores	(nm)
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	11,2
Ni/CeO ₂	27,9
Ni/La ₂ O ₃	---
Ni/MgO	---
Ni/ZrO ₂	24,8

Não foi possível calcular os diâmetros de cristalito do NiO para os catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/MgO. O catalisador Ni/La₂O₃ não apresentou linhas significativas de NiO. E no caso do catalisador Ni/MgO, todas as linhas relativas ao NiO coincidem com as linhas relativas ao MgO tornando impossível o cálculo do diâmetro de cristalito do NiO.

4.1.3 - Espectroscopia na região do ultra-violeta visível por reflectância difusa (DRS)

De maneira geral, os espectros de compostos de metais de transição d, no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, situadas na região do ultravioleta/visível ($\lambda = 200$ -700 nm). Tais bandas são atribuídas às transições d-d e, via-de-regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d. Essas transições d-d são conhecidas também como transições proibidas.

A Figura 4.6 mostra os espectros de DRS dos catalisadores de Ni sobre diferentes suportes. Nota-se a presença das bandas de transferência de carga do NiO localizadas entre 200 e 350 nm nos catalisadores Ni/La₂O₃ (255 nm), Ni/ZrO₂ (247 nm), Ni/Al₂O₃ (295 nm) e Ni/MgO (260 nm).

De acordo com Schoonheyd e colaboradores (SCHOONHEYD, 1989), bandas localizadas entre 200 e 350 nm são características das bandas de transferência de carga e são muito mais intensas do que as bandas atribuídas às transições d-d.

Segundo Zanjanchi e Ebrahimian (ZANJANCHI, 2008), as bandas localizadas entre 340-400 nm podem ser atribuídas à transição d-d do NiO na presença de água na esfera de coordenação. Já as bandas entre 400-450 nm, observadas no Ni/ZrO₂ (420 nm), Ni/Al₂O₃ (415 nm), Ni/MgO (408 nm) e Ni/CeO₂ (430 nm) correspondem a transição d-d do NiO em estrutura octaédrica.

As bandas na faixa entre 550-650 nm correspondem ao NiO em estrutura tetraédrica. Nessa faixa, não foi verificada a presença de bandas em nenhum dos catalisadores estudados.

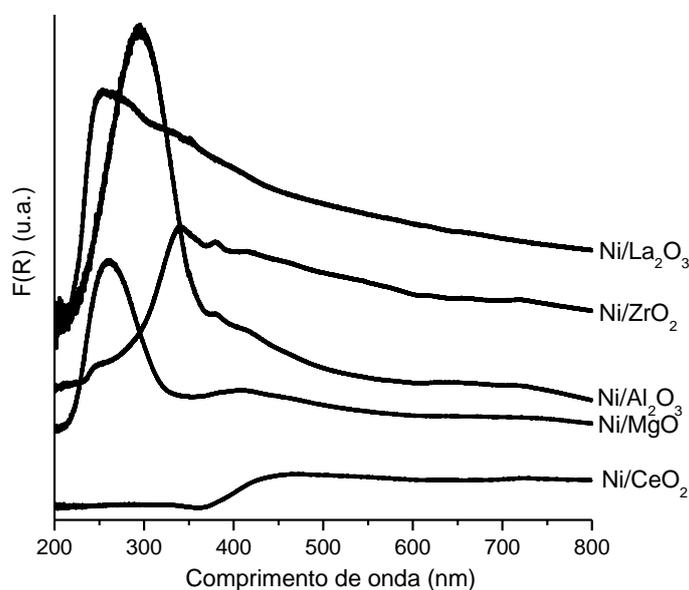


Figura 4.6 – Espectros de DRS dos catalisadores de 15% Ni suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO e ZrO₂.

4.1.4 - Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores de Ni sobre diferentes suportes são apresentados na Figura 4.7. Pode-se verificar que a amostra 15%Ni/ γ -Al₂O₃ mostra dois picos de redução em torno de 475 e 580°C. O pico a 475°C é atribuído à redução de grandes partículas de NiO a Ni⁰ enquanto que o pico em 580°C corresponde à redução das espécies de NiO que estão interagindo mais fortemente com o suporte (TOMISHIGE, 2007; HERACLEOUS, 2005). Li e Chen (LI, 1995) mostraram que a redução do NiAl₂O₄, geralmente, ocorre em temperaturas mais elevadas, em torno de 790°C.

Para o catalisador de Ni/CeO₂ observou-se a presença de dois picos, um em torno de 400°C e outra em 865°C. Segundo Luhui e colaboradores (LUHUI, 2008) os catalisadores de Ni/CeO₂ apresentam dois picos de redução, um em torno de 400°C e outro em torno de 860°C, estes picos são característicos da redução de grande partículas NiO e redução da CeO₂ com formação de Ce₂O₃, respectivamente. Estes mesmos picos podem ser observados no catalisador de Ni/CeO₂ na Figura 4.7.

Tomishige e colaboradores (TOMISHIGE, 2007) fazem uma comparação entre os catalisadores de Ni/CeO₂ e Ni/Al₂O₃ explicando que o pico de redução do NiO do catalisador de Ni/CeO₂ ocorre em temperatura inferior ao do Ni/Al₂O₃ indicando que as interações entre NiO-CeO₂ são mais fracas do que as interações NiO-Al₂O₃.

O catalisador de Ni/La₂O₃ apresentou picos em 500-530°C e 650-730°C. Segundo Irusta e colaboradores (IRUSTA, 2002), para os catalisadores de Ni/La₂O₃, a presença de dois picos indicam, a temperaturas mais baixas, que o óxido de Ni disperso na superfície do suporte foi reduzido, enquanto que a temperaturas mais elevadas, a redução dos íons de Ni que estavam interagindo mais fortemente com o suporte. Esses dois picos correspondem a 500-530°C e 650-730°C, conforme mostrado na Figura 4.7.

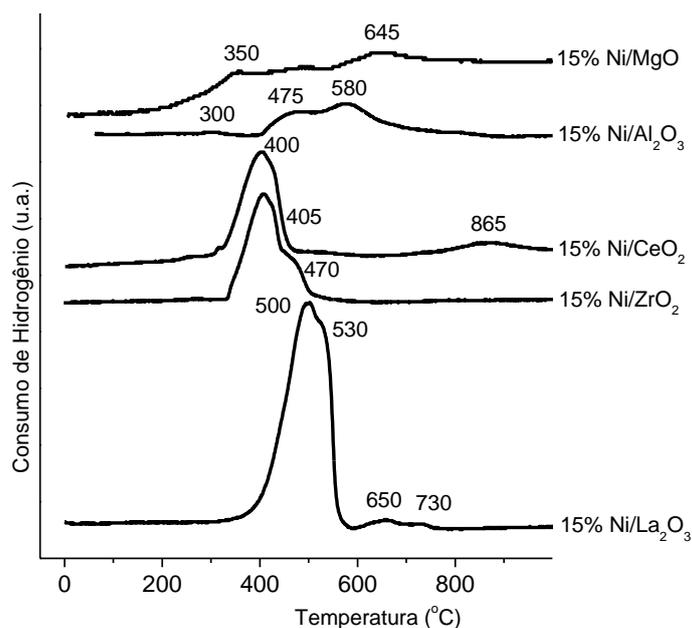


Figura 4.7 – Perfis de TPR dos catalisadores 15%Ni suportados em γ -Al₂O₃, CeO₂, La₂O₃, MgO e ZrO₂.

Para o catalisador Ni/MgO pode-se verificar a presença de dois picos de redução, um a 350°C e outro a 645°C (Figura 4.7). O pico em 350°C indica a redução de grande partículas de NiO.

Djaidja e colaboradores (DJAIDJA, 2006), mostraram que para catalisadores bimetálicos Ni-Mg, picos de redução entre 640-665°C estão associados à redução das espécies Ni que interagem fracamente com o MgO ou ainda com redução de pequenas partículas de Ni.

O catalisador Ni/ZrO₂ apresentou picos em 405 e 470°C. Segundo Song e colaboradores (SONG, 2008), picos em torno de 408 e 475°C verificados para catalisadores de Ni/ZrO₂ são picos de redução do NiO e ainda indicam que há duas espécies diferentes de NiO na superfície da ZrO₂. Song explicou, ainda, que quanto menor a temperatura, menor a interação do NiO com o ZrO₂ e quanto maior a temperatura, maior a sua interação.

4.1.5 - Desidrogenação do ciclo-hexano

A desidrogenação do ciclo-hexano é considerada uma reação insensível a estrutura e, portanto, é função apenas do número de sítios ativos dispostos na superfície do catalisador, e não da disposição dos átomos na superfície. Sendo assim, a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos, sendo uma medida direta da dispersão da fase ativa. (PANTU, 2002; DANTAS, 2007)

Esta reação é muito estudada, pois apresenta a vantagem de não gerar reações secundárias, produzindo apenas benzeno e hidrogênio com relação diretamente proporcional à área metálica. Entretanto, são encontrados poucos trabalhos na literatura para catalisadores de níquel para esta reação. (PANTU, 2002; DANTAS, 2007)

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da taxa de desidrogenação e dispersão aparente dos catalisadores estudados neste trabalho.

Tabela 4.3 – Taxa de desidrogenação e dispersão aparente dos catalisadores.

Catalisador	Taxa de desidrogenação ($\times 10^{-3}$ mol/hg _{cat})	Dispersão Aparente (%)
15% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	11,4	5,3%
15% Ni/ZrO ₂	4,8	2,3%
15% Ni/CeO ₂	1,7	0,8%
15% Ni/MgO	1,2	0,6%
15% Ni/La ₂ O ₃	0,3	0,2%

Dados utilizados para a construção da reta taxa *versus* dispersão: 10% Ni/ α -Al₂O₃ – taxa (15000 μ mol/hg_{cat}) e dispersão (6,8%); 20% Ni/ α -Al₂O₃ – taxa (14000 μ mol/hg_{cat}) e dispersão (6,69%) (SANTOS, 2004).

Observa-se que o catalisador 15% Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou maior valor de taxa de desidrogenação do ciclo-hexano indicando maior número de sítios ativos.

4.2 - Espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)

Na literatura não existem estudos de DRIFTS sobre a reação de conversão da molécula do acetol. Portanto, o estudo dos intermediários da reação da reforma oxidativa do acetol foi baseado nos resultados já encontrados na literatura sobre a espectroscopia na região do IV da adsorção do etanol, propanol e acetona já que a molécula de acetol contém um grupo hidroxila e um grupo carbonila (Figura 4.8). Desta forma, foi realizado, também, um estudo de DRIFTS nas condições das reações de oxidação parcial do etanol, propanol e acetona. A seguir, serão apresentados os resultados de DRIFTS em presença destas diferentes moléculas. Finalmente, os resultados de DRIFTS na reação de conversão do acetol serão descritos e discutidos levando em conta as atribuições das bandas anteriormente feitas com as outras moléculas.

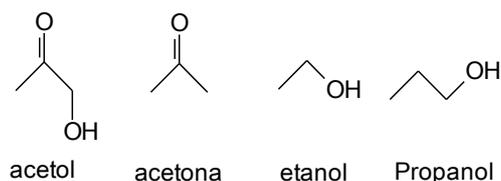


Figura 4.8 - Fórmulas estruturais do acetol, acetona, etanol e 1-propanol.

4.2.1 – Reação de oxidação parcial do etanol. Razão etanol/O₂ = 2.

Os espectros de DRIFTS sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/Al₂O₃ são apresentados a Figura 4.9.

O espectro de DRIFTS na temperatura ambiente mostra bandas em 1075, 1101, 1387 e 1450 cm⁻¹ atribuídas aos modos de vibração característicos das espécies etóxi ($\nu(\text{C-O})$ em ponte ou bidentado, $\nu(\text{C-O})$ monodentado, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ e $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ respectivamente) (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B). A banda em 1282 cm⁻¹ tem sido atribuída ao etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

De acordo com a literatura (MAVRIKAKIS, 1998; SHENG, 2002), álcoois como metanol ou etanol se adsorvem dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de alcóxido (espécies metóxi ou etóxi).

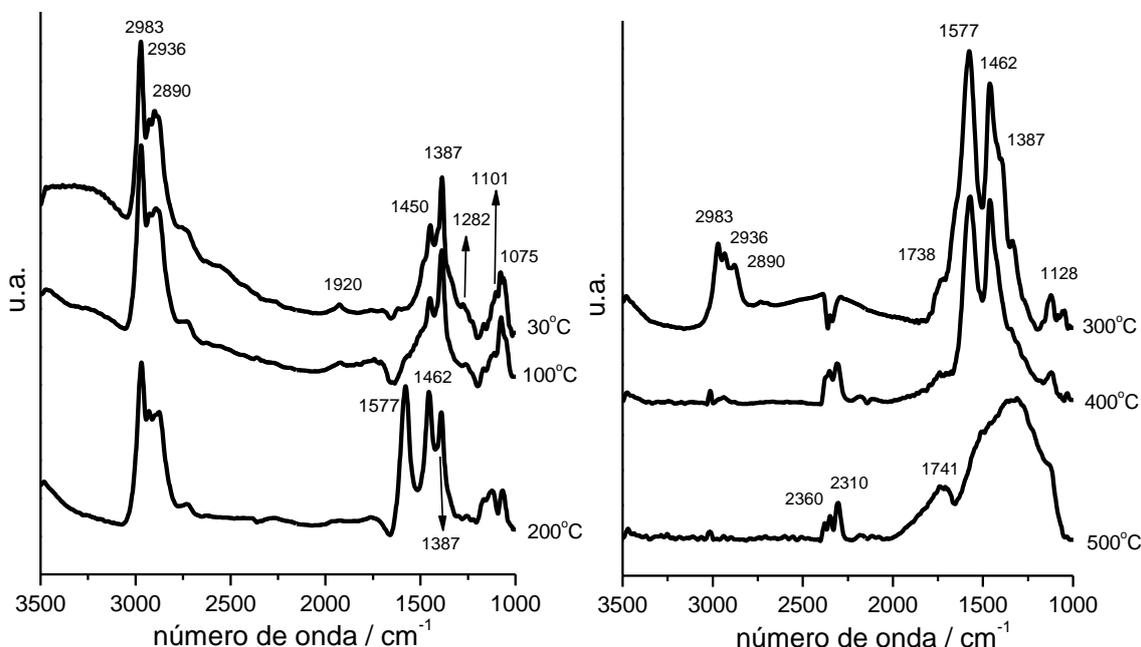


Figura 4.9 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/Al₂O₃. Razão etanol/O₂ = 2.

As bandas que aparecem na região entre 2800-2980 cm⁻¹ correspondem aos modos de vibração do estiramento da ligação C-H ($v_{as}(CH_3)$ e $v_s(CH_3)$ e $v_{as}(CH_2)$ e $v_s(CH_2)$) das espécies etóxi.

Ainda a temperatura ambiente verificou-se a presença de uma banda em 1920 cm⁻¹, onde, alguns autores (YEE, 2000A) atribuem a adsorção do CO na forma de ponte sobre as partículas de Ni.

O aquecimento até 100°C praticamente não causa alterações no espectro.

Após aquecer a 200°C, a intensidade das bandas etóxi diminui significativamente, sendo observado o aparecimento de novas bandas em 1387, 1462 e 1577 cm⁻¹. De acordo com a literatura (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B), as bandas em 1462 e 1577 cm⁻¹, correspondem aos modos de

vibração $\nu_s(\text{OCO})$ e $\nu_{as}(\text{OCO})$ das espécies acetato, respectivamente. Este resultado indica que as espécies etóxi sofreram oxidação produzindo as espécies acetato.

A 300°C, nota-se um grande aumento das intensidades das bandas relativas as espécies acetato enquanto que as bandas atribuídas as espécies etóxi desaparecem completamente.

O aumento da temperatura (400°C) provoca uma diminuição da intensidade das bandas correspondentes às espécies acetato. Além disso, pode-se verificar a presença de bandas entre 2300-2400 cm^{-1} que são associadas a presença de CO_2 na fase gasosa. A presença de CO_2 pode ser atribuída a decomposição das espécies carbonato (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B) que são formadas a partir da oxidação das espécies acetato.

A temperaturas acima de 400°C, as espécies acetato não são mais detectadas, sendo detectada a presença de uma banda larga em 1300 a 1550 cm^{-1} correspondente as espécies carbonato. Nota-se, também, a presença de uma banda em 1744 cm^{-1} , relativa ao acetaldeído.

Segundo Silva e colaboradores (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B), na reação de oxidação parcial do etanol em catalisadores de Pt e Pd, o etanol pode adsorver formando espécies etóxi que podem ser hidrogenadas produzindo espécies acetaldeído. A espécie acetaldeído pode desidrogenar para formar as espécies acetil ou pode desorver formando acetaldeído. As espécies acetil podem ser oxidadas às espécies acetato ou podem se decompor formando CH_4 , CO e H_2 . Além disso, as espécies acetato previamente formadas podem se decompor a CH_4 e CO e/ou se oxidar a CO_2 via espécies carbonato.

Na Figura 4.10 são apresentados os espectros de DRIFTS sob a mistura etanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ CeO_2 . Observa-se que na temperatura ambiente, as bandas de $\nu(\text{C-O})$ em ponte ou bidentado, $\nu(\text{C-O})$ monodentado, $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ em 1048, 1081, 1378 e 1410 cm^{-1} respectivamente, que são atribuídas as espécies etóxi. A banda 1248 cm^{-1}

também pode ser atribuída ao etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

As bandas em 2972 e 2890 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ das espécies etóxi, respectivamente.

Há também uma banda em 1920 cm^{-1} característica de CO adsorvido em ponte nas partículas de Ni.

O aumento da temperatura até 100°C não provocou nenhuma mudança significativa no espectro.

Quando há um aquecimento a 200°C, a intensidade das bandas etóxi diminui e duas bandas características das espécies acetato (1456 e 1551 cm^{-1}) aparecem (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B). É possível verificar também, nesta temperatura, a presença de uma banda em 1748 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ do acetaldeído adsorvido (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

A 300°C, nota-se um pequeno aumento da intensidade das bandas atribuídas as espécies acetato (1543 cm^{-1}) e acetaldeído (1748 cm^{-1}). Entretanto, as espécies etóxi ainda estão presentes, como pode ser constatado pela presença das bandas 1048 e 1075 cm^{-1} . É importante ressaltar o aparecimento de bandas relativas ao CO_2 na fase gasosa, o que sugere a decomposição das espécies acetato via carbonatos.

A elevação da temperatura até 400°C provoca o completo desaparecimento das bandas das espécies etóxi e uma diminuição da intensidade das bandas correspondentes as espécies acetato e acetaldeído.

A 500°C, o espectro mostra, basicamente, as bandas associadas ao CO_2 na fase gasosa.

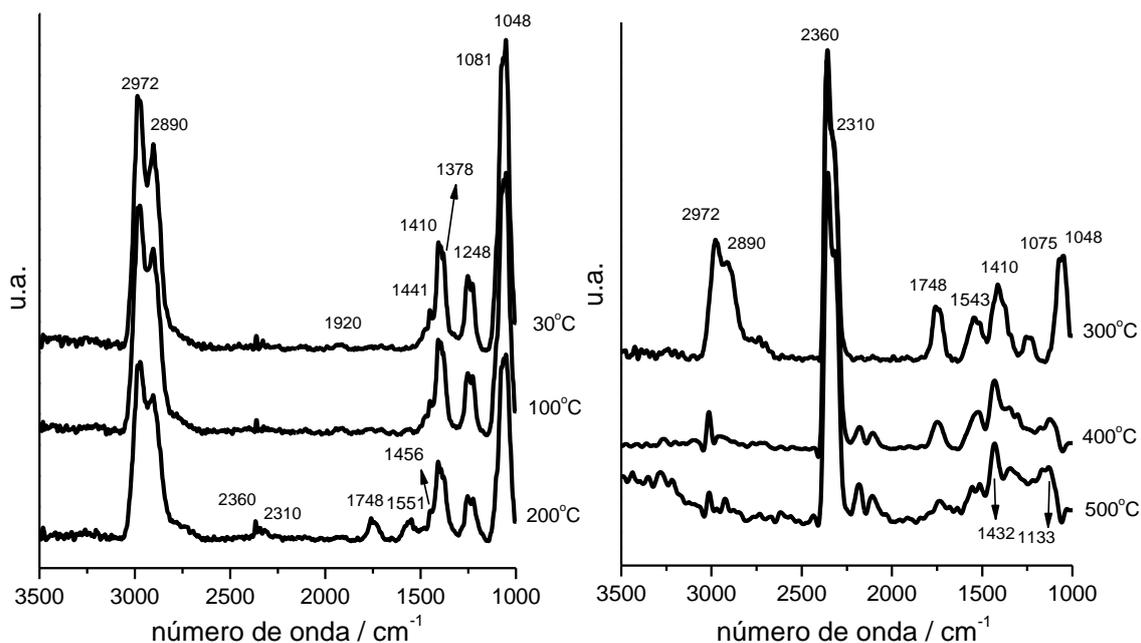


Figura 4.10 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO₂. Razão etanol/O₂ = 2.

A partir da comparação dos espectros obtidos nos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂, observa-se diferenças significativas. Primeiramente, as bandas correspondentes às espécies etóxi praticamente já desapareceram após aquecimento a 200°C no catalisador suportado em Al₂O₃. Além disso, já se observa a presença das bandas atribuídas às espécies acetato. Por outro lado, a intensidade das bandas correspondentes às espécies etóxi ainda é bastante significativa no catalisador Ni/CeO₂, não sendo praticamente observada a formação de acetato nesta temperatura de reação. Na realidade, os espectros de DRIFTS a mais altas temperaturas (300-400°C) revelam uma grande formação de espécies acetato no catalisador Ni/Al₂O₃ enquanto que isso não ocorre no catalisador Ni/CeO₂. Neste catalisador, os espectros são constituídos, basicamente, pelas bandas características de formação de CO₂ na fase gasosa. Estas bandas aparecem apenas a temperaturas mais altas no catalisador Ni/Al₂O₃ e possuem, sempre, uma intensidade bem mais fraca do que a observada nos espectros dos catalisadores de Ni/CeO₂. Estes resultados sugerem que o catalisador Ni/CeO₂ é bem mais ativo para a formação de carbonato (oxidação do acetato) do que o Ni/Al₂O₃, onde a reação de

decomposição das espécies acetato via carbonato é favorecida. Na realidade, se observa a formação de bandas menos intensas relativas às espécies acetato, ou seja, as bandas relativas às espécies carbonato aparecem em maior intensidade que as bandas das espécies acetato, e assim, a taxa da reação de oxidação das espécies acetato a carbonato e de sua decomposição a CO_2 são promovidas no catalisador suportado em CeO_2 , o que poderia ser atribuído às propriedades redox deste suporte. Pode-se concluir, ainda, que o catalisador Ni/CeO_2 promove a desidrogenação das espécies etóxi a acetaldeído já que se observa uma banda muito mais intensa em 1748 cm^{-1} no espectro do Ni/CeO_2 (Figura 4.10) a 300°C (banda em 1738 cm^{-1} no caso da $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ - Figura 4.9).

Segundo Lima e colaboradores (LIMA, 2008), a decomposição das espécies etóxi pode ocorrer de duas formas: (i) decomposição a CO , CH_4 e H_2 ou (ii) desidrogenação para formar acetaldeído e espécies acetil. As espécies desidrogenadas podem formar acetato através da oxidação, com a participação do CeO_2 utilizando os sítios de oxigênio disponíveis em sua superfície. A adição de O_2 , pela reação de oxidação parcial, promoveu a formação de espécies acetato pois o O_2 supre a necessidade de ocupar as vacâncias de oxigênio que vão sendo formadas durante a reação de oxidação parcial do etanol. Já, a adição de H_2O , induz a decomposição a CO , CH_4 e H_2 .

Os espectros de DRIFTS sob a mistura etanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 4.11.

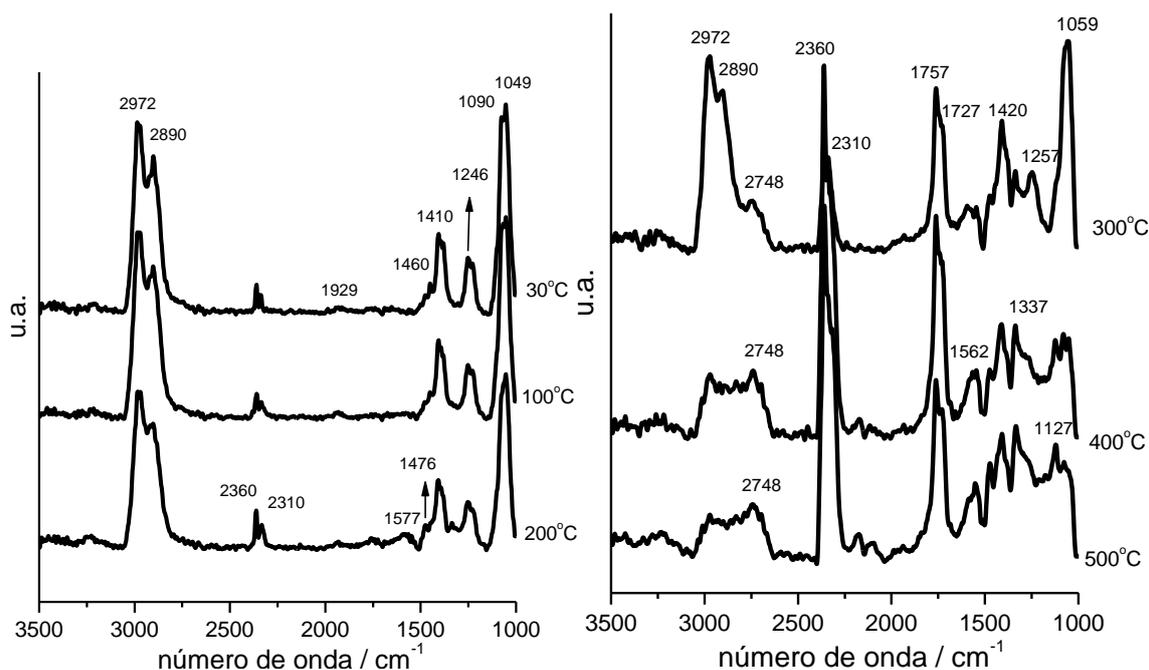


Figura 4.11 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/La₂O₃. Razão etanol/O₂ = 2.

Na temperatura ambiente, o espectro apresenta as bandas características dos diferentes modos vibracionais das espécies etóxi (1049 e 1090 cm⁻¹ (ν (C-O) em ponte e monodentado), 1410 cm⁻¹ (δ_s (CH₃)); 1460 cm⁻¹ (δ_{as} (CH₃)); 2890 cm⁻¹ (ν_s (CH₃)) e 2972 cm⁻¹ (ν_{as} (CH₃)) e do etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido (1246 cm⁻¹) (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

O aquecimento até 200°C não provoca nenhuma mudança significativa dos espectros. Ainda a 200°C, verificou-se o aparecimento das bandas características das espécies acetato (1476 e 1577 cm⁻¹) e do CO₂ na fase gasosa (2310 e 2360 cm⁻¹). É interessante notar a presença de uma banda de forte intensidade em 1757 cm⁻¹ e um ombro em 1727 cm⁻¹ a 300°C. Silva e colaboradores (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B) estudaram a reação de oxidação parcial do etanol em catalisadores de Pt e Rh suportados em CeO₂. Com o objetivo de elucidar o mecanismo da reação, foram realizadas medidas de adsorção do acetaldeído a diferentes temperaturas no catalisador Pt/CeO₂. Os resultados revelaram a presença de bandas em 1720 cm⁻¹ e 1760 cm⁻¹ que

foram atribuídas ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ do acetaldeído, o que estaria de acordo com a literatura (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

Apesar da diferença na intensidade relativa observada entre as bandas com relação ao trabalho de Silva (SILVA, 2008A), estas bandas poderiam ser atribuídas a uma grande formação de acetaldeído que foi muito maior do que nos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ni/CeO_2 .

O aquecimento a 400°C provocou um aumento da intensidade das bandas correspondentes ao acetaldeído e ao CO_2 na fase gasosa. Nota-se, ainda, a presença da banda atribuída ao acetaldeído mesmo durante a reação a 500°C .

A Figura 4.12 mostra os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/MgO .

O espectro a temperatura ambiente apresenta bandas em 1048, 1113, 1410, 1448, 2906 e 2972 cm^{-1} associados aos modos de vibração $\nu(\text{C}-\text{O})$ bidentado e monodentado, $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ da espécie etóxi, respectivamente. Nota-se, também, o surgimento de uma banda em 1642 cm^{-1} relacionada ao estiramento $\nu(\text{CO})$ da espécie acetil (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B).

A espécie acetil é formada a partir da desidrogenação do acetaldeído. Este intermediário não foi observado nos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 e $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$.

A banda em 1246 cm^{-1} também pode ser atribuída ao etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B). Ainda, a temperatura ambiente, é possível ver a presença de uma banda em 1930 cm^{-1} que pode ser indicativo da adsorção de CO em ponte nos sítios metálicos.

A 100°C foi possível verificar um aumento da intensidade da banda relativa à espécie acetil.

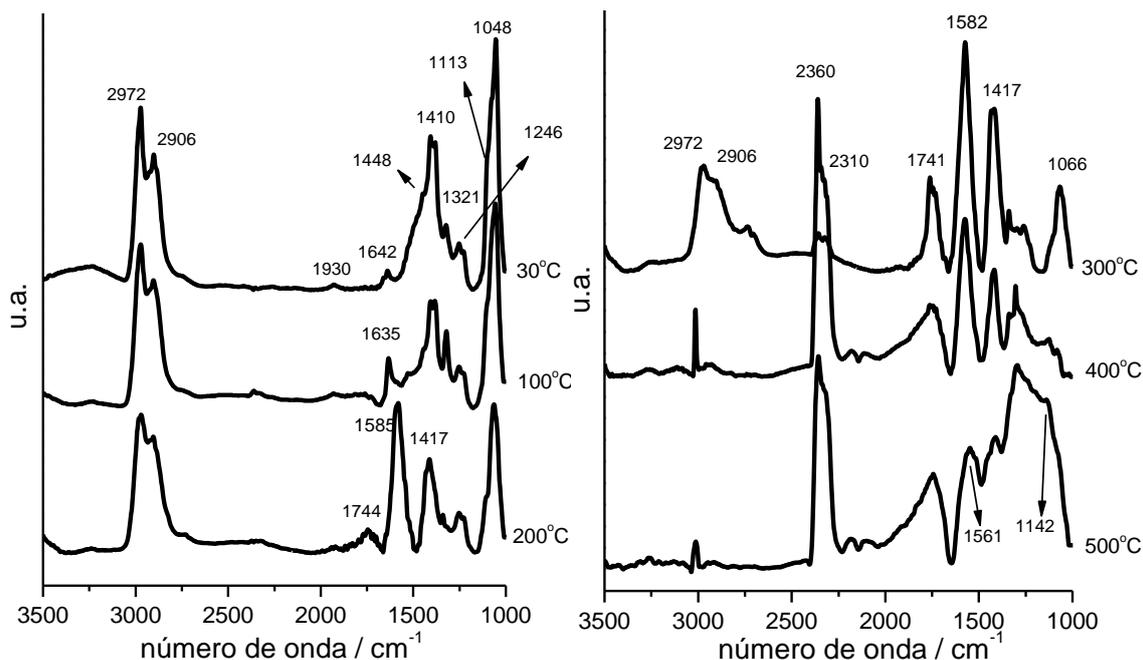


Figura 4.12 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão etanol/O₂ = 2.

O aumento da temperatura para 200°C levou ao aparecimento das bandas correspondentes às espécies acetato $\nu(\text{OCO})$ em 1417 e 1585 cm^{-1} e, também, a presença de uma banda em 1744 cm^{-1} que é atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{C=O})$ do acetaldeído adsorvido.

O aquecimento a 300°C provocou um aumento da intensidade das bandas atribuídas às espécies acetato (1417 e 1582 cm^{-1}) e ao acetaldeído (1741 cm^{-1}) e uma diminuição das bandas relativas às espécies etóxi. Nota-se, também, o aparecimento da banda associada ao CO₂ na fase gasosa.

A elevadas temperaturas (400 e 500°C), ocorre uma diminuição da intensidade das bandas correspondentes ao acetaldeído e às espécies acetato. É importante ressaltar que a qualidade do sinal durante a reação a 500°C foi muito baixa, provavelmente devido a significativa formação de coque. Isto pode ser confirmado visualmente, já que a amostra “cresceu”, saindo do alinhamento do IV.

Os espectros de DRIFTS durante a reação de oxidação parcial do etanol a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂ são apresentados na Figura

4.13. O espectro obtido na temperatura ambiente foi bastante parecido com os observados nos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂ e Ni/La₂O₃ apresentando, basicamente, as bandas características dos modos de vibração das espécies etóxi (1051, 1150, 1417, 1450, 2890 e 2972 cm⁻¹).

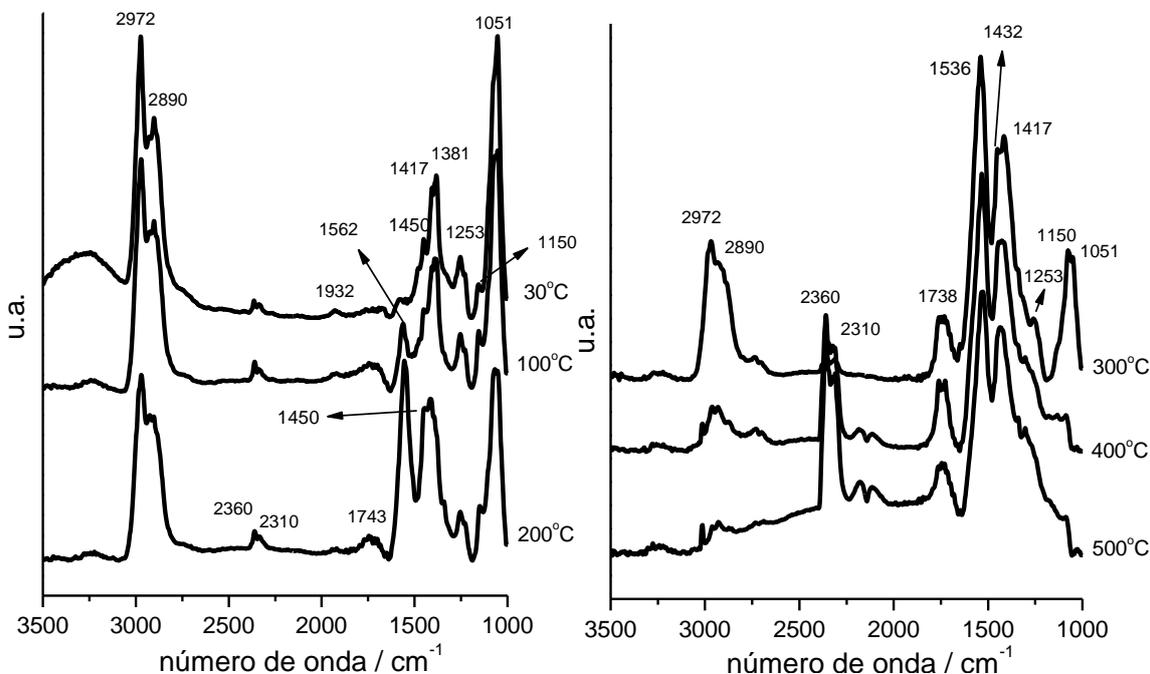


Figura 4.13 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional etanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão etanol/O₂ = 2.

A banda em 1253 cm⁻¹ pode ser atribuída ao etanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido (SILVA, 2008A; SILVA, 2008B). Verificou-se ainda, à temperatura ambiente, a presença da banda em 1932 cm⁻¹ correspondente a adsorção do CO em ponte no Ni metálico.

O aquecimento a 100°C levou ao surgimento da banda característica da espécie acetato em 1562 cm⁻¹. É interessante notar que esta banda sempre apareceu em temperaturas maiores nos outros catalisadores (Ni/Al₂O₃: 200°C; Ni/CeO₂: 200°C; Ni/La₂O₃: 400°C; Ni/MgO: 200°C).

O aumento da temperatura para 200°C provocou um forte aumento da intensidade das bandas associadas às espécies acetato ($\nu_{as}(\text{OCO})$ em 1562 cm⁻¹ e $\nu_s(\text{OCO})$ em 1450 cm⁻¹) e, também, ao aparecimento de uma banda de fraca intensidade em 1743 cm⁻¹ que é atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{C=O})$ do acetaldeído adsorvido.

O espectro da reação a 300°C revela um grande aumento da intensidade das bandas correspondentes às espécies acetato e, também, a um menor aumento da banda associada ao acetaldeído.

Pode-se observar, a temperaturas acima de 300°C, o aparecimento de bandas entre 2300-2400 cm^{-1} que podem ser associadas a formação de CO_2 e a diminuição da intensidade das bandas atribuídas as espécies acetato e ao acetaldeído adsorvido. Entretanto, nota-se, ainda, uma significativa presença das espécies acetato, mesmo a 500°C.

Ao comparar todos os catalisadores, nota-se que aquele que pareceu ser mais ativos para a formação de carbonato e, conseqüentemente, CO_2 foi o catalisador Ni/ CeO_2 , onde seus espectros, a temperaturas acima de 300°C, são constituídos, basicamente, pelas bandas características de formação de CO_2 na fase gasosa. Estas bandas aparecem apenas a temperaturas mais altas nos outros catalisadores e possuem, sempre, uma intensidade bem mais fraca frente as bandas de espécies carboxilato e carbonato do que a observada nos espectros do catalisador de Ni/ CeO_2 . Estes resultados sugerem que esse catalisador é bem mais ativo para a reação de decomposição das espécies acetato via carbonato do que os outros catalisadores, ou seja, essa reação é favorecida para o catalisador Ni/ CeO_2 . Na realidade, a taxa das reações de oxidação das espécies etóxi a acetato e de sua decomposição a CO_2 são promovidas no catalisador suportado em CeO_2 , o que poderia ser atribuído às propriedades redox deste suporte.

Os resultados de DRIFTS dos diferentes catalisadores permitem estabelecer um mecanismo geral da reação de oxidação parcial do etanol nos catalisadores de Ni suportados, que está de acordo com aquele proposto na literatura. A Figura 4.14 mostra o mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol com formação de espécie acetil.

A reação de oxidação parcial do etanol engloba uma primeira etapa de adsorção dissociativa do etanol na superfície do catalisador e formação de uma espécie etóxi. Esta espécie etóxi sofre desidrogenações sucessivas produzindo acetaldeído e a espécie acetil. As espécies desidrogenadas são oxidadas

gerando as espécies acetato que são posteriormente oxidadas a carbonato. As espécies desidrogenadas a acetato podem sofrer decomposição a CO , CH_4 e H_2 enquanto que a decomposição das espécies carbonato leva a formação de CO_2 .

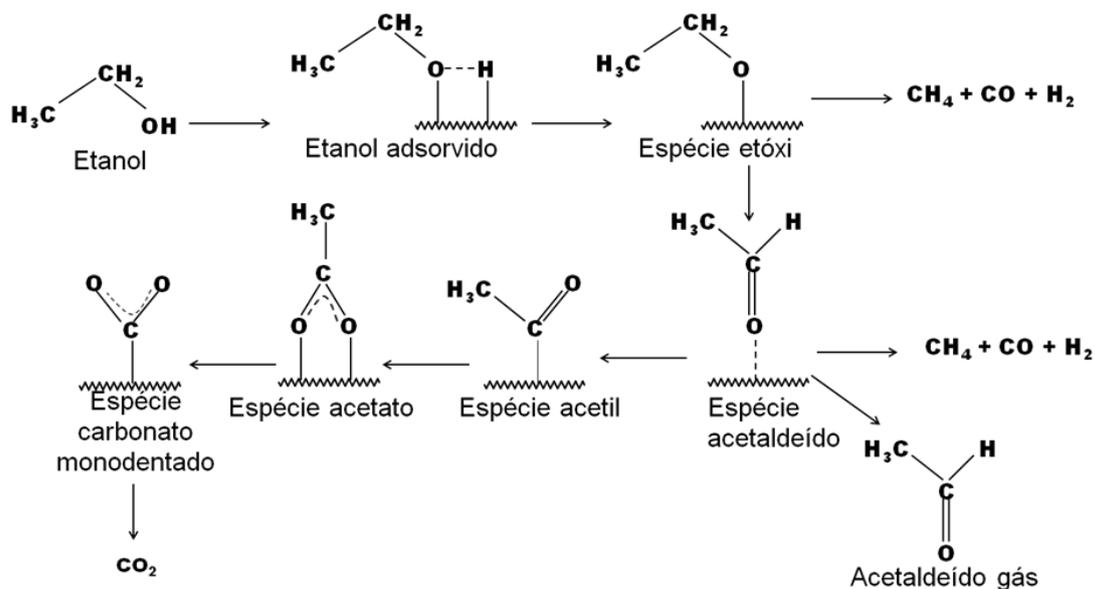


Figura 4.14 - Mecanismo da reação de oxidação parcial do etanol com formação de espécie acetil.

4.2.2 – Reação de oxidação parcial do propanol. Razão propanol/ $\text{O}_2 = 1$.

Os espectros de DRIFTS a diferentes temperaturas na reação de oxidação parcial do propanol utilizando razão propanol/ O_2 igual a 1 no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 4.15. Na temperatura ambiente, as bandas em 1114, 1387, 1465 cm^{-1} e entre 2800-2980 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{O})$ monodentado, $\delta_s(\text{CH}_3)$, $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ e ainda $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ e $\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$ das espécies propóxi (RIOUX, 2003). A banda 1282 cm^{-1} poderia ser atribuída ao propanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido.

Rioux e Vannice (RIOUX, 2003) estudaram a adsorção do 2-propanol em catalisadores de cobre e verificaram que bandas em 2976 e 2901 cm^{-1} podem estar associadas ao modo vibracional $\nu(\text{CH}_3)$ da espécie iso-propóxi. A

banda apresentada em 1272 cm^{-1} pode estar associada ao modo de vibração $\delta(\text{OH})$ do 2-propanol molecularmente adsorvido. Além disso, Rioux e Vannice, ainda citam as bandas em 1135 e 1382 cm^{-1} que correspondem aos modos vibracionais $\nu(\text{C-O})$ e $\delta_s(\text{CH}_3)$ relativas a espécie iso-propóxi.

O aquecimento a 100°C não provoca modificações no espectro. Porém, quando a temperatura é elevada a 200°C , ocorre o aparecimento de bandas de forte intensidade características das espécies carboxilato (1309 , 1478 e 1572 cm^{-1}). As bandas 1478 e 1572 cm^{-1} correspondem aos $\nu_s(\text{OCO})$ e $\nu_{as}(\text{OCO})$ das espécies carboxilato, respectivamente.

Nesta temperatura, há ainda, o aparecimento de uma banda de fraca intensidade em 1733 cm^{-1} . Os estudos de IV do etanol adsorvido da literatura sugerem que as bandas em torno de $1700\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao modo de vibração $\nu(\text{C=O})$ do acetaldeído adsorvido. Neste caso, esta banda poderia estar relacionada a vibração $\nu(\text{C=O})$ do propionaldeído (ou propanal), que poderia ser formado a partir da desidrogenação das espécies propóxi.

À temperatura de 300°C , as bandas associadas às espécies alcóxi desaparecem completamente sendo observado um forte aumento da intensidade das bandas características das espécies carboxilato. Nota-se, também, a presença das bandas relativas ao CO_2 na fase gasosa. A presença de CO_2 pode ser atribuída a decomposição das espécies carboxilato via carbonato.

O desaparecimento das espécies carboxilato é causado pelo aumento gradativo da temperatura. As espécies carbonato são formadas a partir da oxidação das espécies carboxilato. A temperaturas acima de 400°C , as espécies carboxilato não são mais detectadas.

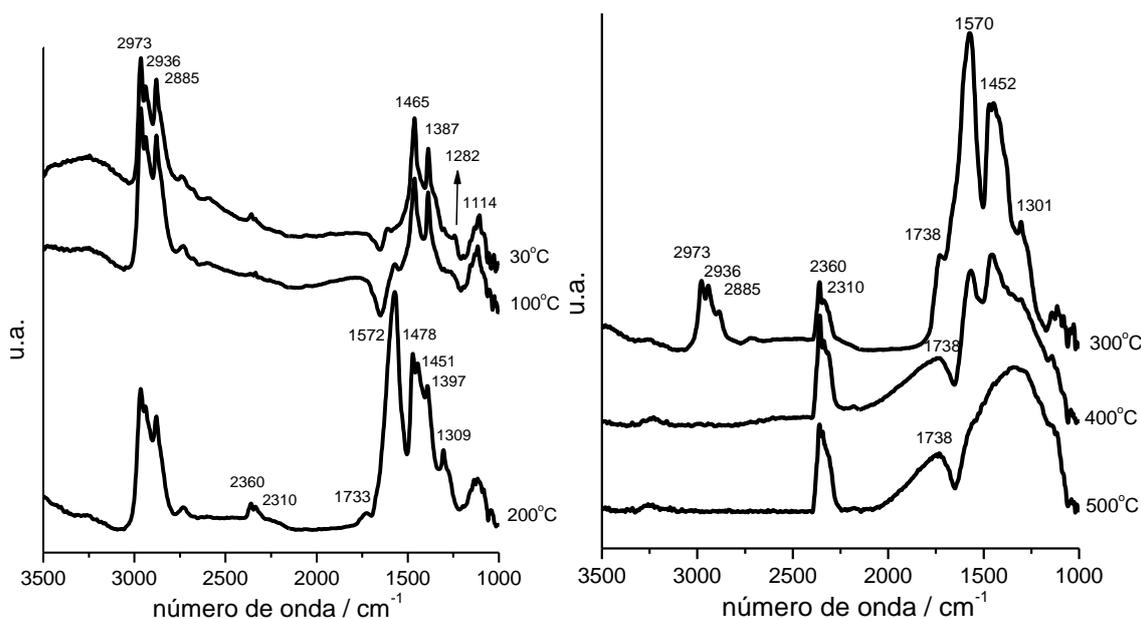


Figura 4.15 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional propanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ Al_2O_3 . Razão propanol/ $O_2 = 1$.

A Figura 4.16 mostra os espectros de DRIFTS a diferentes temperaturas, sob a mistura propanol/ O_2 no catalisador Ni/ CeO_2 . O espectro a temperatura ambiente apresenta as bandas características das espécies propóxi em 1161, 1404, 1459, 2885, 2936 e 2973 cm^{-1} . A banda 1233 cm^{-1} poderia ser atribuída ao propanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido de cério.

O aquecimento a 100°C leva ao aparecimento de bandas em 1320, 1425 e 1549 cm^{-1} que poderiam ser atribuídas aos diferentes modos de vibração das espécies propionato. Além disto, nota-se uma diminuição da intensidade das bandas associadas às espécies propóxi.

A 200°C, as bandas correspondentes às espécies propóxi praticamente desaparecem, enquanto que a intensidade das bandas características da espécie propionato aumentam significativamente. Verificou-se, também, nesta temperatura, a presença de uma banda em 1755 cm^{-1} que poderia ser atribuída ao modo de vibração $\nu(C=O)$ do propionaldeído adsorvido.

A partir de 300°C, nota-se uma diminuição da intensidade das bandas relativas as espécies propionato e ao aparecimento das bandas entre 2300-2400 cm^{-1} que podem ser associados a formação de CO_2 . Conforme dito

anteriormente, a presença de CO_2 pode ser atribuída a decomposição das espécies carbonato, que são formadas a partir da oxidação das espécies carboxilato.

O espectro de DRIFTS do catalisador Ni/CeO_2 em presença do propanol apresenta uma diferença marcante em relação aquele sob etanol que consiste na grande formação de carboxilato. Aparentemente, as espécies propóxi seriam oxidadas mais facilmente do que as espécies etóxi.

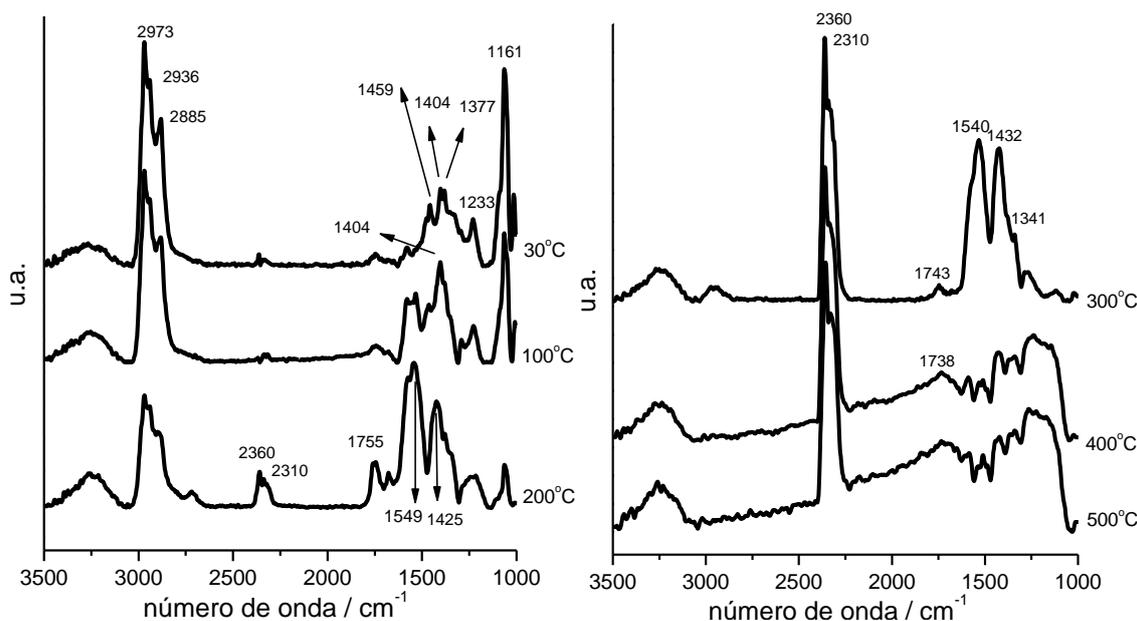


Figura 4.16 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional propanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO_2 . Razão propanol/ $\text{O}_2 = 1$.

A comparação dos espectros obtidos na reação de oxidação parcial do propanol sob os catalisadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e Ni/CeO_2 mostra diferenças significativas, assim como ocorrido na reação com etanol. As bandas correspondentes às espécies propóxi praticamente já desapareceram após aquecimento a 200°C no catalisador suportado em Al_2O_3 . Além disso, já se observa a presença da banda atribuída às espécies carboxilato. Da mesma forma isso ocorre com o catalisador Ni/CeO_2 , porém, nota-se uma maior intensidade para as bandas características das espécies propionato para o catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Os espectros de DRIFTS a mais altas temperaturas (300 - 400°C) revelam uma grande formação de espécies carboxilato no catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ enquanto que isso não ocorre no catalisador Ni/CeO_2 . Neste

catalisador, os espectros são constituídos, basicamente, pelas bandas características de formação de CO_2 na fase gasosa. Estas bandas aparecem apenas a temperaturas mais altas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e possuem, sempre, uma intensidade bem mais fraca do que a observada nos espectros dos catalisadores de Ni/CeO_2 . Estes resultados sugerem que o catalisador Ni/CeO_2 é bem mais ativo do que o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde a reação de decomposição das espécies carboxilato via carbonato é favorecida. Na realidade, a taxa das reações de oxidação das espécies etóxi a carboxilato e de sua decomposição a CO_2 são promovidas no catalisador suportado em CeO_2 o que poderia ser atribuído às propriedades redox deste suporte.

A Figura 4.17 mostra os espectros de DRIFTS a diferentes temperaturas, sob a mistura propanol/ O_2 no catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. O espectro a temperatura ambiente apresenta as bandas características das espécies propóxi em 1161, 1398, 1467, 2885, 2936 e 2973 cm^{-1} . A banda em 1227 cm^{-1} poderia ser atribuída ao propanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido.

A 100°C, nota-se o aparecimento de bandas relativas às espécies propionato (1570 e 1343 cm^{-1}). Houve também uma diminuição da intensidade das bandas das espécies propóxi.

Elevando-se a temperatura para 200°C, verificou-se a formação de uma banda em 1755 cm^{-1} atribuído ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ de propionaldeído adsorvido.

Entre 300 e 500°C, houve um aumento da intensidade das bandas da espécie carboxilato.

Verificou-se também a formação de bandas características do CO_2 na fase gasosa durante toda a reação e um aumento da intensidade de suas bandas com o aumento da temperatura, indicando a oxidação das espécies carboxilato a carbonato e, por fim, a decomposição das espécies carbonato.

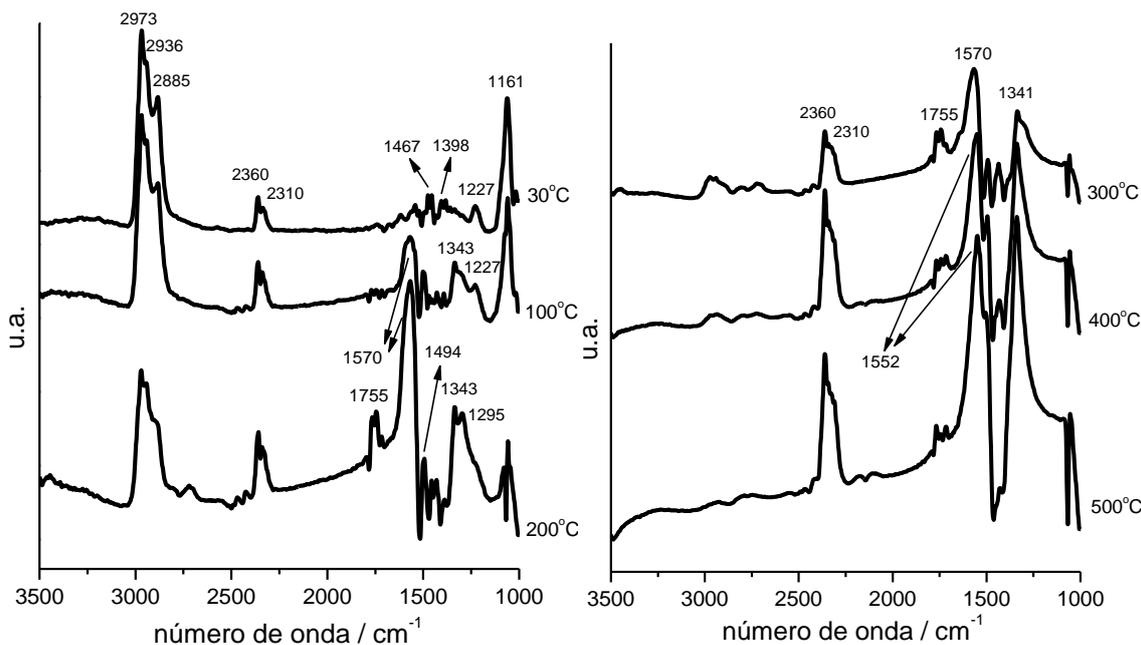


Figura 4.17 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional propanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ La_2O_3 . Razão propanol/ $O_2 = 1$.

A comparação dos catalisadores de Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 e Ni/ La_2O_3 indica que o catalisador Ni/ La_2O_3 pode ser considerado bem menos ativo dentre os três. Já, na temperatura de 100°C, verificou-se a formação de bandas características da espécie propionato enquanto que nos outros dois catalisadores essas bandas só apareceram a 200°C. Ao longo de toda a reação verificou-se a formação de CO_2 em fase gasosa, porém em menor intensidade quando comparado com os espectros do catalisador Ni/ CeO_2 . Nota-se, também, um aumento da intensidade das bandas relativas às espécies propionato a temperaturas mais elevadas (300-500°C).

Os espectros de DRIFTS a diferentes temperaturas sob a mistura reacional propanol/ O_2 no catalisador Ni/ MgO são mostrados na Figura 4.18. Os espectros obtidos foram bastante semelhantes àqueles na presença da mistura reacional etanol/ O_2 .

O espectro a temperatura ambiente é constituído pelas bandas características das espécies propóxi (1061, 1109, 1402 e 1471 cm^{-1}) e por uma banda em 1635 cm^{-1} que poderia ser atribuída ao modo vibracional $\nu(C-O)$ de

uma espécie propionil, semelhante às espécies acetil observadas durante as análises de DRIFTS do etanol. A banda 1227 cm^{-1} também pode ser atribuída ao propanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido.

Com o aumento da temperatura para 200°C , verificou-se um grande aumento da intensidade das bandas correspondentes às espécies carboxilato (1423 e 1573 cm^{-1}) e, também, ao aparecimento de uma banda em 1743 cm^{-1} que é atribuída ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ do propionaldeído adsorvido.

Pode-se observar a temperaturas acima de 200°C um aparecimento de bandas entre $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ que podem ser associadas a formação de CO_2 e a diminuição da intensidade das bandas associadas às espécies propionato e propionaldeído.

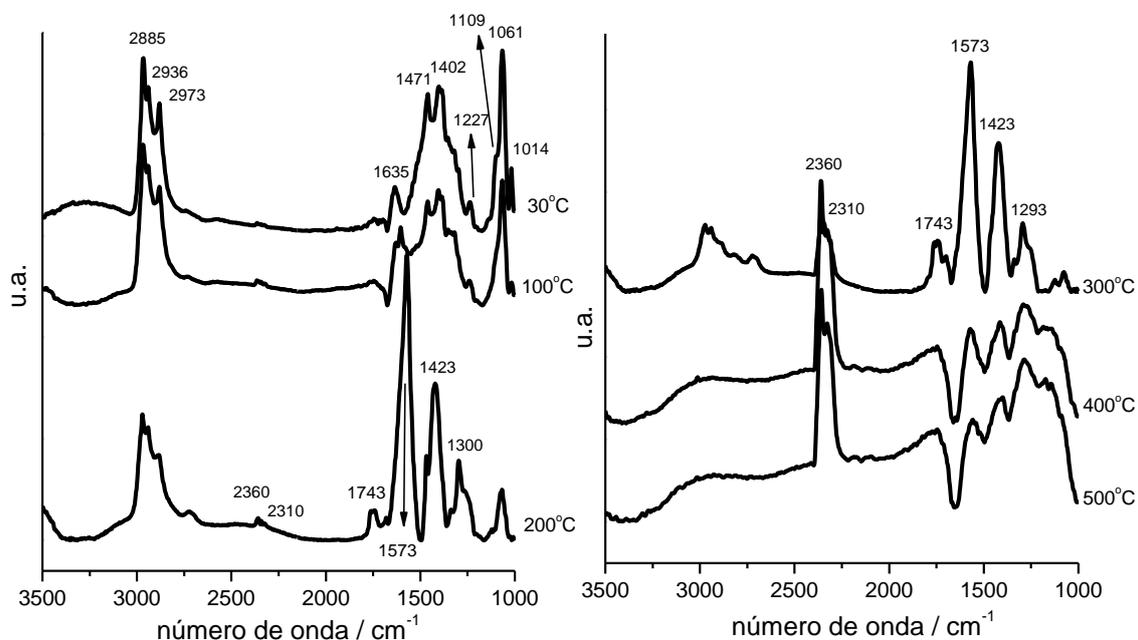


Figura 4.18 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional propanol/ O_2 a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão propanol/ $\text{O}_2 = 1$.

É importante ressaltar que a razão das intensidades das bandas $1570\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ e $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ é muito maior sob a mistura propanol/ O_2 do que na reação etanol/ O_2 . Este resultado sugere que a oxidação parcial do propanol pode ocorrer mais facilmente do que a reação em presença de etanol, o que também foi observado no catalisador Ni/ CeO_2 .

Os espectros de DRIFTS sob a mistura propanol/O₂ no catalisador Ni/ZrO₂ são apresentados na Figura 4.19. O espectro a temperatura ambiente apresenta bandas em 1061, 1150, 1383, 1465, 2885, 2936 e 2973 cm⁻¹ associadas às espécies propóxi. A banda 1233 cm⁻¹ pode ser atribuída ao propanol molecularmente adsorvido nos sítios ácidos de Lewis do óxido.

O aumento da temperatura (100-300°C) levou ao aparecimento das bandas relativas às espécies propionato e propionaldeído, que aumentaram de intensidade.

Pode-se observar, a temperaturas acima de 300°C, um aumento de intensidade das bandas entre 2300-2400 cm⁻¹ que podem ser associadas a formação de CO₂. Nota-se, também, uma forte diminuição da intensidade das bandas atribuídas às espécies propionato e propionaldeído.

Da mesma forma que foi observado nos catalisadores Ni/CeO₂ e Ni/MgO, verificou-se que a taxa de reação de oxidação das espécies propóxi a propionato é maior do que a oxidação das espécies etóxi a acetato.

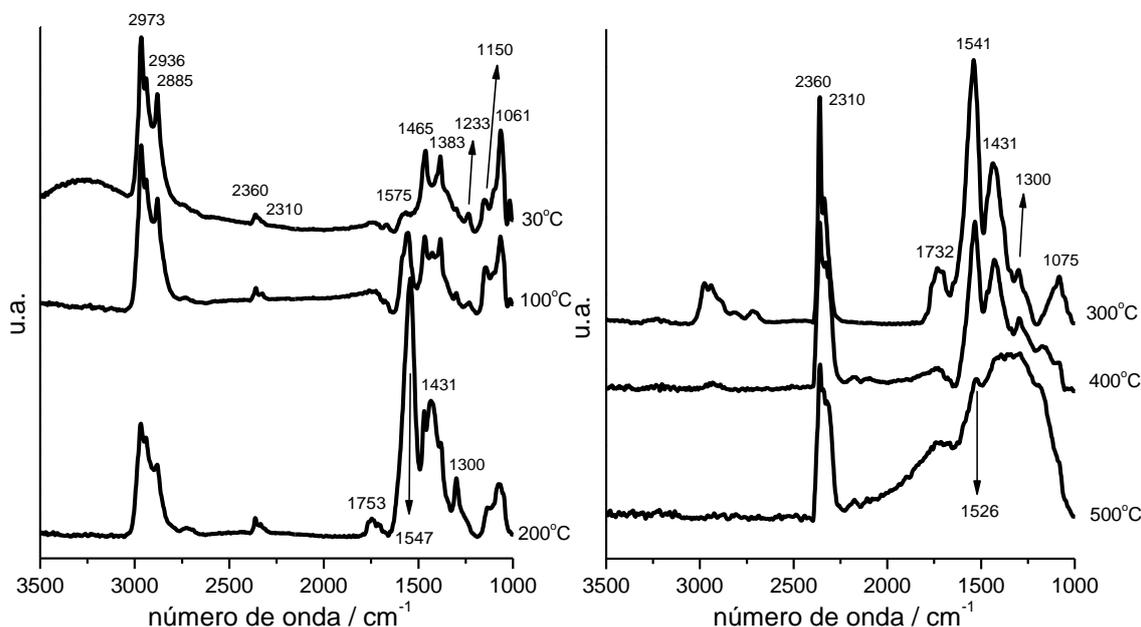


Figura 4.19 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional propanol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão propanol/O₂ = 1.

Os espectros de DRIFTS a diferentes temperaturas sob a mistura propanol/O₂ foram bastante semelhantes aqueles observados sob a mistura

reacional etanol/O₂. Este resultado sugere que o mecanismo da reação seria basicamente o mesmo independente do tamanho da cadeia do álcool.

Segundo Li e colaboradores (LI, 1990) o metanol adsorve na superfície do catalisador como espécie metóxi. Essas espécies apresentam bandas de adsorção entre 2800 e 3000 cm⁻¹ atribuídas aos modos vibracionais $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$ e 1103, 1050 e 1031 cm⁻¹ atribuídas ao modo vibracional $\nu(\text{C-O})$ das espécies metóxi, assim como os modos vibracionais $\nu(\text{C-O})$ das espécies etóxi e propóxi.

A Figura 4.20 mostra o mecanismo da reação de oxidação parcial do propanol com formação de espécie propionil.

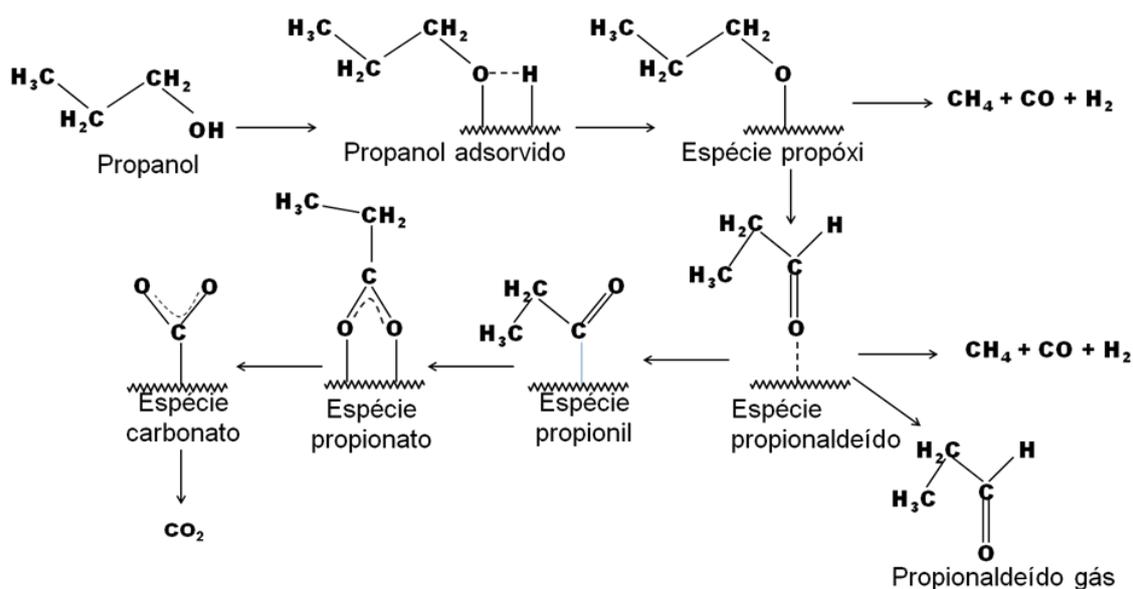


Figura 4.20 - Mecanismo da reação de oxidação parcial do propanol com formação de espécie propionil.

O mecanismo geral proposto para a reação de oxidação parcial do propanol pode ser sugerido baseado no mecanismo da mesma reação para o etanol. Verifica-se uma similaridades nos resultados, sendo assim pode se estabelecer que a reação de oxidação parcial do propanol engloba uma primeira etapa de adsorção dissociativa do propanol na superfície do catalisador e formação de uma espécie propóxi. Esta espécie propóxi sofre

desidrogenações sucessivas produzindo propionaldeído e a espécie propionil. As espécies desidrogenadas são oxidadas gerando as espécies carboxilato (propionato) que são posteriormente oxidadas a carbonato. As espécies desidrogenadas a propionato podem sofrer decomposição a CO, CH₄ e H₂ enquanto que a decomposição das espécies carbonato leva a formação de CO₂.

4.2.3 – Reação de oxidação parcial da acetona. Razão acetona/O₂ = 1.

Os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/Al₂O₃ a diferentes temperaturas sob a mistura acetona/O₂ são apresentados na Figura 4.21. O espectro a temperatura ambiente apresenta bandas em 1224, 1371, 1429, 1598, 1730, 2922, 2963 e 3006 cm⁻¹.

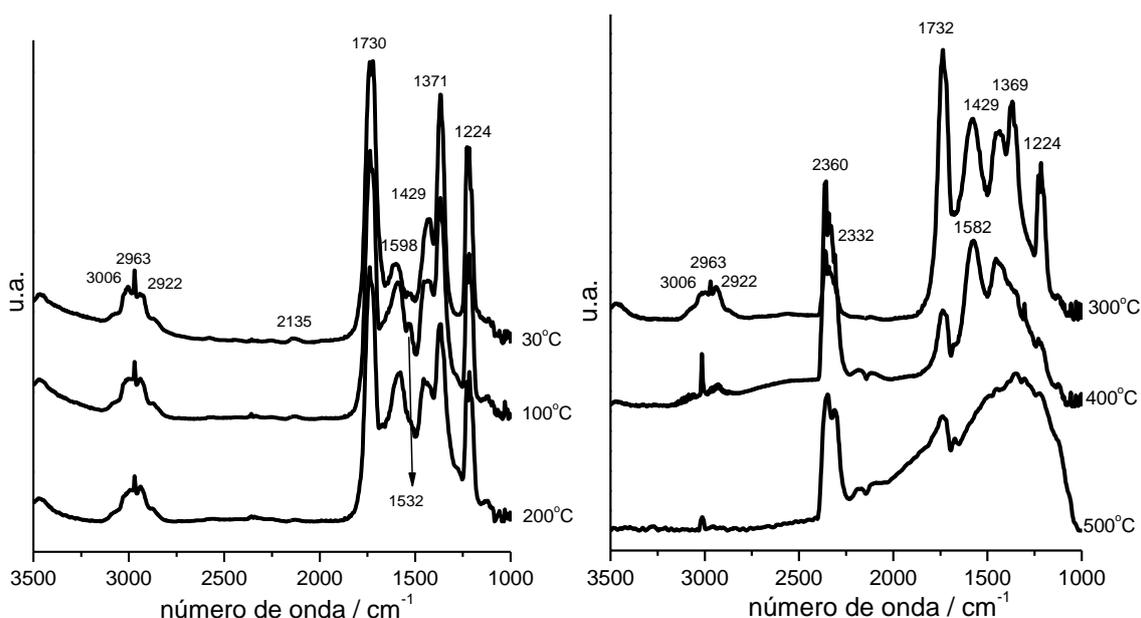


Figura 4.21 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/Al₂O₃. Razão acetona/O₂ = 1.

Conforme citado na seção 2.6.3 e de acordo com Vannice e colaboradores (VANNICE, 1991; LIU, 1994), a acetona pode se adsorver na superfície do metal através de duas formas: (i) pelo par de elétrons isolado do oxigênio ($\eta^1(\text{O})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$); ou pela (ii) ligação π ou σ da ligação C=O, em paralelo à superfície ($\eta^2(\text{O,C})-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). A etapa mais provável de

decomposição da acetona deve envolver a quebra de uma ligação C-H ou C-C já que a ligação C=O é mais forte. Entretanto, independente da quebra da ligação C-H ou C-C, a espécie COCH_3 seria um intermediário importante em qualquer caso e poderia estar ligada a superfície através do carbono da carbonila ($\eta^1(\text{C})\text{-COCH}_3$), que corresponde a espécie acetil; ou através dos átomos de carbono e oxigênio ($\eta^2(\text{C,O})\text{-COCH}_3$), gerando carboxilatos, no caso dos óxidos metálicos.

Segundo Vannice e colaboradores (VANNICE, 1991; LIU, 1994), os modos vibracionais da acetona adsorvida na superfície do catalisador foram: 1710 e 1716 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O); 1370-1390 cm^{-1} (deformação simétrica da ligação C-H); 1420-1430 cm^{-1} (deformação assimétrica da ligação C-H) e; 1235-1245 cm^{-1} (estiramento assimétrico da ligação C-C).

Portanto, as bandas em 1224, 1371, 1429 e 1730 cm^{-1} podem ser atribuídas aos diferentes modos de vibração da acetona adsorvida no catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

A presença da banda correspondente as espécies acetil não podem ser conferida no espectro da Figura 4.20 devido a forte intensidade da banda em 1730 cm^{-1} . Entretanto, as bandas em 1429 e 1598 cm^{-1} poderiam ser atribuídas a formação de espécies carboxilato, proveniente da decomposição da acetona já na temperatura ambiente.

O aquecimento até 300°C provocou uma pequena diminuição na intensidade das bandas em 1224, 1371 e 1730 cm^{-1} e um pequeno aumento na intensidade das bandas em 1598 e 1429 cm^{-1} . Observa-se o aparecimento das bandas correspondentes ao CO_2 na fase gasosa, indicando que as espécies carboxilato estariam sendo decompostas via carbonato.

A 400°C, praticamente não são mais observadas as bandas correspondentes à acetona adsorvida, restando apenas uma banda de fraca intensidade em 1732 cm^{-1} e as bandas características dos carboxilatos e do CO_2 na fase gasosa.

O aquecimento a 500°C leva ao desaparecimento das bandas associadas aos carboxilatos, restando uma banda larga que poderia ser atribuída aos carbonatos.

A Figura 4.22 mostra os espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO₂. Neste caso, podemos verificar a formação, a temperatura ambiente, de bandas que indicam a presença de acetona adsorvida (1730 cm⁻¹ (ν(C=O)), 1429 e 1371 cm⁻¹ (δ(CH)) e 1224 cm⁻¹ (ν(C-C))). Porém, ao contrário do que foi observado no catalisador Ni/Al₂O₃, a banda relativa a espécie carboxilato (1532 cm⁻¹ (ν(OCO))) só apareceu a temperaturas em torno de 200°C. Nesta temperatura, também, começam a ser identificadas as bandas correspondentes ao CO₂ na fase gasosa.

O aumento da temperatura para 300°C provoca uma diminuição contínua da intensidade das bandas associadas a acetona adsorvida, enquanto que a intensidade das bandas correspondentes às espécies carboxilato e ao CO₂ na fase gasosa aumentam.

A mais altas temperaturas (400 e 500°C) só são observadas as bandas correspondentes ao CO₂ na fase gasosa. Esta reação, apresentou, a temperaturas superiores a 400°C, mudanças na superfície do catalisador, causando uma rugosidade em sua superfície e perturbando o sinal da análise, tornando-o muito ruim. Essa modificação pode sugerir a formação de coque na superfície do catalisador.

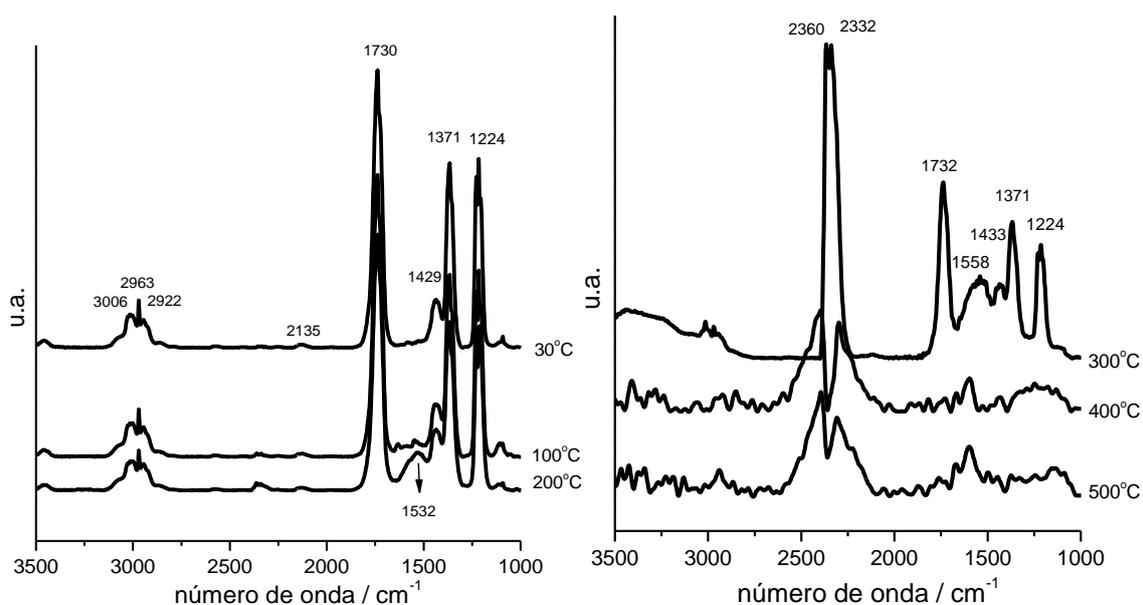


Figura 4.22 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO₂. Razão acetona/O₂ = 1.

A partir da comparação deste resultado com os espectros obtidos para o catalisador Ni/Al₂O₃, nota-se que a formação de CO₂ ocorre em temperatura mais baixa no catalisador Ni/CeO₂. Este resultado sugere que a decomposição dos carboxilatos formados a partir da acetona está sendo favorecida pelo CeO₂, provavelmente, devido às suas propriedades redox.

A Figura 4.23 mostra os espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura acetona/O₂ no catalisador Ni/La₂O₃. O espectro a temperatura ambiente mostra as bandas associadas à acetona adsorvida (1730 cm⁻¹ (ν(C=O)), 1445 e 1371 cm⁻¹ (δ(CH)) e 1224 cm⁻¹ (ν(C-C))). Porém, ao contrário do que foi observado nos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂, já se identifica as bandas associadas ao CO₂ na fase gasosa na temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, nota-se o aparecimento das bandas correspondentes às espécies carboxilato (1569 cm⁻¹) e também, o aumento da intensidade das bandas entre 2300-2400 cm⁻¹ que podem ser associadas a formação de CO₂. Esse CO₂ formado pode, também, ser atribuído a oxidação da acetona a espécies carboxilato, seguido da sua decomposição via carbonatos. Em torno de 400°C, praticamente não se observa a presença de espécies adsorvidas na superfície do catalisador Ni/La₂O₃, mas, apenas as bandas relativas ao CO₂ em fase gasosa.

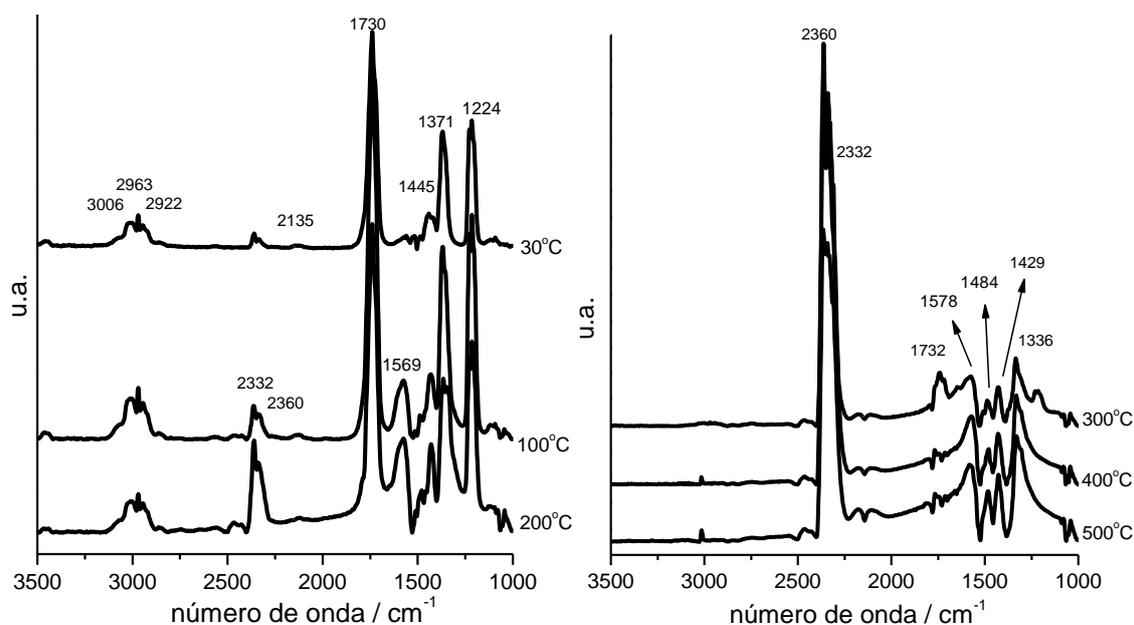


Figura 4.23 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/La₂O₃. Razão acetona/O₂ = 1.

Os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/MgO a diferentes temperaturas sob a mistura acetona/O₂ (Figura 4.24) foram bastante semelhantes àqueles do catalisador Ni/Al₂O₃. Na temperatura ambiente são detectadas as bandas características da acetona adsorvida (1738 cm⁻¹ (ν(C=O)), 1429 e 1369 cm⁻¹ (δ(CH)) e 1224 cm⁻¹ (ν(C-C))) e das espécies carboxilato (1593 cm⁻¹). Com o aumento da temperatura ocorre um aumento da intensidade das bandas associadas a espécie carboxilato e também, o aparecimento das bandas entre 2300-2400 cm⁻¹ que podem ser associadas a formação de CO₂. A partir de 400°C, verificou-se uma forte diminuição da intensidade das bandas atribuídas a acetona adsorvida. A temperatura de 500°C observou-se, novamente, um aumento do leito do catalisador que pode ser atribuído a formação de coque em sua superfície, esta ocorrência causou uma perda de sinal da amostra já que a superfície do catalisador tornou-se rugosa.

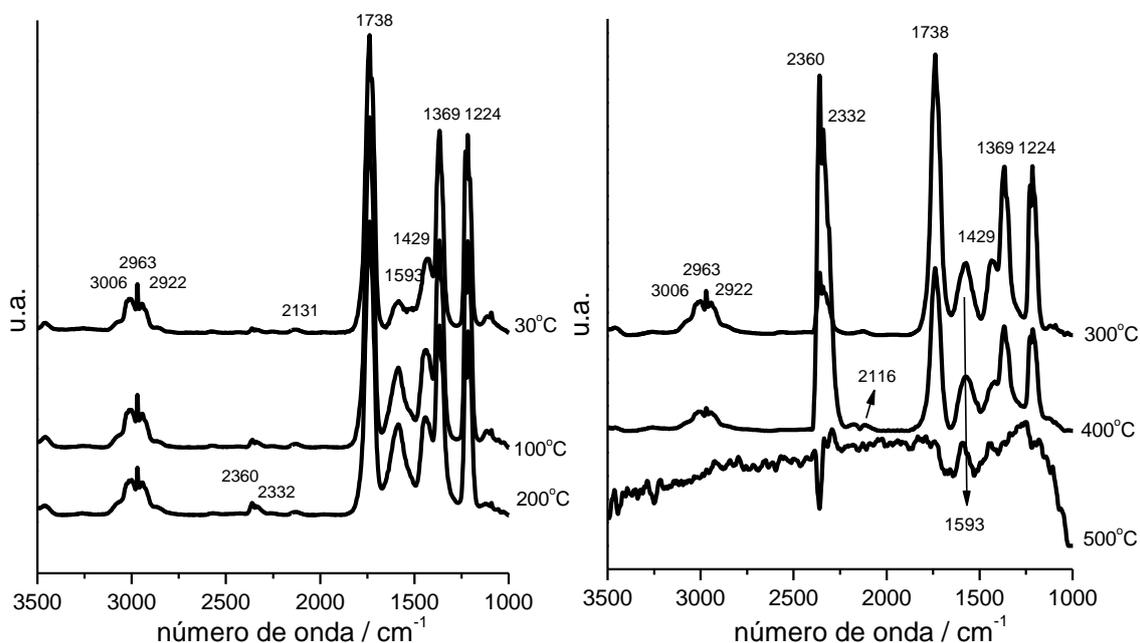


Figura 4.24 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão acetona/O₂ = 1.

A Figura 4.25 apresenta os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/ZrO₂ sob a mistura acetona/O₂ a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos foram bastante semelhantes aos dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO. Basicamente, são observadas as bandas características da acetona adsorvida em 1224 cm⁻¹ (ν (C-C)), 1369 e 1429 cm⁻¹ (δ (CH)) e 1738 cm⁻¹ (ν (C=O)) e das espécies carboxilato (1547 cm⁻¹). O aumento da temperatura até 300°C não provoca mudanças significativas nos espectros, sendo observado apenas um aumento da intensidade da banda relativa ao carboxilato e ao aparecimento das bandas associadas a formação de CO₂. O aquecimento a mais altas temperaturas (400 e 500°C) leva a uma forte diminuição da intensidade das bandas atribuídas a acetona adsorvida.

A comparação dos resultados de DRIFTS sob a mistura acetona/O₂ permite tirar algumas conclusões. Poderíamos classificar estes resultados em dois grupos de catalisadores. O primeiro grupo seria constituído pelo Ni/CeO₂ e Ni/La₂O₃, nos quais a reação de oxidação parcial ocorreu a temperaturas baixas, não sendo mais observados intermediários adsorvidos na superfície a temperaturas de reação acima de 400°C. O segundo grupo seria representado pelos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂, que foram menos ativos, sendo observada a presença de intermediários adsorvidos na superfície.

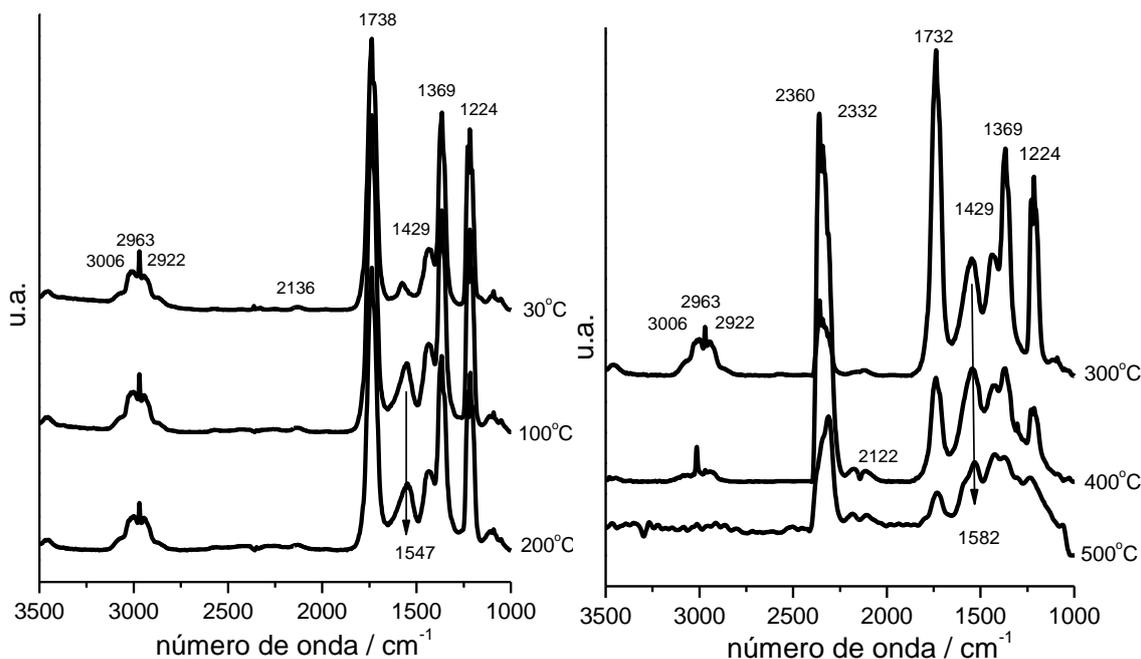


Figura 4.25 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional acetona/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão acetona/O₂ = 1.

Os resultados de DRIFTS dos diferentes catalisadores permitem estabelecer um mecanismo geral da reação de oxidação parcial da acetona nos catalisadores de Ni suportados, que está de acordo com aquele proposto na literatura. A Figura 4.26 mostra o mecanismo da reação de oxidação parcial da acetona com formação de espécie acetil.

A reação de oxidação parcial da acetona engloba uma primeira etapa de adsorção da acetona na superfície do catalisador formando duas espécies de acetona adsorvida, a espécie η^1 e a espécie η^2 . A quebra da ligação C-C pode ocorrer na espécie η^2 e gerar a espécie acetil enquanto que a espécie η^1 pode se oxidar para formar a espécie carboxilato. A espécie acetil pode ser oxidar e também gerar a espécie carboxilato e por fim as espécies carboxilato são posteriormente oxidadas a carbonato. As espécies acetona adsorvidas podem sofrer decomposição a CO, CH₄ e H₂ enquanto que a decomposição das espécies carbonato leva a formação de CO₂.

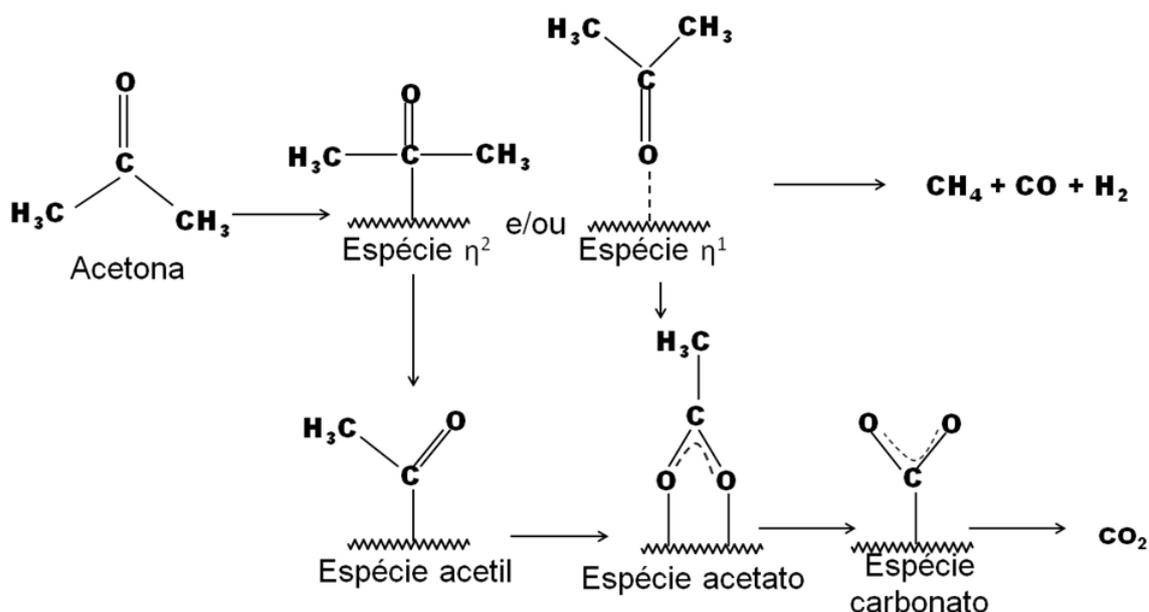


Figura 4.26 - Mecanismo da reação de oxidação parcial da acetona com formação de espécie acetil.

4.2.4 – Reação de reforma oxidativa do acetol. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

A Figura 4.27 mostra o espectro de DRIFTS do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas de reação. O espectro à temperatura ambiente apresenta bandas em 1346, 1524 e 1640 cm^{-1} . Como na literatura não existem trabalhos sobre a adsorção de acetol em óxidos metálicos, a análise dos espectros de acetol foi baseada nos resultados obtidos com as moléculas de etanol, propanol e acetona. Considerando que a molécula de acetol possui uma hidroxila terminal (igual a um álcool como o etanol e o 1-propanol), podemos fazer algumas associações com estudos sobre a adsorção desses álcoois. De acordo com a literatura (MAVRIKAKIS, 1998; IDRIS, 2004; SHENG, 2002), álcoois como metanol ou etanol se adsorvem dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de um alcóxido (espécies metóxi ou etóxi). Por exemplo, o espectro de IV da adsorção

de etanol em óxidos metálicos apresenta as bandas correspondentes aos modos vibracionais $\nu(\text{CO})$ em 1040-1080 e 1100 cm^{-1} ; $\delta_s(\text{CH}_3)$ em 1380-1400 cm^{-1} e $\delta(\text{CH}_2)$ em 1470-1480 cm^{-1} .

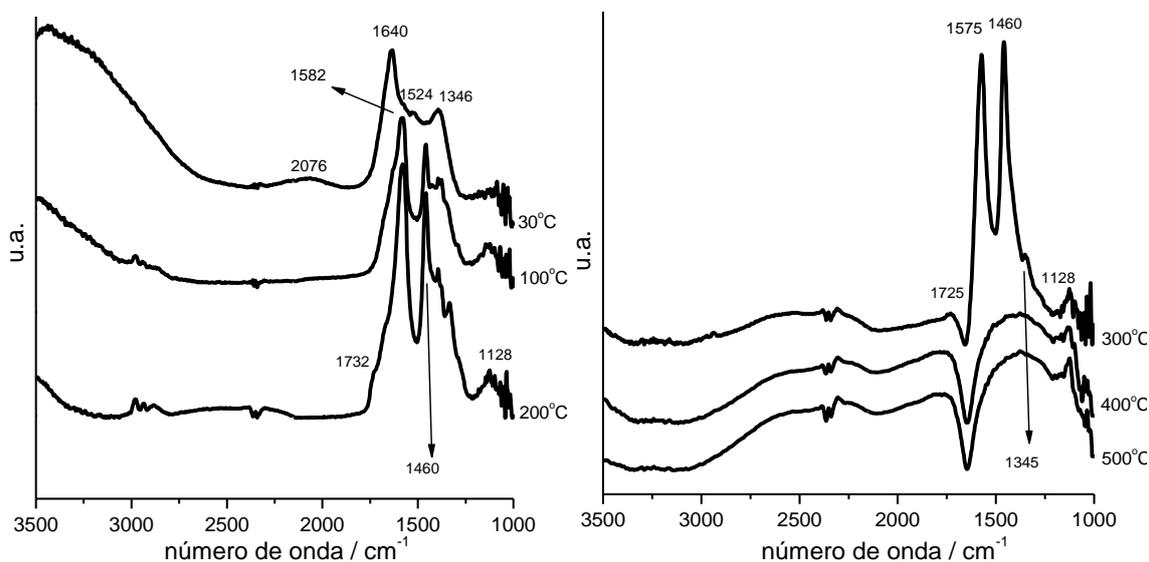


Figura 4.27 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

O espectro de DRIFTS da mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ na temperatura ambiente não apresenta nenhuma das frequências correspondentes aos modos vibracionais das espécies alcóxi, o que sugere que a molécula de acetol não adsorve através da hidroxila.

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os resultados das frequências correspondentes aos diferentes modos vibracionais das espécies alcóxi e carboxilato determinados a partir dos espectros de DRIFTS sob etanol ou propanol nos diferentes catalisadores.

Tabela 4.4 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies etóxi e propóxi adsorvidas durante as análises de DRIFTS sob as misturas contendo etanol e propanol sobre Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂.

	Etanol					Propanol				
	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2983	2972	2972	2972	2972	2973	2973	2973	2973	2973
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2936	-	-	-	-	2936	2936	2936	2936	2936
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	-	-	-	2906	2906	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2890	2890	2890	-	-	2885	2885	2885	2885	2885
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450	1441	1460	1448	1450	1465	1459	1467	1471	1465
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1387	1410	1410	1410	1417	1387	1405	1398	1402	1383
$\nu(\text{CO})$	1101	1081	1090	1113	1150	1114	1161	1161	1109	1150
$\nu(\text{CO})$	1075	1048	1049	1048	1051	-	-	-	1061	1061

Tabela 4.5 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) das espécies carboxilato (acetato e propionato) durante as análises de DRIFTS sob as misturas contendo etanol e propanol sobre Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂.

	Etanol					Propanol				
	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂
$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	1462	1456	1476	1417	1450	1478	1425	1494	1423	1431
$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1577	1551	1577	1585	1562	1562	1549	1570	1573	1547

Considerando que a molécula de acetol também possui uma carbonila (igual a acetona), podemos fazer algumas associações com os estudos sobre a adsorção da acetona. De acordo com a literatura, a adsorção de acetona em superfícies de Pt leva ao aparecimento de bandas correspondentes ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1710-1716 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$ em 1420-1430 e 1370-1390 cm^{-1} e $\nu(\text{C-C})$ em 1235-1245 cm^{-1} . A Tabela 4.6 apresenta as frequências de vibração correspondentes aos modos de adsorção da acetona determinados a partir dos espectros de DRIFTS sob acetona nos diferentes catalisadores. Estas bandas também não foram detectadas nos espectros de DRIFTS do acetol a temperatura ambiente, indicando que a adsorção de acetol não ocorre pela carbonila da molécula.

Tabela 4.6 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a adsorção de acetona sobre Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂.

	Acetona				
	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂
$\nu(\text{C=O})$	1730	1730	1730	1738	1738
$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$	1429	1429	1445	1429	1429
$\delta_{\text{s}}(\text{CH})$	1371	1371	1371	1369	1369
$\nu(\text{C-C})$	1224	1224	1224	1224	1224

Considerando os espectros de DRIFTS do acetol, a banda em 1640 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ das espécies acetil (BOWKER, 1997) enquanto que as bandas 1524 e 1346 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença de espécies carboxilatos. A formação de espécies acetil e carboxilato indica que a molécula de acetol se adsorveu e sofreu decomposição, como discutido por Vannice e colaboradores no caso da decomposição da acetona (VANNICE, 1991; LIU, 1994).

Para que a decomposição desta molécula de acetol produza espécies acetil e carboxilato, é necessário que haja a quebra de uma ligação C-C, como mostrado na Figura 4.28. Além disto, a molécula de acetol deve se adsorver e reagir imediatamente. Desta forma, não é possível determinar, a partir dos

resultados obtidos de DRIFTS, o modo de adsorção da molécula de acetol, ou seja, através da carbonila ou da hidroxila.

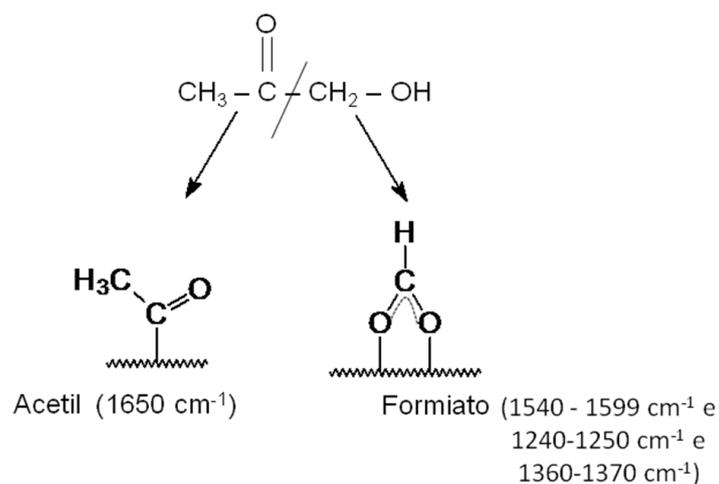


Figura 4.28 - Decomposição da molécula de acetol para produção das espécies acetil e carboxilato (no caso, formiato).

Segundo Li e colaboradores (LI, 1990), as espécies formiato possuem $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ entre 1540 e 1599 cm^{-1} enquanto que o estiramento $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ aparecem em $1240-1250$ e $1360-1370 \text{ cm}^{-1}$.

O aquecimento a 100°C levou a uma diminuição da intensidade da banda em 1640 cm^{-1} e o aumento da intensidade das bandas correspondentes às espécies carboxilato (1460 e 1582 cm^{-1}).

O aumento da temperatura até $200-300^\circ\text{C}$, provoca um aumento significativo das bandas atribuídas às espécies carboxilato, não sendo mais observadas as espécies acetil. Este resultado sugere que as espécies acetil são oxidadas gerando mais espécies carboxilato nesta faixa de temperatura. A partir de 400°C não são mais observadas bandas nos espectros de DRIFTS.

Aquecimento a temperaturas acima de 400°C apresenta uma total degradação das espécies carboxilato que pode sugerir que a molécula de acetol adsorvido sofreu oxidação, com a formação das espécies carbonato. Não há formação significativa de CO_2 (bandas entre $2300-2400 \text{ cm}^{-1}$).

Nos espectros de DRIFTS do catalisador Ni/CeO_2 sob diferentes temperaturas de reação (Figura 4.29) podemos verificar, na temperatura

ambiente, a presença de bandas da espécie carboxilato em 1362 e 1587 cm^{-1} ($\nu(\text{OCO})$) e bandas da espécie acetil em 1635 cm^{-1} . É interessante observar, mesmo na temperatura ambiente, a presença das bandas entre 2300 - 2400 cm^{-1} que podem ser associadas a formação de CO_2 .

Com o aumento da temperatura para 200°C ocorre aumento da intensidade das bandas correspondentes às espécies carboxilato (1587 e 1416 cm^{-1}).

A partir de 300°C , nota-se a presença ainda de bandas características das espécies carboxilato que persistem até a temperatura de 500°C com a presença de bandas entre 2300 - 2400 cm^{-1} características de CO_2 em fase gasosa.

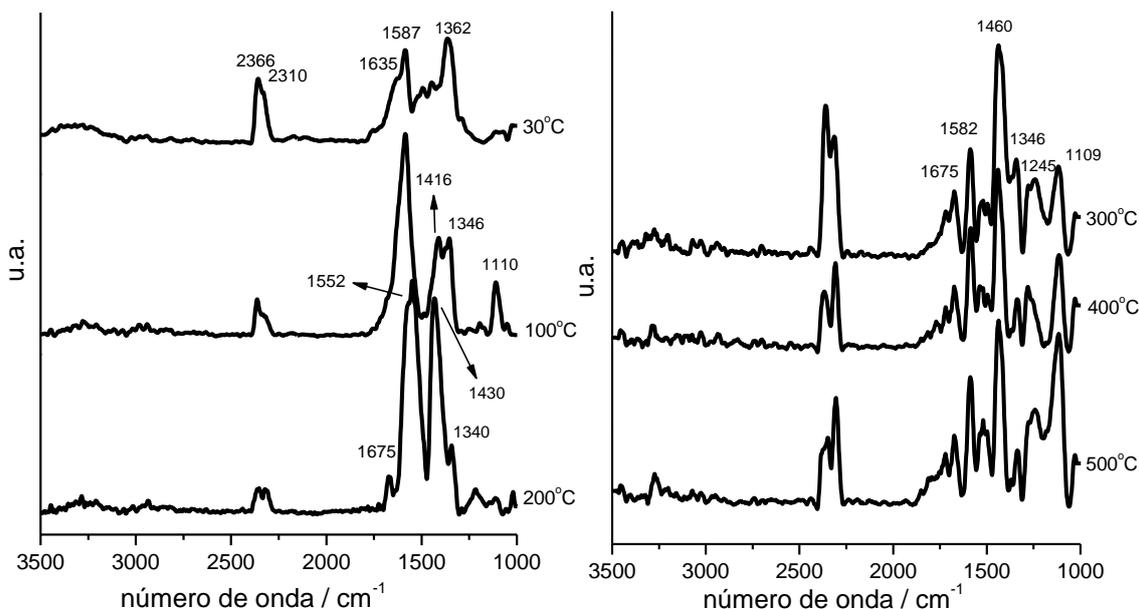


Figura 4.29 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

Os espectros de DRIFTS do catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ sob a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ são apresentados na Figura 4.30. O espectro a temperatura ambiente é constituído pelas bandas relativas a espécie acetil (1647 cm^{-1}) e carboxilato (1550 , 1437 e 1375 cm^{-1}). Como observado no catalisador Ni/CeO_2 , a intensidade da banda da espécie acetil é menor do que a banda em 1550 cm^{-1} .

¹ da espécie carboxilato. Este resultado sugere que a espécie acetil, uma vez formada, é oxidada, produzindo as espécies carboxilato.

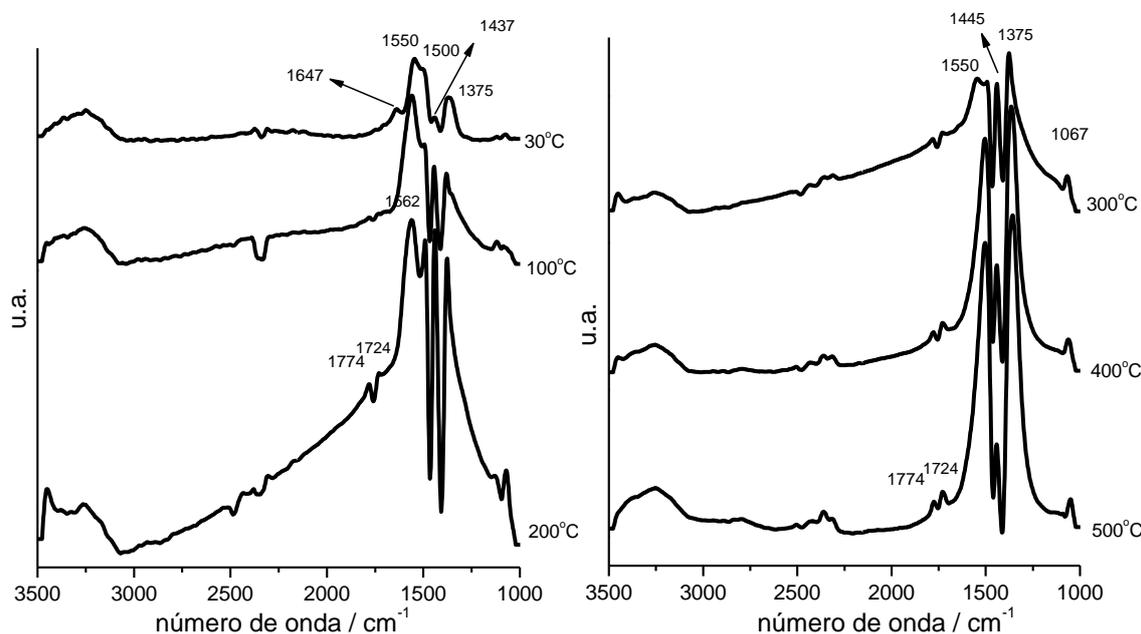


Figura 4.30 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

Quando aumenta-se a temperatura para 100°C verificou-se apenas a presença de bandas da espécie carboxilato em 1445 e 1562 cm^{-1} que correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação OCO.

O aquecimento a temperaturas mais altas (200 - 500°C) provoca um aumento da intensidade das bandas correspondentes às espécies carboxilato. A intensidade destas bandas ainda é bem alta, mesmo a 500°C , o que não se observa no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Nos espectros de DRIFTS do catalisador Ni/MgO sob a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas de reação (Figura 4.31) é possível verificar, na temperatura ambiente, a presença de bandas associadas às espécies carboxilato em 1500 e 1417 cm^{-1} ($\nu(\text{OCO})$) e bandas da espécie acetil em 1635 cm^{-1} . Nota-se, também, a presença das bandas entre 2300 - 2400 cm^{-1} que podem ser associadas a formação de CO_2 . Com o aumento da

temperatura para 200°C ocorre o aumento da intensidade das bandas atribuídas às espécies carboxilato (1588 e 1443 cm^{-1}).

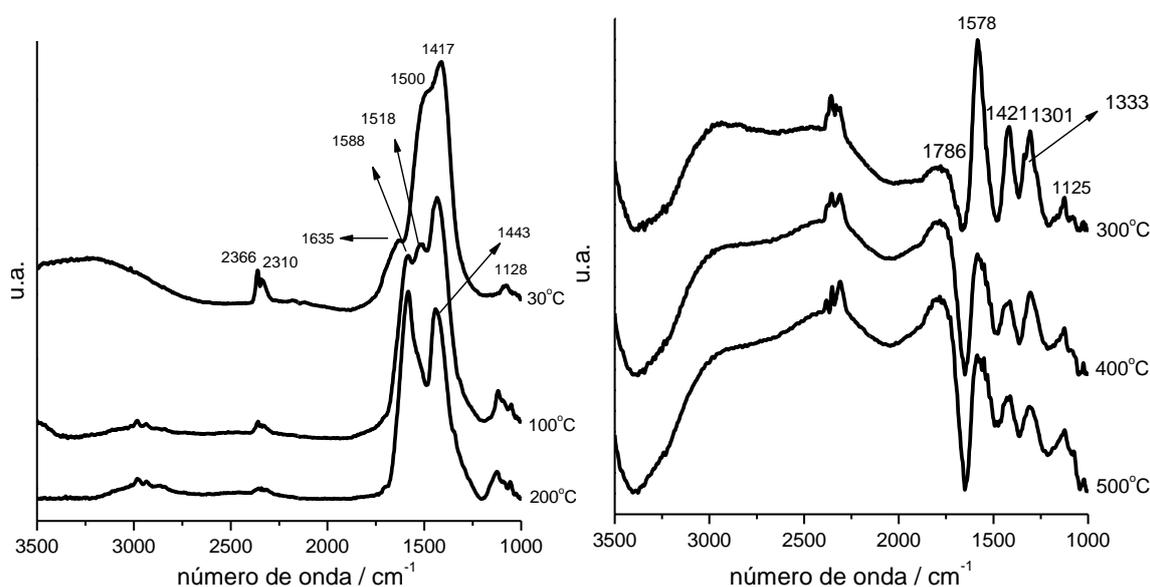


Figura 4.31 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

A elevação adicional da temperatura (acima de 300°C), provoca uma forte diminuição das bandas relativas às espécies carboxilato e o aparecimento de uma forte banda em 1773 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao modo de vibração $\nu(\text{C}=\text{O})$ do acetaldeído formado na superfície do catalisador.

Os espectros de DRIFTS sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ do catalisador Ni/ZrO₂ sob diferentes temperaturas de reação (Figura 4.32) são muito parecidos com aquele observado no catalisador Ni/Al₂O₃. O espectro a temperatura ambiente apresenta bandas em 1351, 1582 e 1633 cm^{-1} . A banda em 1633 cm^{-1} pode também ser atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ correspondente a espécie acetil ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) enquanto que as bandas em 1351 e 1582 cm^{-1} são associadas às espécies carboxilato. (IDRISS, 1995; SHEKHAR, 1997). O aquecimento do catalisador levou a oxidação do acetol com formação de espécies carboxilato (1346, 1422 e 1582 cm^{-1}), cujas bandas aumentaram de intensidade continuamente, até 300°C. Podemos ainda verificar a formação

de CO₂ pela presença do aumento das bandas entre 2300-2400 cm⁻¹ durante toda a reação.

Aquecimento a temperaturas acima de 400°C apresenta uma total degradação das espécies carboxilato que pode sugerir que a molécula de acetol adsorvido sofreu oxidação, com a formação das espécies carbonato. Houve uma formação bastante significativa de CO₂ (bandas entre 2300-2400 cm⁻¹).

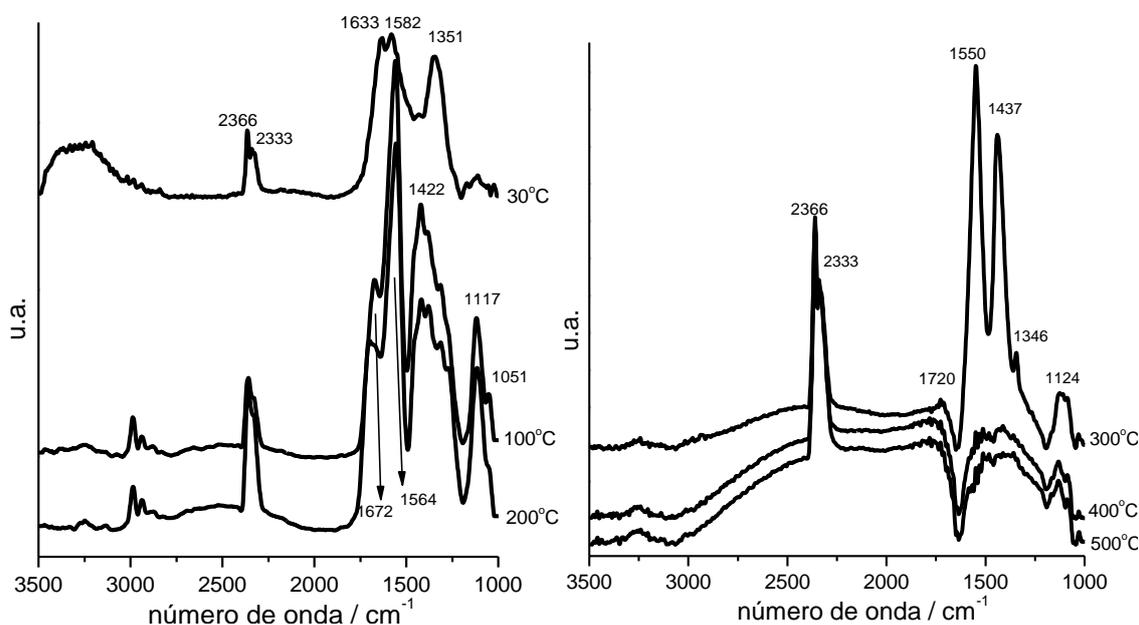


Figura 4.32 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão H₂O/acetol/O₂ = 2/1/0,5.

A comparação dos espectros obtidos na reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂ mostra que todos os espectros a temperatura ambiente apresentam bandas de espécie acetil com seu total desaparecimento dessa espécie a temperaturas mais elevadas (100-500°C). Ainda em temperatura ambiente, verificou-se a presença das bandas das espécies carboxilato. A intensidade das bandas da espécie acetil quando comparada com a intensidade da banda da espécie carboxilato sugere que, quanto maior a intensidade das bandas das espécies carboxilato, mais facilmente as espécies acetil se oxidam. Esses

perfis podem ser visualizados para os catalisadores Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ e Ni/MgO, e o contrário (menor oxidação das espécies acetil e, portanto, maior intensidade das bandas da espécie acetil em relação às espécies carboxilato) para os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂. Verificou-se ainda que para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/ZrO₂, a temperaturas elevadas (400 e 500°C), percebe-se a formação de degradação das espécies carboxilato que pode sugerir que a molécula de acetol adsorvido sofreu oxidação, com a formação das espécies carbonato, enquanto que, nos outros catalisadores (Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃ e Ni/MgO) verificou-se a presença de bandas das espécies carboxilato ainda a temperaturas mais elevadas (300-500°C).

Os resultados de DRIFTS dos diferentes catalisadores permitem estabelecer um mecanismo geral da reação de reforma oxidativa do acetol nos catalisadores de Ni suportados. A Figura 4.33 mostra o mecanismo da reação de reforma oxidativa do acetol com formação de espécie acetil.

A reação de reforma oxidativa do acetol engloba uma primeira etapa de quebra do acetol e adsorção sob forma de espécie acetil e espécie carboxilato (formiato). A espécie acetil pode se oxidar gerando espécie carboxilato (acetato). As espécies carboxilato (formiato e acetato) pode ser axidar para gerar a espécie carbonato. As espécies acetil e formiato adsorvidas podem sofrer decomposição a CO, CH₄ e H₂ enquanto que a decomposição das espécies carbonato leva a formação de CO₂.

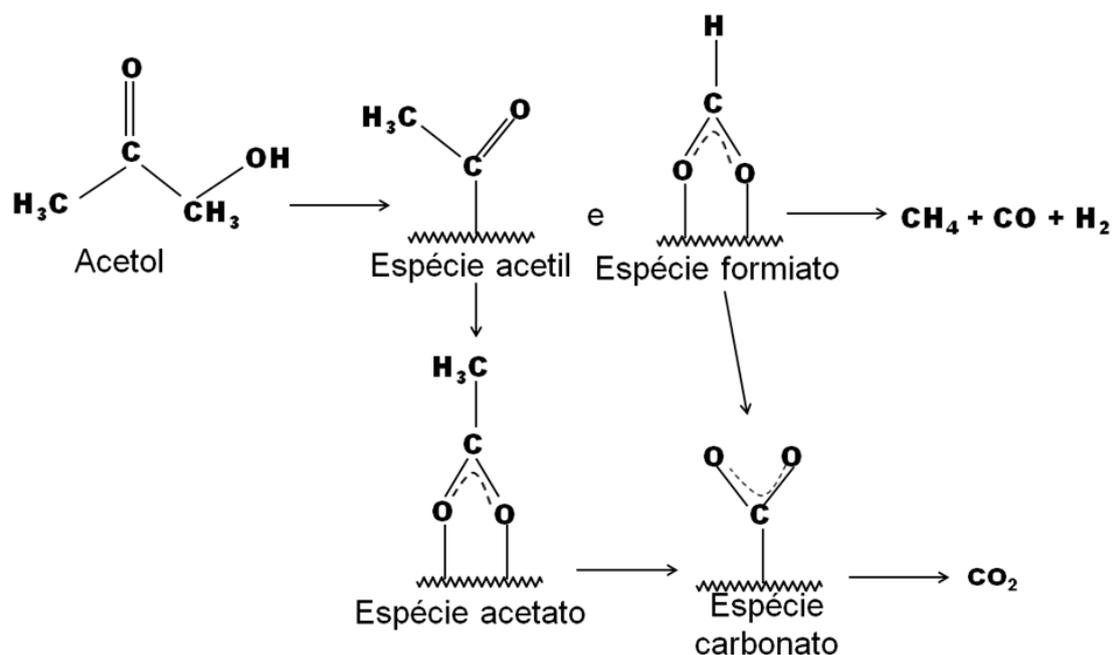


Figura 4.33 - Mecanismo da reação de reforma oxidativa do acetol com decomposição da molécula de acetol.

4.2.5 – Reação de reforma oxidativa do acetol. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$ (excesso de O_2).

A Figura 4.34 mostra os espectros de DRIFTS do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sob a mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$ a diferentes temperaturas de reação. O espectro a temperatura ambiente apresenta bandas em 1409 , 1482 e 1645 cm^{-1} . A banda em 1645 cm^{-1} tem sido atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ correspondente a espécie acetil ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) (IDRISS, 1995; SHEKHAR, 1997) e as bandas em 1409 e 1482 cm^{-1} tem sido atribuídas ao modo vibracional $\nu(\text{OCO})$ correspondente a espécie carboxilato formada.

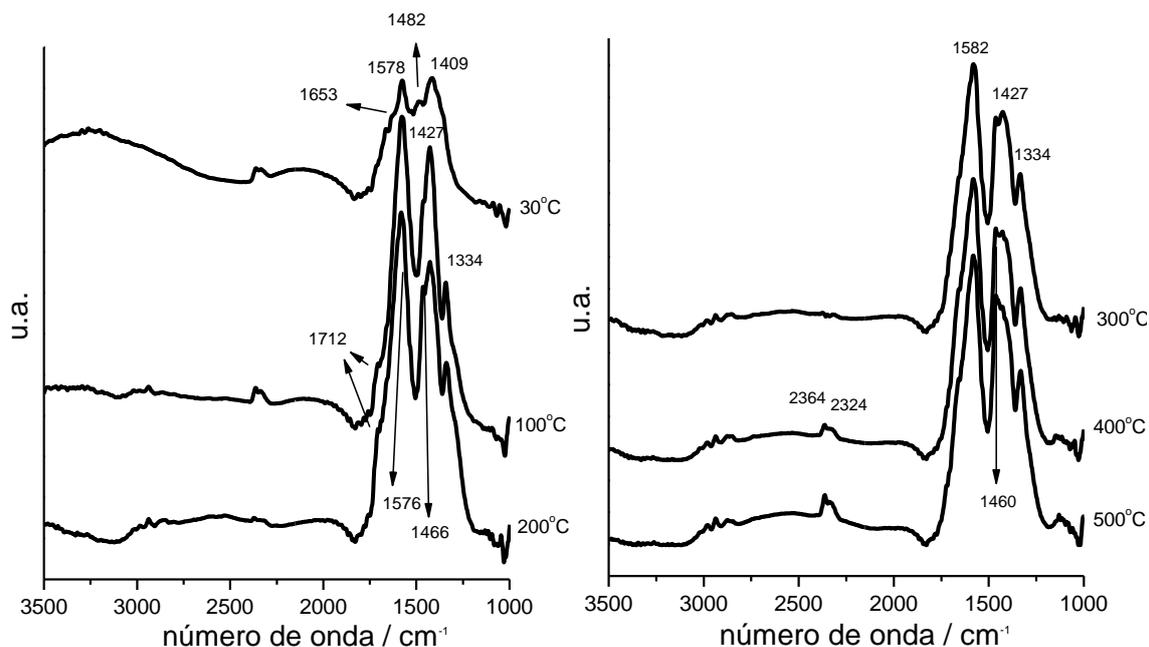


Figura 4.34 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.

A temperaturas acima de 100°C , nota-se um forte aumento da intensidade das bandas relacionadas às espécies carboxilato. Entretanto, a intensidade destas bandas é muito maior na presença de um excesso de O_2 do que em condições estequiométricas (Figura 4.27). A adição de um excesso de O_2 promoveu, portanto, a oxidação do acetol à espécies carboxilato na faixa de temperatura entre $100\text{-}500^\circ\text{C}$. As bandas relativas às espécies carboxilato (1576 e 1466 cm^{-1}) estão presente mesmo na temperatura de 500°C .

A Figura 4.35 mostra os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/CeO_2 sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$ a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos foram muito semelhantes ao obtido no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A temperatura ambiente, pode-se verificar a presença de bandas 1645 , 1490 e 1375 cm^{-1} . A banda em 1645 cm^{-1} tem sido atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ correspondente a espécie acetil ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) e as bandas em 1490 e 1375 cm^{-1} são atribuídas as espécies carboxilato. A adição de um excesso de O_2

também favoreceu a oxidação do acetol adsorvido a espécies carboxilato (bandas em 1346, 1432 e 1570 cm^{-1}) em temperaturas na faixa de 100-500°C.

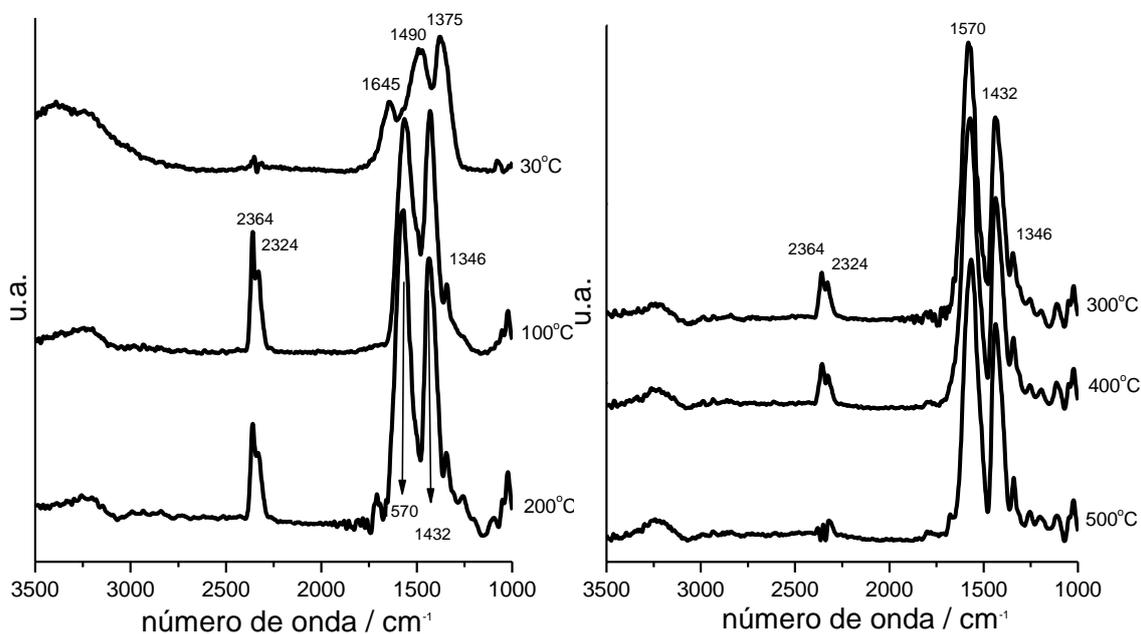


Figura 4.35 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.

Já no caso do catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, os espectros de DRIFTS foram bastante diferentes (Figura 4.36). Na temperatura ambiente, pode-se verificar a presença de bandas em 1268, 1364, 1439, 1597, 1625, 2324 e 2364 cm^{-1} . A banda em 1625 cm^{-1} tem sido atribuída ao modo vibracional $\nu(\text{CO})$ correspondente a espécie acetil ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) e as bandas em 1268, 1364, 1439 e 1597 cm^{-1} são atribuídas as espécies carboxilato. A adição de um excesso de O_2 também favoreceu a oxidação do acetol adsorvido a espécies carboxilato (bandas em 1443 e 1588 cm^{-1}) em temperaturas na faixa de 100-500°C.

O aumento da temperatura de reação leva ao aumento da intensidade destas bandas. Estas bandas podem ser atribuídas a formação de espécies carboxilato.

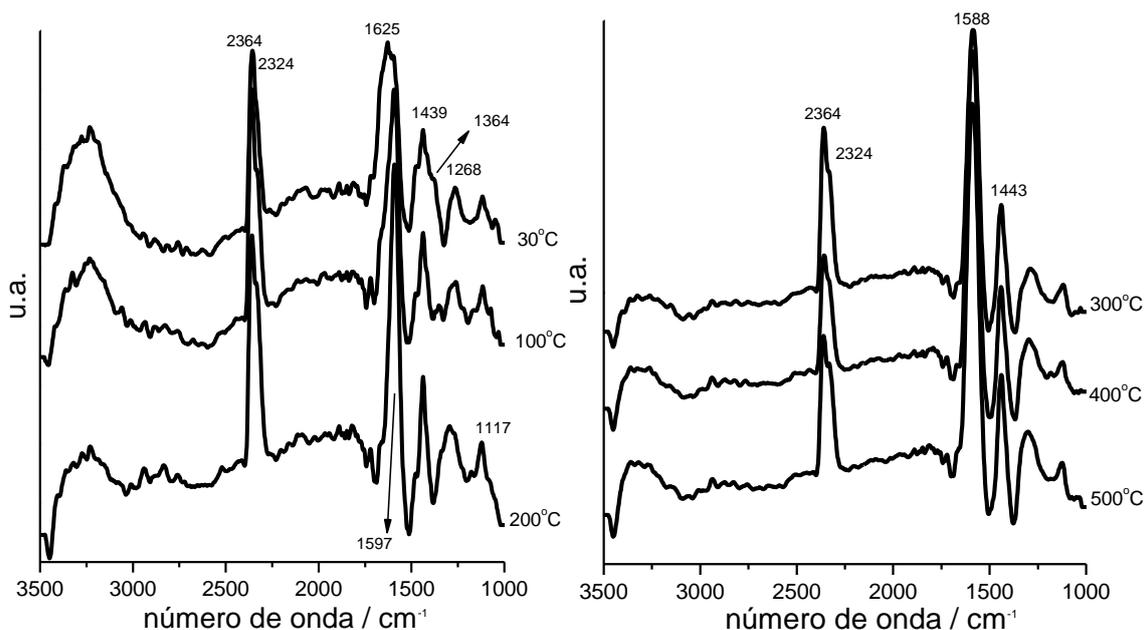


Figura 4.36 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/La₂O₃. Razão H₂O/acetol/O₂ = 2/0,5/1.

O catalisador Ni/MgO também apresentou espectros de DRIFTS muito diferentes dos outros catalisadores. O espectro de DRIFTS a temperatura ambiente (Figura 4.37) revela as bandas correspondentes às espécies acetil e carboxilato (1415, 1472 e 1669 cm⁻¹). Entretanto, o aumento da temperatura de reação não favoreceu a formação de espécies carboxilato. Na realidade, o aquecimento provocou o aumento da intensidade da banda de 1669 cm⁻¹, a diminuição da intensidade da banda em 1472 cm⁻¹ e ao aparecimento de uma banda em 1340 cm⁻¹ cuja intensidade aumentou continuamente. Esse aumento de intensidade da banda em 1669 cm⁻¹ indica a persistência das espécies acetil.

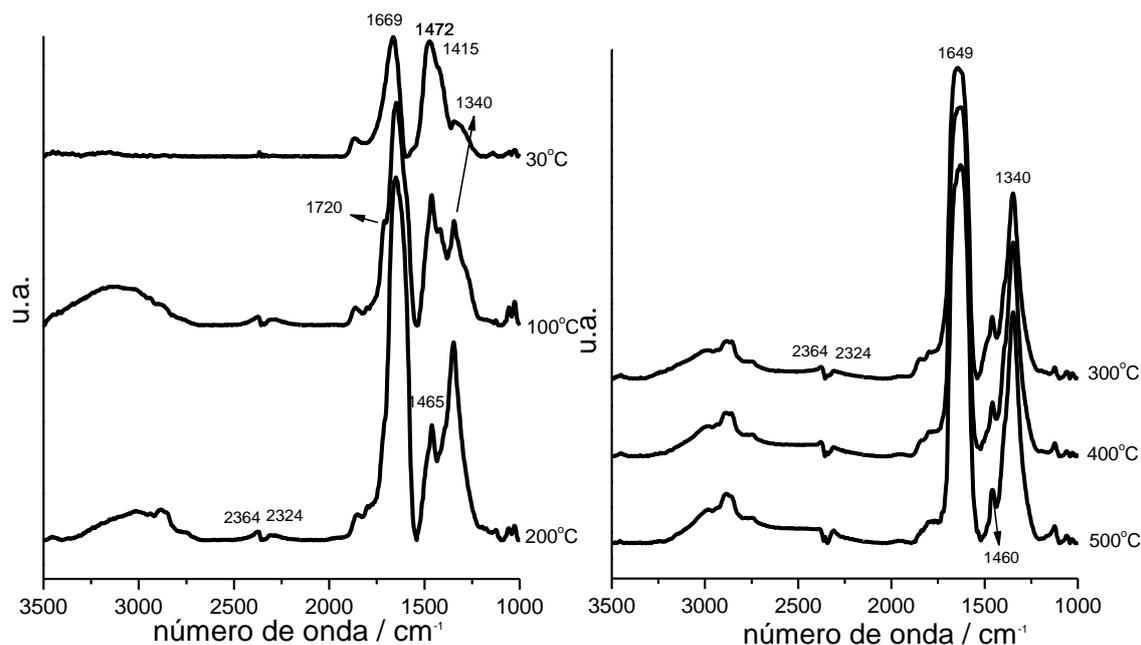


Figura 4.37 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/0,5/1$.

Os espectros de DRIFTS do catalisador Ni/ZrO₂ sob diferentes temperaturas de reação (Figura 4.38) são muito parecidos com aqueles obtidos na razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$. Inicialmente, observam-se as bandas relativas às espécies acetil (1634 cm⁻¹) e carboxilatos (1380 e 1478 cm⁻¹). O aquecimento do catalisador levou a oxidação do acetol com formação de espécies carboxilato (1354, 1427 e 1588 cm⁻¹), cujas bandas aumentaram de intensidade continuamente, até 500°C. Entretanto, as bandas associadas às espécies acetil ainda persistem nos espectros até 200°C, o que não aconteceu nos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂.

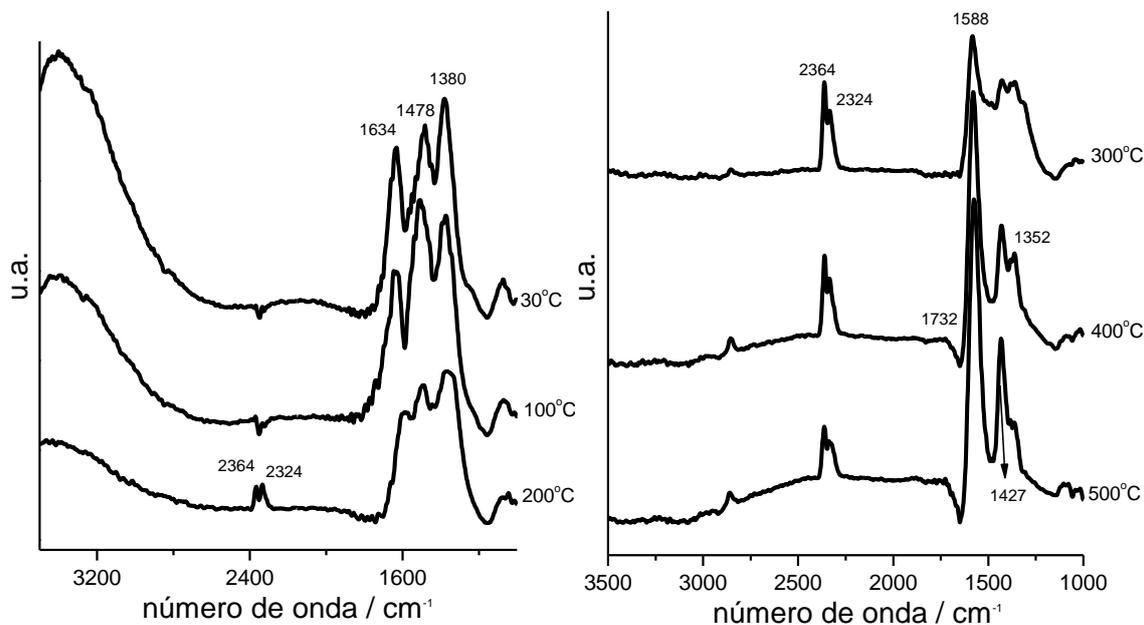


Figura 4.38 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol/O₂ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão H₂O/acetol/O₂ = 2/0,5/1.

Ao comparar a reação de reforma oxidativa do acetol com proporções estequiométricas com a reforma oxidativa do acetol utilizando excesso de O₂, verificou-se que a intensidade da banda da espécie acetil é menor em relação a intensidade das bandas das espécies carboxilato para o caso da reação de reforma oxidativa com excesso de O₂, indicando que há uma maior oxidação nesta reação do que na reação de reforma oxidativa com proporções estequiométricas.

4.2.6 – Reação de reforma a vapor do acetol. Razão H₂O/acetol = 2/1. (Ausência de O₂).

As Figuras 4.39 a 4.43 mostram os espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol a diferentes temperaturas nos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂ respectivamente e a diferentes temperaturas de reação. Na ausência de O₂ todos os catalisadores apresentam mais ou menos o mesmo perfil. O que se verifica de uma forma geral, a temperatura ambiente, é a formação de bandas correspondentes à espécie

acetil (1645 a 1685 cm^{-1} e bandas da espécie carboxilato (1472 a 1588 cm^{-1}). Há, também, de uma forma geral, a presença de bandas relativas ao CO_2 na fase gasosa entre 2300 a 2400 cm^{-1} com intensidades maiores que os estudos efetuados anteriormente.

Ao comparar, também, a reação de reforma oxidativa do acetol com a reforma a vapor do acetol, verificou-se que a intensidade da banda da espécie acetil é maior em relação a intensidade das bandas das espécies carboxilato para o caso da reação de reforma a vapor do acetol, indicando que há uma menor oxidação nesta reação do que na reação de reforma oxidativa. Inclusive, para alguns catalisadores, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ni/MgO as bandas características de espécie acetil persistem durante toda a reação.

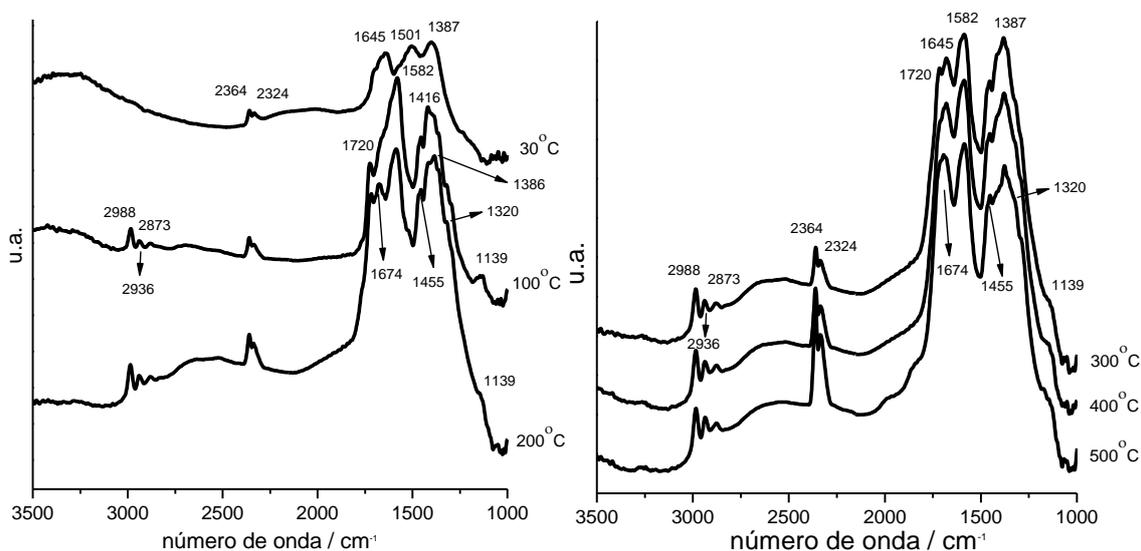


Figura 4.39 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.

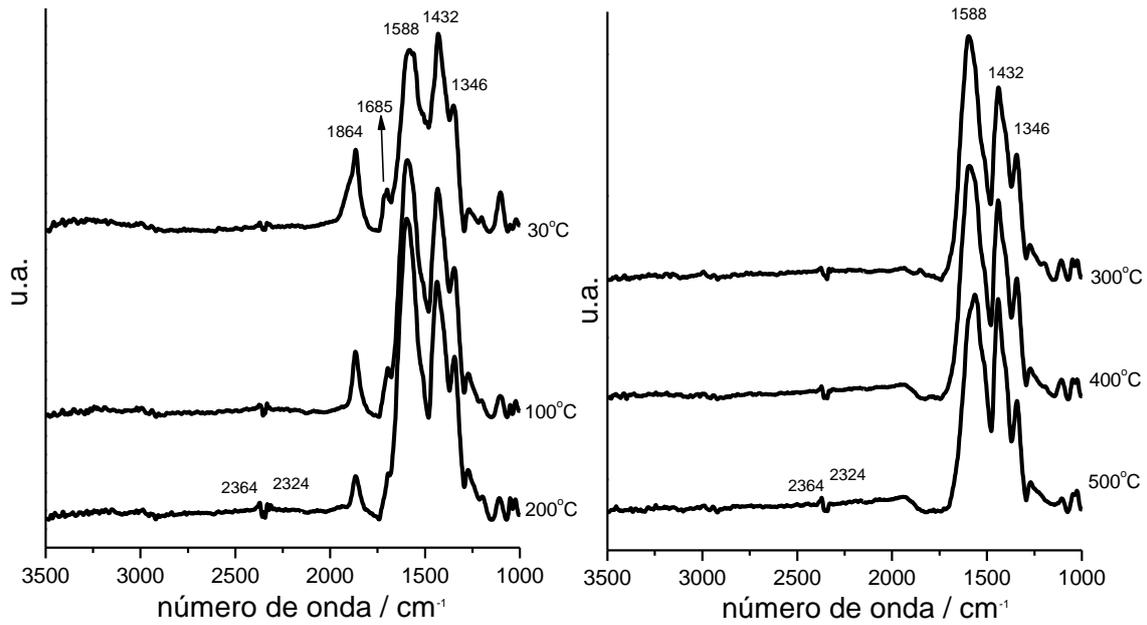


Figura 4.40 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador Ni/CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.

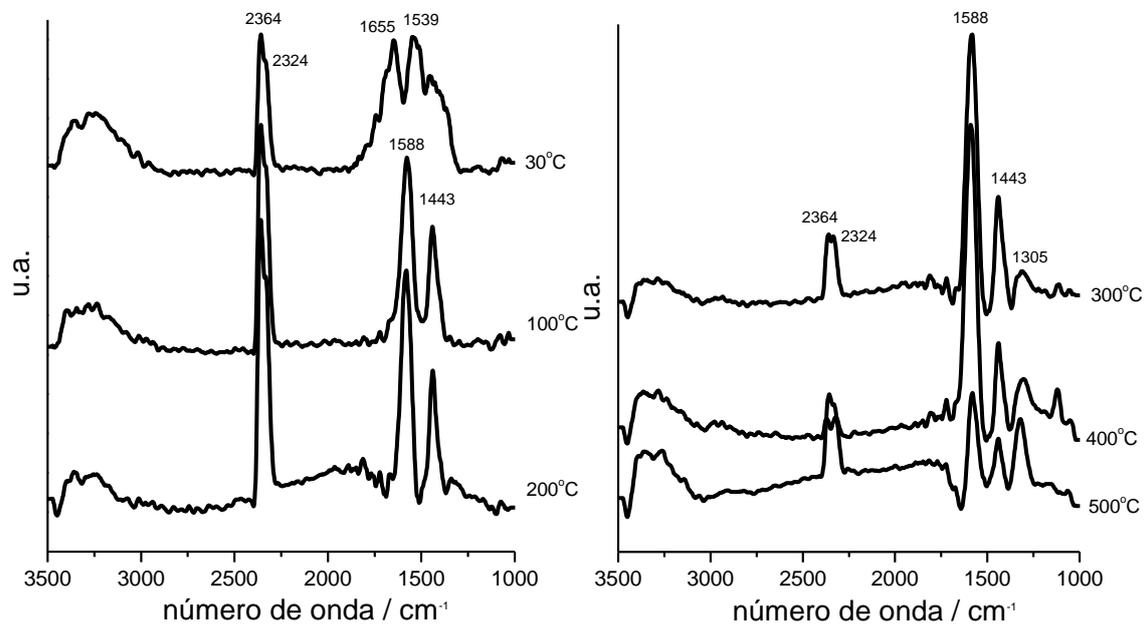


Figura 4.41 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}$ a diferentes temperaturas no catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol} = 2/1$.

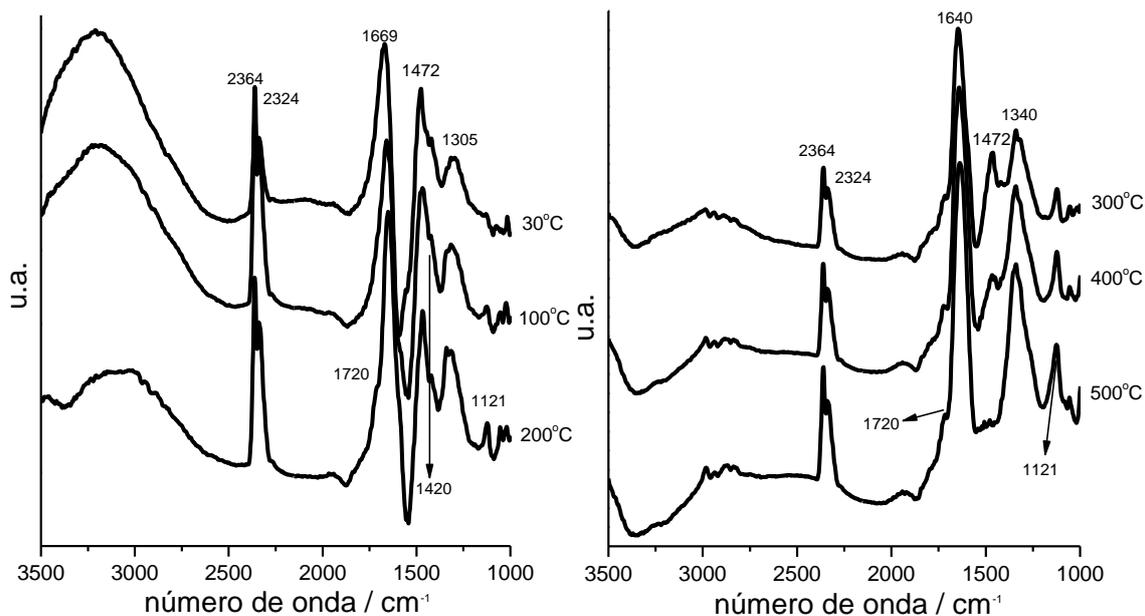


Figura 4.42 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol a diferentes temperaturas no catalisador Ni/MgO. Razão H₂O/acetol = 2/1.

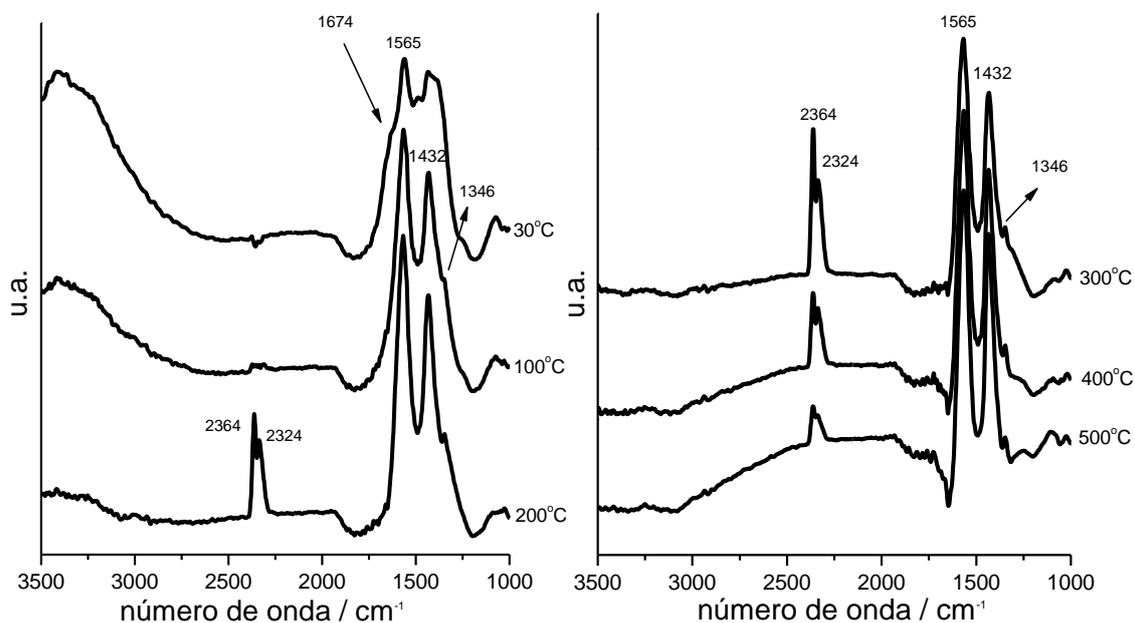


Figura 4.43 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional H₂O/acetol a diferentes temperaturas no catalisador Ni/ZrO₂. Razão H₂O/acetol = 2/1.

4.2.7 – Reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os suportes.

Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

As análises de DRIFTS também foram realizadas nos diferentes suportes sendo observada uma atividade significativa. As Figuras 4.44 a 4.48 apresentam os espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$ a diferentes temperaturas nos suportes Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

Para o suporte Al_2O_3 (Figura 4.44), na temperatura ambiente, nota-se a presença de bandas em 1391, 1514, 1641, 2310 e 2360 cm^{-1} indicando a presença de espécie acetil (1641 cm^{-1}) e espécie carboxilato (1391, 1514, 2310 e 2360 cm^{-1}).

Com o aumento da temperatura para 100°C verificou-se a persistência da banda característica da espécie acetil e também um aumento na intensidade das bandas características das espécies carboxilato.

A 300°C, além das bandas da espécie acetil e das espécies carboxilato, houve também o aparecimento de uma banda em 1720 cm^{-1} característica de espécies acetaldeído adsorvido na superfície do suporte.

A 400 e 500°C, somente as bandas características das espécies carboxilato persistem.

Ao comparar esta reação de reforma oxidativa do acetol utilizando Al_2O_3 com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.27) verificou-se que o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promoveu a oxidação do acetol a carbonato mais facilmente, enquanto que, no Al_2O_3 , a 500°C, verificou-se a presença de bandas da espécie carboxilato.

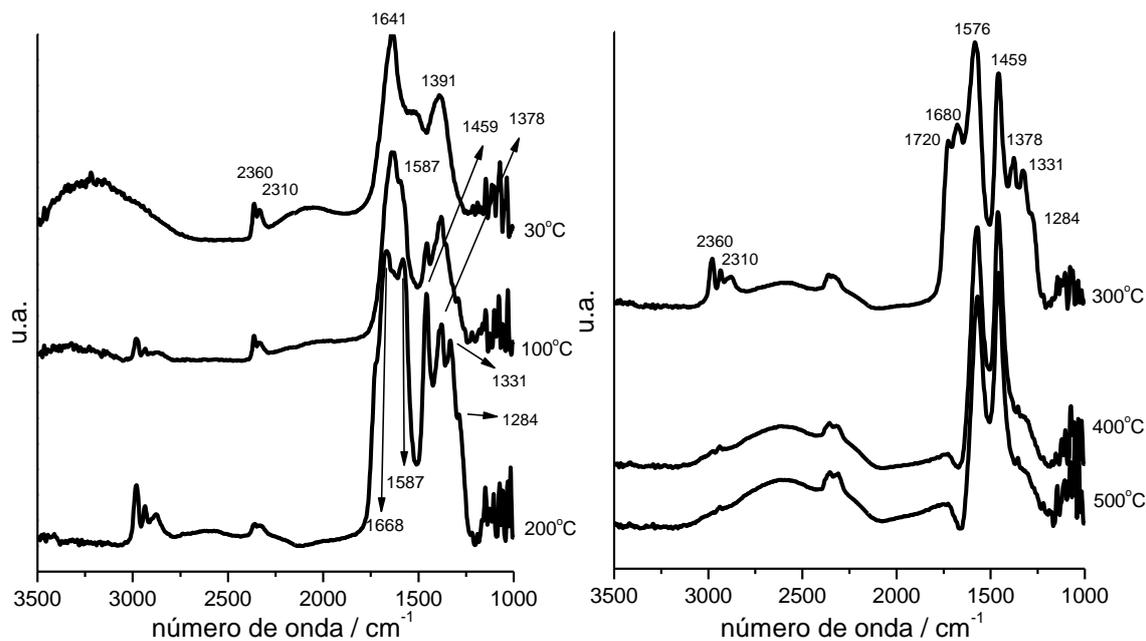


Figura 4.44 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte Al_2O_3 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

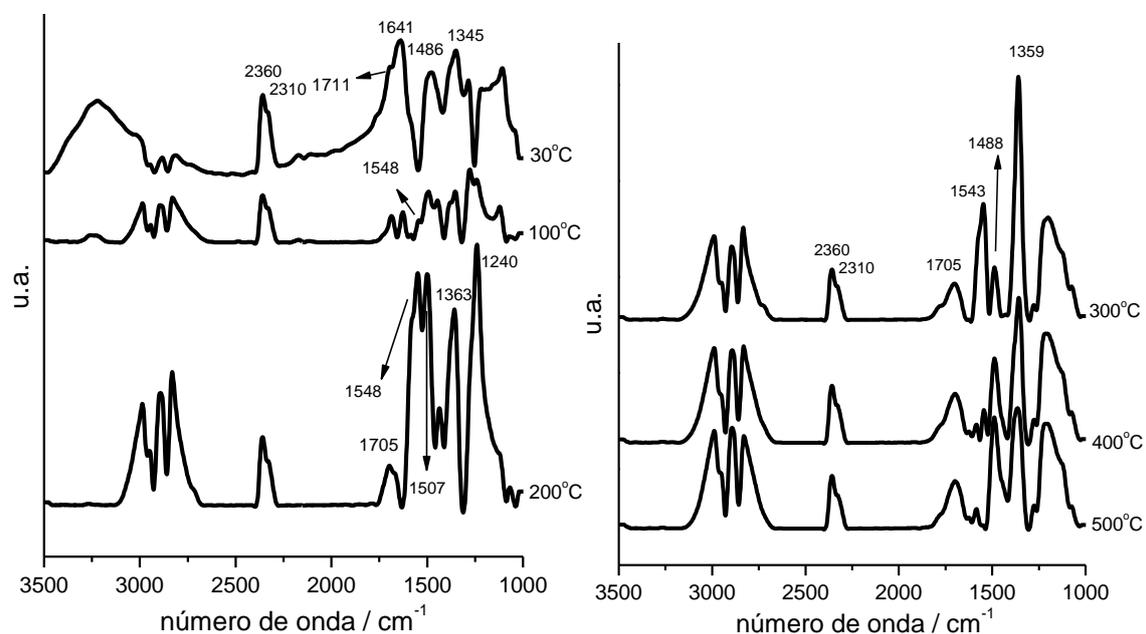


Figura 4.45 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte CeO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

Para o suporte CeO_2 (Figura 4.45) verificou-se a presença de bandas em 1345, 1486, 1641, 1711, 2310 e 2360 cm^{-1} . Essas bandas indicam a presença de espécies carboxilato, acetil e acetaldeído sendo formados já em temperatura ambiente. Com a elevação da temperatura (de 100 a 500°C) verificou-se um aumento de intensidade de todas as bandas e acima de 200°C não ocorre mais a presença da espécie acetil.

Ao comparar esta reação de reforma oxidativa do acetol utilizando CeO_2 com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando o catalisador Ni/CeO_2 (Figura 4.29) verificou-se que o Ni/CeO_2 promoveu a oxidação do acetol a carbonato mais facilmente, enquanto que, o CeO_2 , de 300 a 500°C, verificou-se a presença de bandas da espécie carboxilato.

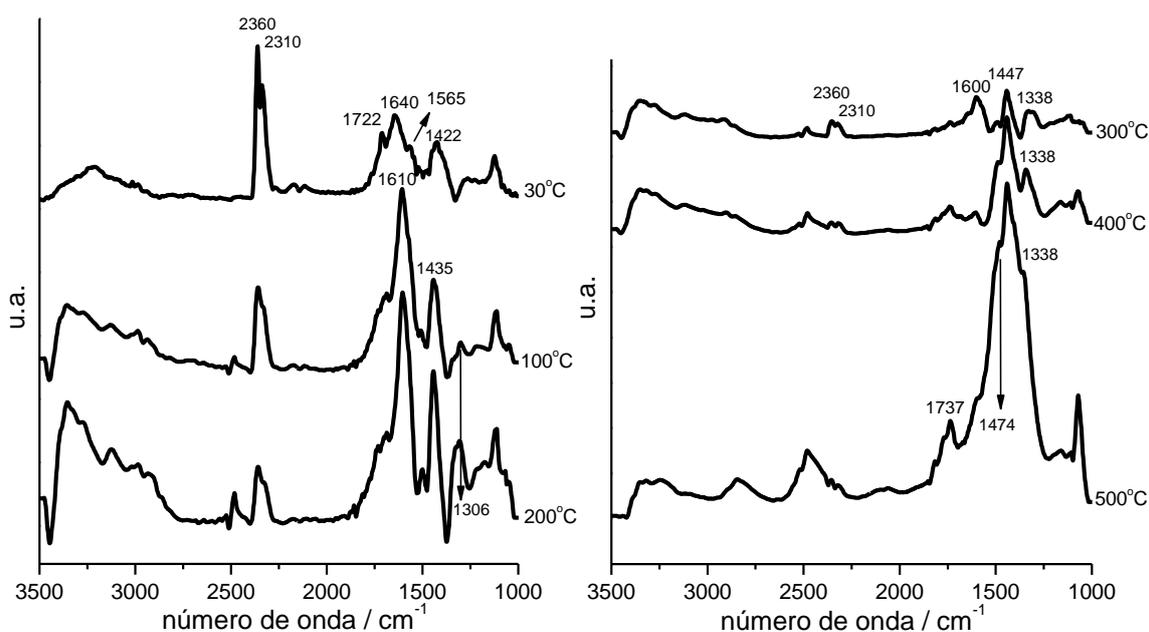


Figura 4.46 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte La_2O_3 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

No caso do suporte La_2O_3 (Figura 4.47), na temperatura ambiente, nota-se a presença de bandas em 1422, 1565, 1640, 1722, 2310 e 2360 cm^{-1} indicando a presença de espécies carboxilato, acetil e acetaldeído.

A 100 e 200°C verificou-se um aumento da intensidade da banda da espécie acetil e diminuição da intensidade das outras bandas das espécies acetil e carboxilato.

Após 300°C, nota-se aumento da intensidade das bandas características da espécie carboxilato.

Ao comparar esta reação de reforma oxidativa do acetol utilizando La_2O_3 com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando o catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Figura 4.30) verificou-se que o $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ parece promover a oxidação do acetol muito mais rápido que o La_2O_3 , onde, ainda a 300°C, verificou-se a presença de bandas da espécie acetil.

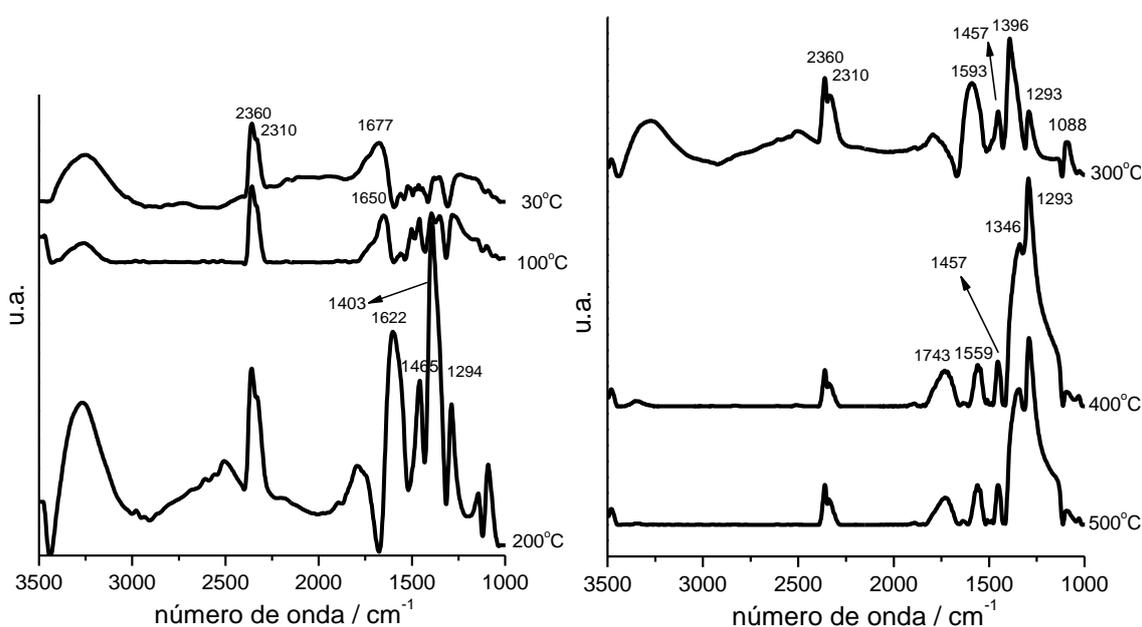


Figura 4.47 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte MgO . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

O DRIFTS do suporte MgO (Figura 4.47) apresenta espectros com bandas de intensidade muito fracas abaixo de 200°C, impossibilitando a análise mais eficiente dos seus intermediários. Mesmo assim, verificou-se a presença de uma banda característica da espécie acetil (1677 cm^{-1}).

A 200°C, nota-se um aumento da intensidade da banda da espécie acetil e o aparecimento de bandas da espécie carboxilato.

De 300 a 500°C, a banda 1622 cm^{-1} desapareceu e a banda característica da espécie acetaldeído (1743 cm^{-1}) apareceu. Além disso, as bandas das espécie carboxilato persistiram.

Da mesma forma, ao comparar esta reação de reforma oxidativa do acetol utilizando MgO com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando o catalisador Ni/MgO (Figura 4.31) verificou-se que o Ni/MgO promoveu a oxidação do acetol a carbonato mais facilmente.

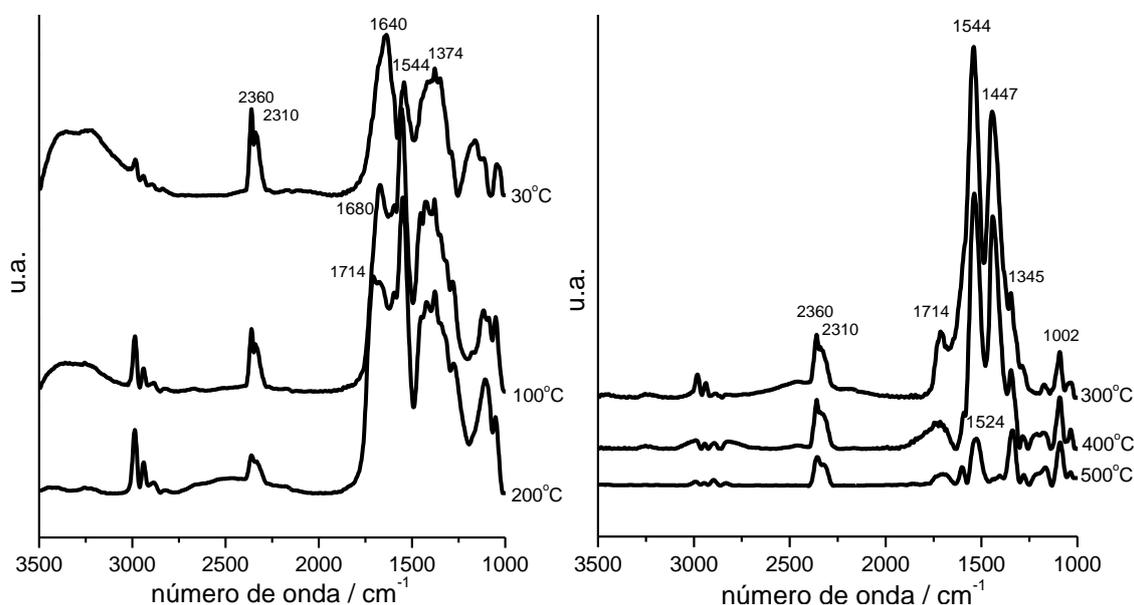


Figura 4.48 - Espectros de DRIFTS obtidos sob a mistura reacional $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2$ a diferentes temperaturas no suporte ZrO_2 . Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{acetol}/\text{O}_2 = 2/1/0,5$.

No caso da ZrO_2 (Figura 4.48) verificou-se um comportamento similar ao catalisador Ni/ ZrO_2 , onde a temperatura ambiente verificou-se a presença de bandas características da espécie acetil (1640 cm^{-1}) e espécies carboxilato (1544 e 1374 cm^{-1}). A medida que se eleva a temperatura, verificou-se o aumento da intensidade das bandas características das espécies carboxilato e a presença de uma banda característica das espécie acetaldeído (1714 cm^{-1}).

Da mesma forma, ao comparar esta reação de reforma oxidativa do acetol utilizando ZrO_2 com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando o catalisador Ni/ZrO_2 (Figura 4.32) verificou-se que o Ni/ZrO_2 promoveu a oxidação do acetol a carbonato mais facilmente.

Utilizando os suportes para a reação de reforma oxidativa do acetol verificamos que os mesmos apresentam bastante atividade.

4.3 - Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

As análises de TPSR foram feitas passando uma corrente contendo acetol, água e O_2 pela amostra durante o aquecimento até $800^\circ C$. Todas as reações foram iniciadas a temperatura de $140^\circ C$ para evitar qualquer condensação dos líquidos no reator.

Os perfis de TPSR de acetol no catalisador Ni/Al_2O_3 são apresentados na Figura 4.49. Nota-se a formação dos seguintes produtos: H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Não foi detectada a formação de eteno ou acetona durante o TPSR.

O consumo de acetol (Figura 4.49(a)) iniciou-se em $250^\circ C$ e atingiu conversão completa a $360^\circ C$.

O H_2 começou a ser produzido na temperatura de $360^\circ C$. Houve um aumento contínuo de sua produção até a temperatura de $540^\circ C$. Na faixa entre 540 e $570^\circ C$, o H_2 se manteve praticamente constante e após $570^\circ C$ ocorreu, novamente, um aumento da produção de H_2 . A partir de $670^\circ C$, nota-se uma diminuição de formação do H_2 até a temperatura final de reação ($800^\circ C$).

O CO começou a ser produzido a partir de $270^\circ C$. Verificou-se que a partir de $435^\circ C$ houve uma diminuição da quantidade de CO até $570^\circ C$ quando houve novamente, produção acentuada de CO até temperatura de $670^\circ C$. Entre 670 a $700^\circ C$, nota-se uma grande diminuição da quantidade de CO e após $700^\circ C$ uma ligeira produção até temperatura final da reação.

A partir de $250^\circ C$, o CO_2 começou a ser produzido sendo observado um máximo em $570^\circ C$. A temperaturas superiores a $570^\circ C$ observou-se uma diminuição da formação de CO_2 até o final da reação.

A produção do CH_4 iniciou-se a 360°C com um máximo de produção em 575°C , após esta temperatura há uma diminuição acentuada da formação de CH_4 até 700°C . Entre 700 e 800°C , a formação de CH_4 não foi mais detectada, ou seja, todo o CH_4 produzido teria sido consumido na própria reação.

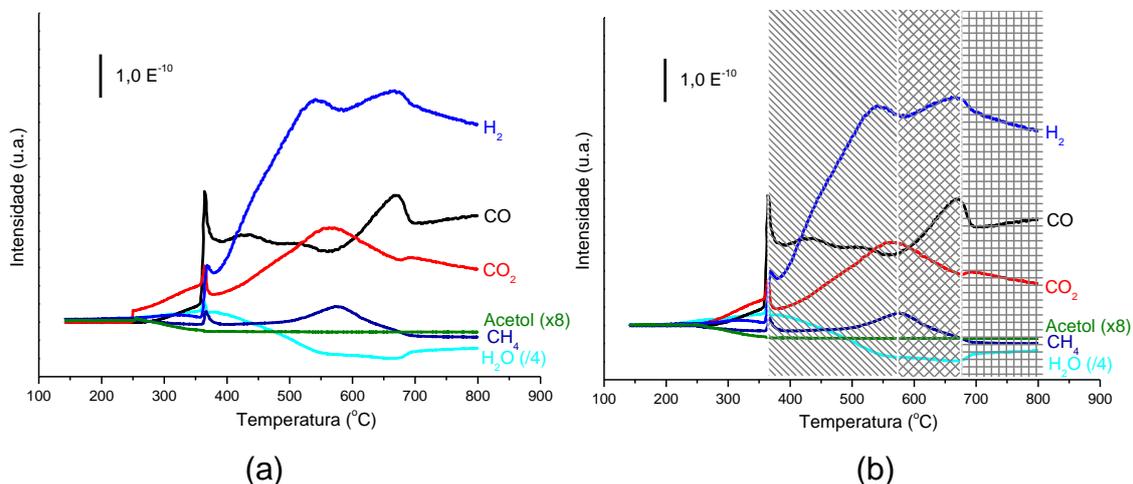


Figura 4.49 – (a) Perfil TPSR de acetol para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) Perfil TPSR de acetol para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dividido em regiões (Região 1 - ▨; Região 2 - ▩; Região 3 - ▧).

A reforma do acetol ocorreu conforme indicado na região 1 mostrada na Figura 4.49(b). Nessa região houve formação de H_2 , CO_2 e CH_4 . Nos experimentos de DRIFTS desta mesma reação (Figura 4.27 – seção 4.2.4) verificou-se a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400 - 500°C) a presença de bandas características ao CO_2 em fase gasosa.

Na região 2 (Figura 4.49(b)), nota-se uma redução drástica da formação do CH_4 e do CO_2 com o aumento significativo da formação de CO . O sinal de H_2 permaneceu praticamente constante. Estes resultados sugerem a ocorrência da reação de reforma a vapor do CH_4 e a reação reversa do deslocamento de água.

Acima de 675°C (região 3 da Figura 4.49(b)), o sinal de todos os compostos caem indicando uma forte desativação do catalisador.

Ao comparar a reação de reforma a vapor do ácido acético utilizando catalisador de Ni/Al₂O₃/La₂O₃ (seção 2.6.1) (BASAGIANNIS, 2006) com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando catalisador Ni/Al₂O₃, verificou-se que na reforma a vapor do ácido acético também não ocorreu a formação de acetona. Nota-se, também, que o ácido acético foi totalmente convertido em torno de 350°C, assim como o acetol. Além disso, a produção de H₂ iniciou-se em 200°C enquanto que, para a reação com o acetol, a produção de H₂ iniciou-se a 360°C. Para a reação com ácido acético a temperaturas elevadas (acima de 500°C), uma grande quantidade de H₂ e CO e menores quantidades de CO₂ foram produzidos, sem outros subprodutos, enquanto que no caso do acetol este comportamento foi verificado acima de 700°C, com conversão total de acetol a CO, CO₂ e H₂.

A Figura 4.50 mostra os perfis de TPSR do catalisador Ni/CeO₂. Os seguintes produtos foram formados: H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O. Não foi verificado a presença de outros subprodutos.

Na temperatura de 215°C o acetol começou a ser consumido e sua conversão completa se deu na temperatura de 470°C (Figura 4.50(a)).

A temperatura do início da produção de H₂ foi de 350°C, com um aumento da sua produção até temperatura de 740°C. Após essa temperatura foi possível ver uma queda na produção de H₂.

Verificou-se em 285°C que o CO começou a ser produzido. Houve uma ligeira queda na produção de CO de 510°C a 540°C seguido de uma produção elevada na faixa que vai de 540 a 740°C. Entre 740 e 765°C houve novamente a queda na sua produção e após essa temperatura sua produção volta a subir.

O CO₂ começou a ser produzido ao mesmo tempo que ocorreu o consumo de acetol (215°C) e seu sinal teve um aumento até a temperatura de 565°C quando houve uma diminuição do sinal até o final da reação (800°C).

O início da produção de CH₄ foi a 435°C. Em 570°C iniciou-se seu consumo até o final da reação.

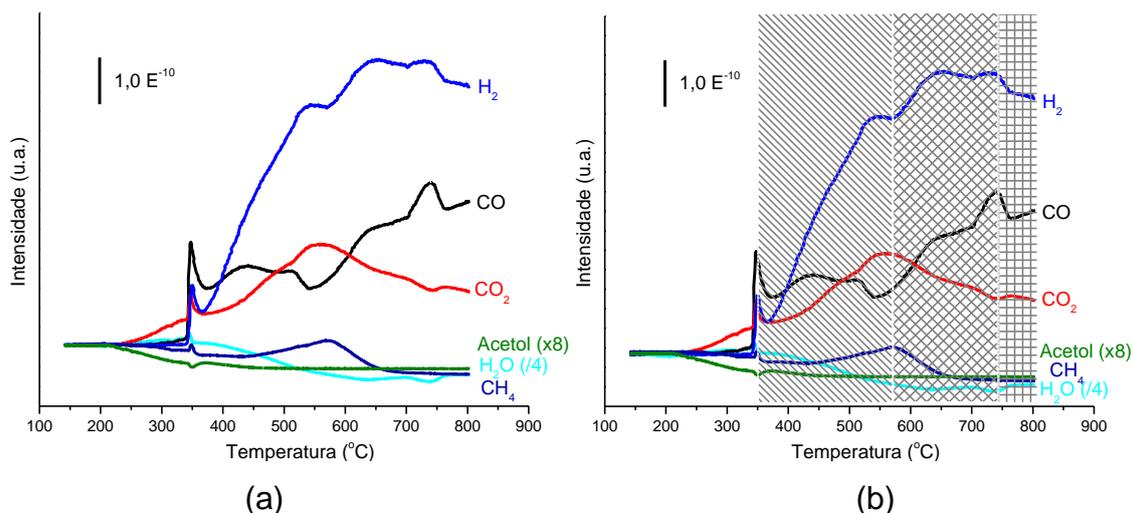


Figura 4.50 – (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/CeO₂; (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/CeO₂ dividido em regiões (Região 1 - ▨; Região 2 - ▩; Região 3 - ▧).

A região 1 (Figura 4.50(b)) indica a região de reforma do acetol, com formação de H₂, CO₂ e CH₄. Segundo os espectros de IV do catalisador Ni/CeO₂ (Figura 4.29 – seção 4.2.4) nesta etapa ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H₂, CO₂ e CH₄. Nota-se, também, nos espectros (400-500°C) a presença de bandas características ao CO₂ em fase gás.

A região 2 (Figura 4.50(b)), assim como a região 2 da reação anterior (Figura 4.49(b)), também, indicou uma queda drástica na produção de CH₄ com a produção acentuada de CO. Neste caso, também há uma constante do sinal de H₂ enquanto que o sinal do CO₂ caiu. Isto também pode indicar que a reação de reforma a vapor do CH₄ e a reação reversa do deslocamento de água ocorreram.

Na região 3 do gráfico (Figura 4.50(b)), ocorre praticamente uma queda de todos os sinais indicando que houve desativação do catalisador.

O TPSR do catalisador Ni/La₂O₃ pode ser visto na Figura 4.51. Verificou-se a produção de H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O durante a reação, não sendo observada a presença de outros subprodutos.

No perfil do acetol no gráfico (Figura 4.51(a)), nota-se que seu consumo ocorreu a temperatura de 240°C. De 400 a 800°C verificou-se que todo o acetol foi convertido.

Nota-se que o H₂ começou a ser produzido em 330°C. De 520 a 575°C observou-se uma queda do sinal do H₂. Entre 575 e 640°C houve uma pequena produção de H₂ e acima de 640°C o sinal do H₂ permaneceu constante até o final da reação.

A produção de CO teve início a 275°C. Até o final da reação (800°C) houve uma crescente produção de CO.

A 200°C o CO₂ foi produzido, sendo observado um aumento da sua produção até temperatura de 330°C. Na faixa entre 330 a 400°C houve uma diminuição da produção do CO₂, voltando a ser produzido entre 400 e 475°C. Acima de 475°C pode-se verificar uma queda de seu sinal até o final da reação.

Acima de 650°C verifica-se uma queda na produção de H₂ e CO₂ e um aumento na produção de CO indicando uma forte desativação do catalisador.

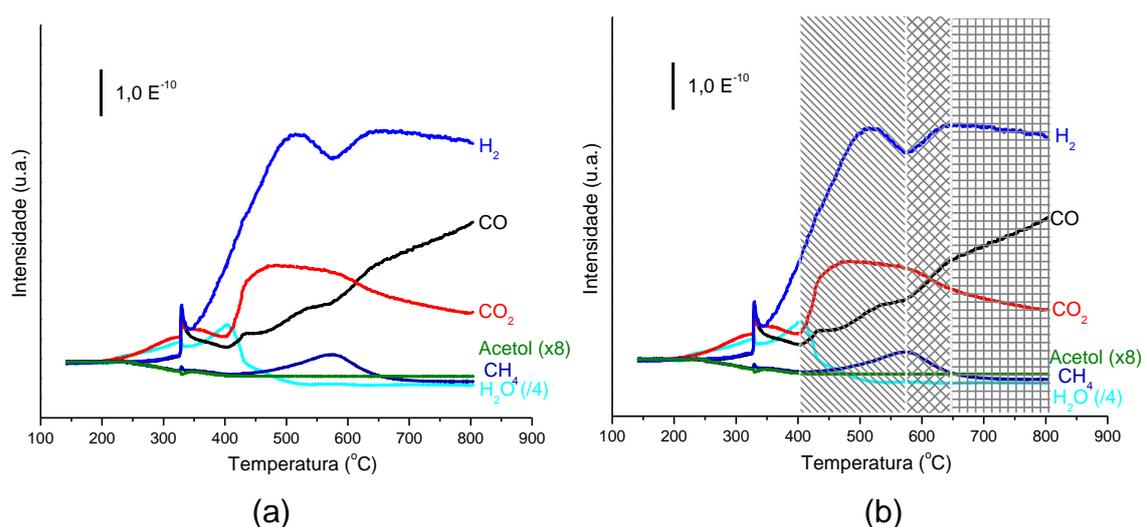


Figura 4.51 – (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/La₂O₃. (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/La₂O₃ dividido em regiões (Região 1 - ▨; Região 2 - ▩; Região 3 - ▪).

A região 1 (Figura 4.51(b)) apresenta um consumo de H_2O e uma produção de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Essa faixa indica a reforma de acetol, onde sua decomposição ocorre e com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Os espectros de IV do catalisador Ni/La_2O_3 (Figura 4.30 – seção 4.2.4) desta região (entre 400 e 500°C) mostram que ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400-500°C) a presença de bandas características ao CO_2 em fase gás.

Na região 2 (Figura 4.51(b)), H_2 e H_2O praticamente permanecem constantes, houve formação de CO e consumo de CH_4 e CO_2 . Pode ter ocorrido a reação reversa de deslocamento de água (consumo de CO_2 e H_2 e produção de CO e H_2O) e também a reforma a vapor do CH_4 (consumo do CH_4 e H_2O e produção de CO e H_2).

Na região 3 (Figura 4.51(b)) os sinais do H_2 e do CO_2 caem indicando forte desativação do catalisador.

O perfil de TPSR de acetol para o catalisador Ni/MgO (Figura 4.52) mostrou a produção de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O . Não foi observado a presença de outros produtos, tais como: acetona e eteno.

A produção de acetol (Figura 4.52(a)) iniciou-se em 260°C, seu consumo total ocorreu a 520°C. A temperaturas acima de 520°C verificou-se total conversão do acetol.

O H_2 (Figura 4.52(a)) começou a ser produzido a partir de 400°C com aumento de sua produção até 645°C, a partir desta temperatura verificou-se uma queda no seu sinal proveniente de uma menor produção de H_2 indicando, também, uma possível desativação do catalisador.

A produção de CO (Figura 4.52(a)) iniciou-se em 300°C. Basicamente, durante toda a reação houve formação de CO , exceto entre 400 e 560°C, onde o CO se manteve praticamente constante.

A temperaturas acima de 270°C, o CO₂ (Figura 4.52(a)) começou a ser produzido e verificou-se uma crescente produção até temperatura de 550°C quando observou-se uma queda em seu sinal até o final da reação (800°C).

O CH₄ (Figura 4.52(a)) foi também produzido nesta reação a temperatura acima de 440°C. Seu máximo de produção foi em 560°C onde após essa temperatura verificou-se uma queda na produção do CH₄, indicando que todo o CH₄ produzido teria sido consumido na própria reação.

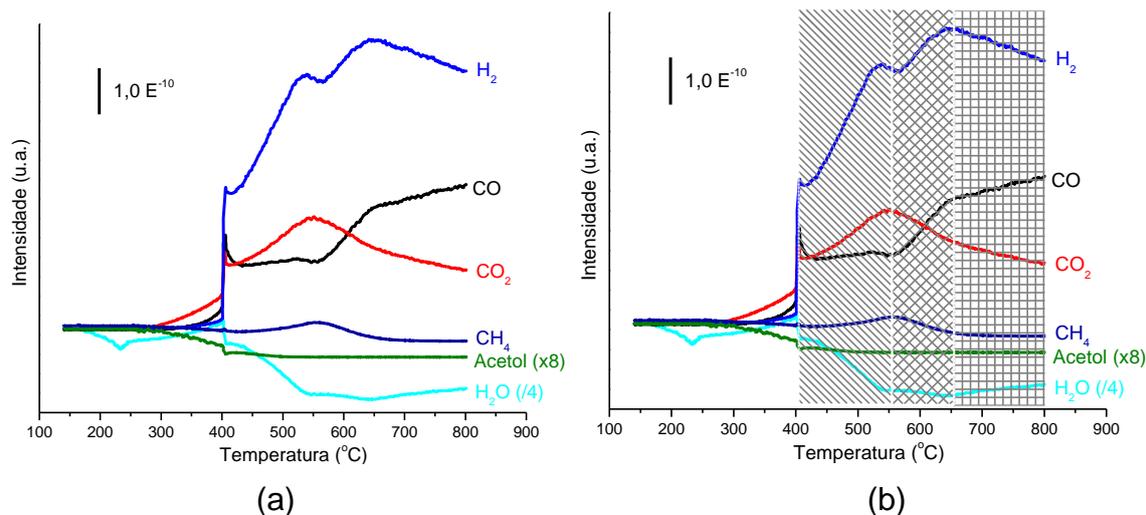


Figura 4.52 – (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/MgO. (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/MgO dividido em regiões (Região 1 - ▨; Região 2 - ▩; Região 3 - ▧).

A região 1 indicada no gráfico (Figura 4.52(b)) mostra a faixa de temperatura que ocorreu a reforma a vapor do acetol, com formação de H₂, CO₂ e CH₄, e também, verificou-se que muito pouco CO foi formado nesta faixa de temperatura, ficando, seu sinal, praticamente constante. Verificou-se nos espectros de IV do catalisador Ni/MgO (Figura 4.31 – seção 4.2.4) que nesta região ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H₂, CO₂ e CH₄. Nota-se, também, nos espectros (400-500°C) a presença de bandas características ao CO₂ em fase gás.

A região 2 (Figura 4.52(b)) representa a região de produção de CO e H₂O e queda no sinal do H₂, CO₂ e CH₄, indicando que possivelmente as reações de reforma a vapor do CH₄ e a reação reversa de deslocamento de água ocorreram nesta faixa de temperatura.

A região 3 (Figura 4.52(b)) apresenta uma queda significativa de sinal do H_2 e do CO_2 indicando uma forte desativação do catalisador.

Na Figura 4.53 pode-se visualizar o perfil de TPSR de acetol para o catalisador Ni/ZrO_2 . Neste perfil, verificou-se que houve formação de H_2 , CO , CO_2 , H_2O e CH_4 . Não foi verificado produção de acetona ou eteno nesta reação.

O acetol (Figura 4.53(a)) começou a ser produzido a partir de $270^\circ C$ e sua conversão total foi observada a temperatura de $400^\circ C$ e persistiu ao longo de toda a reação.

O H_2 teve uma produção crescente que iniciou-se em $395^\circ C$. A diminuição da produção do H_2 se deu a temperatura de $670^\circ C$ indicando possibilidades de desativação do catalisador.

A partir de $265^\circ C$ o CO começou a ser produzido onde teve um aumento de sua produção até a temperatura de $530^\circ C$. Na faixa entre 530 e $590^\circ C$ houve uma queda no sinal do CO indicando queda na sua produção e posterior aumento da produção na nova faixa entre 590 e $670^\circ C$, seguido de queda entre 670 e $700^\circ C$. A partir dos $700^\circ C$ até o final da reação o CO novamente voltou a ser produzido.

O perfil do CO_2 apresentado foi de crescente produção que se iniciou em $220^\circ C$ com seu máximo em $600^\circ C$. Após esta temperatura houve um consumo do CO_2 até o final da reação.

O CH_4 passou a ser produzido a temperatura superior a $430^\circ C$ até temperatura de $580^\circ C$ quando ocorreu uma diminuição de sua produção.

A região 1 (Figura 4.53(b)) indica a reforma a vapor do acetol com produção de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 e consumo de H_2O . Verificou-se nos espectros de IV do catalisador Ni/ZrO_2 (Figura 4.32 – seção 4.2.4) que nesta região ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400 - $500^\circ C$) a presença de bandas características ao CO_2 em fase gás.

A região 2 (Figura 4.53(b)) indica formação de H_2 e CO com consumo de CO_2 e CH_4 , indicando que possivelmente a reação reversa de deslocamento de água ocorreu ao mesmo tempo que a reação de reforma a vapor do CH_4 .

A região 3 indica uma desativação do catalisador, com queda do sinal do H_2 e CO_2 .

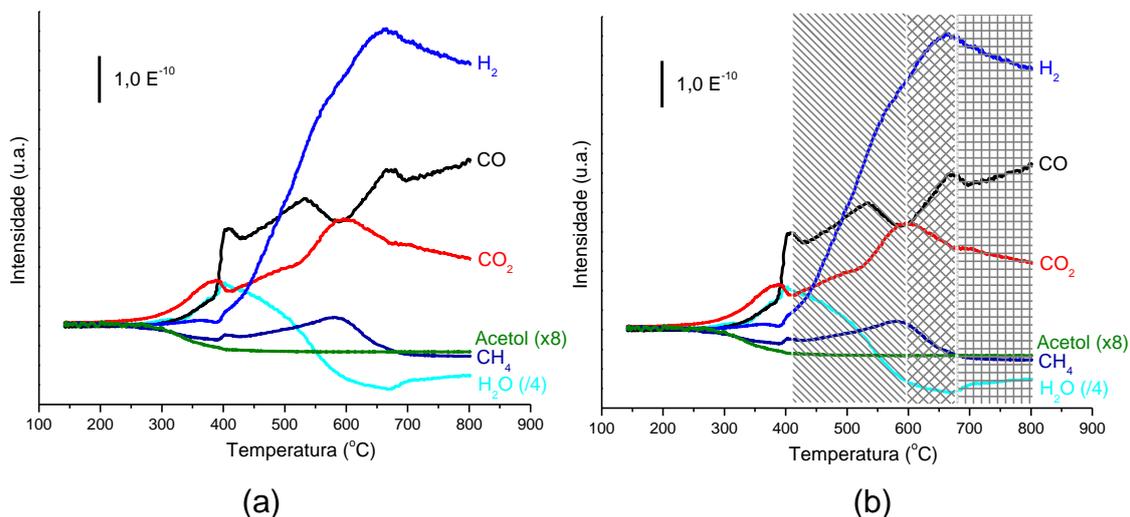


Figura 4.53 – (a) Perfil TPSR de acetol para Ni/ZrO_2 . (b) Perfil TPSR de acetol para Ni/ZrO_2 dividido em regiões (Região 1 - ▨; Região 2 - ▩; Região 3 - ▧).

A Figura 4.54 mostra o perfil de TPSR de acetol para a reação em fase homogênea (ausência de catalisador). Verificou-se que mesmo com ausência de catalisador há formação dos mesmos produtos verificados na reação com catalisador. Houve produção de H_2 , CO , CO_2 , H_2O e CH_4 porém, o perfil diferenciado, proporcionalmente, como ocorrido nas outras reações utilizando catalisadores, verificou-se muito menos produção de H_2 , CO_2 , CH_4 do que os outros catalisadores. Já o CO produzido foi em escala muito maior que o produzido nas reações com os catalisadores. Verificou-se que somente a ação da temperatura produz uma atividade na reação, mesmo que baixa.

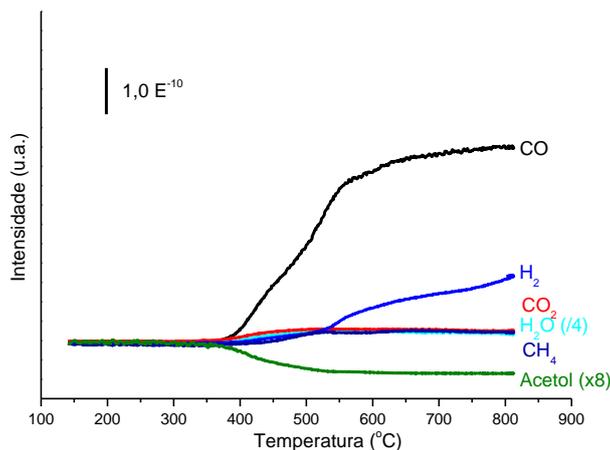


Figura 4.54 – Perfil TPSR de acetol em fase homogênea (sem catalisador)

A Figura 4.55 mostra o perfil de TPSR de acetol utilizando o suporte Al_2O_3 . Foi possível verificar a produção de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O no perfil desta reação e não houve produção de outros produtos tais como acetona ou eteno.

O acetol começou a ser produzido a partir de 170°C e sua conversão total foi alcançada em 430°C . Na mesma temperatura o H_2 começou a ser produzido.

Tanto o CO quanto o CO_2 iniciaram suas produções a temperatura de 150°C . O CO apresentou um perfil crescente ao longo de toda a reação enquanto que o CO_2 teve um consumo entre 430 e 650°C voltando a ser produzido após esta temperatura. Verificou-se também a produção de CH_4 a partir de 440°C até 620°C e após 620°C verificou-se um consumo de CH_4 até o final da reação.

Verificou-se nos espectros de IV do suporte Al_2O_3 (Figura 4.44 – seção 4.2.7) que na região entre 400 e 500°C ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400 - 500°C) a presença de bandas características do CO_2 na fase gasosa.

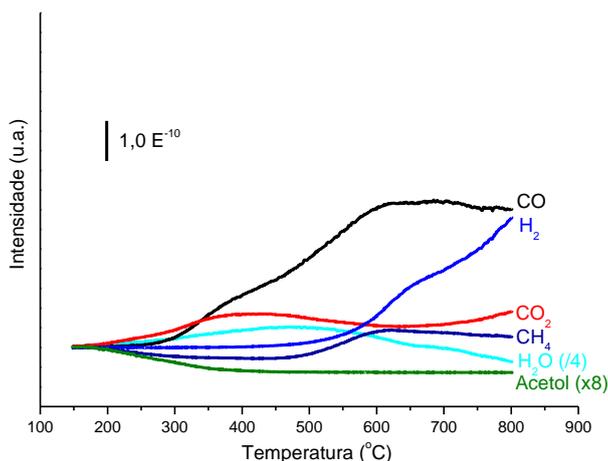


Figura 4.55 – Perfil TPSR de acetol para Al_2O_3 .

Verificou-se um perfil de reforma a vapor do acetol, até temperatura de 620°C e posterior queda de sinal de CH_4 , H_2O e uma estabilidade de CO e aumento leve de sinal de H_2 indicando possível reforma a vapor do CH_4 e reação de deslocamento de água.

A Figura 4.56 mostra o perfil de TPSR de acetol para CeO_2 . Indicando a produção de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O . Não foram detectados presença de acetona ou eteno como subprodutos de reação.

O acetol começou a ser consumido a partir do início da reação e sua conversão total ocorreu a temperatura de 510°C . O H_2 começou a ser produzido a 340°C . Tanto o CO quanto o CO_2 começaram a ser produzidos na mesma temperatura em que o acetol começou a ser produzido. O sinal do H_2 subiu durante toda a reação indicando que foi produzido ao longo da reação. O CO teve seu máximo em 610°C onde passou a ser consumido até 750°C e a partir de 750°C voltou a ser produzido até o final da reação. Já o CO_2 teve seu máximo em 500°C onde foi consumido até 585°C e após esta temperatura passou a ser produzido novamente. O início da produção de CH_4 foi em 445°C e seu máximo foi em 635°C . A partir de 635°C seu sinal caiu até o final da reação.

Verificou-se nos espectros de IV do suporte CeO_2 (Figura 4.45 – seção 4.2.7) que na região entre 400 e 500°C ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos

espectros (400-500°C) a presença de bandas características do CO₂ na fase gasosa.

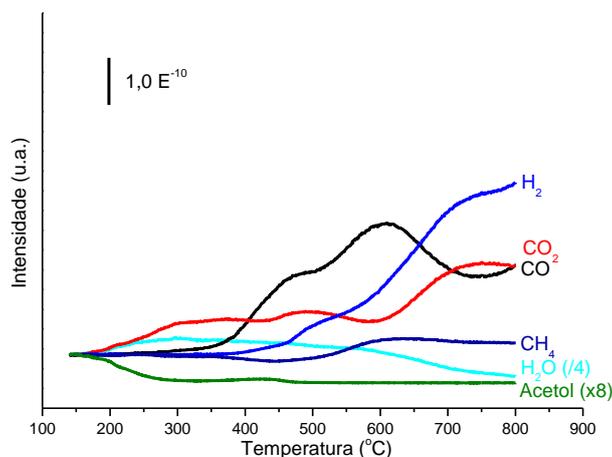


Figura 4.56 – Perfil TPSR de acetol para CeO₂.

A reforma a vapor do acetol ocorreu até temperatura de 610°C, após esta temperatura nota-se a queda de H₂O, CO e CH₄, com um aumento de CO₂ e H₂ indicando que a reação reversa de deslocamento de água ocorreu junto com a reação de reforma a vapor do CH₄.

A Figura 4.57 mostra o perfil TPSR de acetol para La₂O₃. Foi possível verificar, assim como nos outros casos a produção de H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O, não verificando formação de subprodutos acetona e eteno.

O acetol começou a ser consumido em 140°C e em 420°C sua conversão foi total. O início da produção de H₂ deu-se a 300°C com seu máximo em 750°C. Com posterior queda de sinal até o final da reação indicando seu consumo até 800°C.

O CO₂ começou a ser produzido antes do CO, a 200°C, indicando combustão do acetol até temperatura de 270°C, quando o CO começou a ser produzido e o CO₂ a ser consumido. Esta faixa entre 200 e 350°C mostrou queda abrupta de CO₂ com um aumento também abrupto de H₂O e CO. Houve também um ligeiro aumento de H₂, isto indica que ocorreu a reação de reforma a vapor do acetol, onde há produção de CO e H₂ e a reação reversa de deslocamento de água com formação de CO e H₂O.

O CH_4 foi produzido a partir de 400°C até 580°C , quando permaneceu praticamente constante até o final da reação.

A partir de 550°C verificou-se um aumento de CO_2 e H_2 e diminuição de sinal de CO e H_2O indicando que nesta faixa entre 550 e 740°C ocorreu a reação de deslocamento de água.

Verificou-se nos espectros de IV do suporte La_2O_3 (Figura 4.46 – seção 4.2.7) que na região entre 400 e 500°C ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400 - 500°C) a presença de bandas características do CO_2 na fase gasosa.

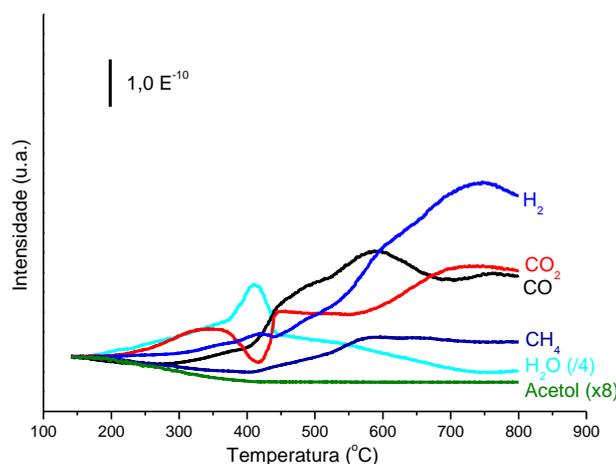


Figura 4.57 – Perfil TPSR de acetol para La_2O_3 .

O perfil TPSR de acetol para MgO pode ser visto na Figura 4.58 com a formação de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O , não verificando formação de subprodutos acetona e eteno.

A conversão total do acetol ocorreu a 550°C e seu consumo iniciou-se a 260°C . Verificou-se uma formação bastante acentuada do CO iniciando-se a 250°C e ao longo de toda a reação. O H_2 começou a ser produzido a 430°C e seu sinal foi considerado pouco intenso, apesar de ter sido produzido ao longo de toda a reação nota-se que pela intensidade de sinal, comparado aos outros suportes, foi o que teve um sinal menos intenso e portanto, o que menos produziu H_2 . A 420°C o CH_4 começou a ser produzido e o CO_2 começou a ser consumido, indicando que, nesta faixa entre 420°C e 650°C , ocorreram as

reações de reforma a vapor do acetol e a reação reversa de deslocamento de água.

Verificou-se nos espectros de IV do suporte MgO (Figura 4.47 – seção 4.2.7) que na região entre 400 e 500°C ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H₂, CO, CO₂ e CH₄. Nota-se, também, nos espectros (400-500°C) a presença de bandas características ao CO₂ em fase gás.

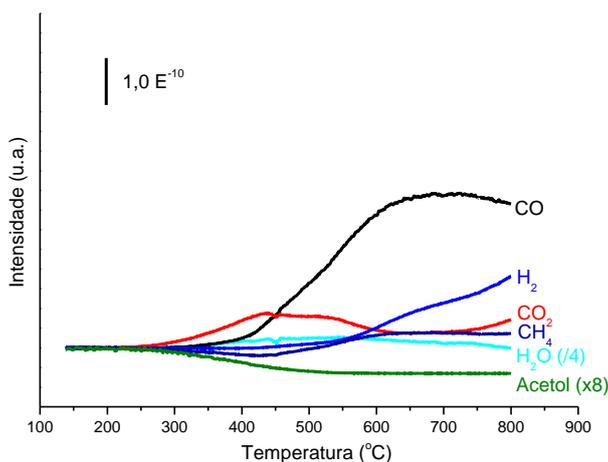


Figura 4.58 – Perfil TPSR de acetol para MgO.

O perfil TPSR de acetol para ZrO₂ pode ser acompanhado na Figura 4.59. Nota-se a formação de H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O, não verificando subprodutos tais como, acetona e eteno.

Verificou-se que a partir de 140°C o acetol começa a ser consumido e sua conversão total se dá a partir de 450°C. O H₂ tem sua produção iniciada em 430°C crescente até o final da reação. A produção CO tem início em 290°C com aumento progressivo até a temperatura de 675°C com posterior consumo, enquanto que o CO₂ começou a ser produzido em 200°C e teve seu máximo de produção em 525°C com um pequeno consumo até 660°C com produção de 660°C até o final da reação. Ocorreu também produção de CH₄, iniciada em 370°C com seu máximo de produção em 600°C e consumo até o final da reação. A reforma a vapor do acetol iniciou-se a temperatura de aproximadamente 300°C com a formação dos produtos CO, CO₂ e CH₄. Na faixa entre 525 a 660°C nota-se um consumo CO₂ que pode ser explicada pela reação reversa de deslocamento de água, que pode estar ocorrendo junto com

a reação de reforma a vapor do acetol. A reação de reforma a vapor do CH_4 só ocorre a partir de 600°C onde nota-se uma queda do sinal do CH_4 indicando possível consumo de CH_4).

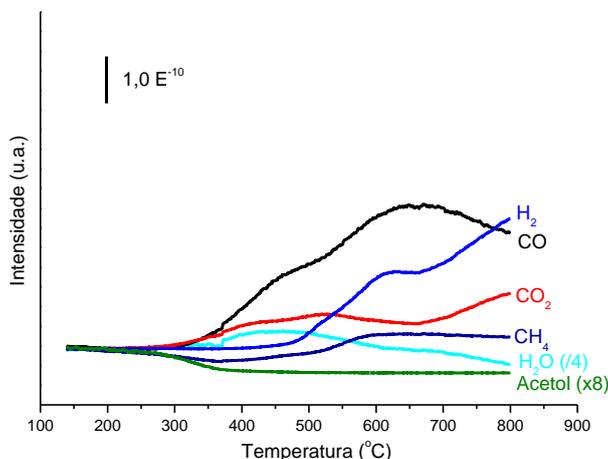


Figura 4.59 – Perfil TPSR de acetol para ZrO_2 .

Verificou-se nos espectros de IV do suporte ZrO_2 (Figura 4.48 – seção 4.2.7) que na região entre 400 e 500°C ocorreu a decomposição do acetol via carbonato com formação de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Nota-se, também, nos espectros (400 - 500°C) a presença de bandas características do CO_2 na fase gasosa.

Quando compara-se o perfil de TPSR de acetol para os catalisadores a base de Ni e seu suportes, nota-se que a presença do Ni promove atividade a temperaturas mais baixas. Os suportes apresentaram baixa conversão de CH_4 , inibindo a reforma a vapor do CH_4 , enquanto que a presença do Ni ajuda a promover esta reação.

A Tabela 4.7 mostra um resumo das temperaturas de conversão do acetol, assim como a temperatura em que se inicia a produção de H_2 , e também a temperatura em que o máximo de H_2 é produzido para os catalisadores a base de Ni e seus suportes e inclusive para a reação em fase homogênea (ausência de catalisador).

Verifica-se, de uma forma geral, um aumento das temperaturas quando utiliza-se os suportes nas reações, indicando uma maior atividade para os

catalisadores. A presença do Ni ajuda a converter totalmente o acetol a temperaturas inferiores, assim como o início da produção de H₂ é estimulada também a temperaturas inferiores. O máximo de produção de H₂ também passa a ser a temperaturas mais baixas quando utiliza-se catalisadores a base de Ni.

Em termos qualitativos, os catalisadores que apresentaram maior produção de H₂ foram o Ni/CeO₂, Ni/MgO e Ni/ZrO₂, seguidos de Ni/Al₂O₃ e por fim, Ni/La₂O₃. De acordo com a literatura, catalisadores mais básicos apresentam melhores rendimentos de H₂ e evitam a desativação do catalisador. Esperava-se que os catalisadores mais básicos produzissem maiores quantidades de H₂, e foi justamente o que ocorreu, exceto no caso do catalisador Ni/La₂O₃, considerado o catalisador com menor produção de H₂. A ausência de calcinação do suporte La₂O₃ na sua fase inicial de preparo pode ter afetado as propriedades deste catalisador onde foi verificado a presença de La(OH)₃ e La₂O₂CO₃ e não de La₂O₃ de acordo com os resultados de DRX (Figura 4.3).

Tabela 4.7: Temperaturas de conversão do acetol, temperaturas início de produção de H₂ e temperaturas em que ocorre o máximo de produção de H₂ para os catalisadores a base de Ni estudados e seus respectivos suportes e para a reação em fase homogênea (ausência de catalisador).

	Ni/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ni/MgO	MgO	Ni/ZrO ₂	ZrO ₂	Sem Catalisador
Temperatura de início de produção de H ₂ (°C)	360	430	350	340	330	300	400	430	395	430	400
Temperatura de maior produção de H ₂ (°C)	670	800	730	800	680	750	650	800	670	800	800
Temperatura de conversão total de acetol (°C)	360	430	470	510	400	420	520	550	400	450	550

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

Foram preparados catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 pelo método de impregnação seca. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (TPR), área específica (B.E.T.), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do UV-vis (DRS) e desidrogenação do ciclo-hexano.

Foi estudado o mecanismo da reação de reforma oxidativa do acetol (molécula representativa do bió-oleo) para a produção de hidrogênio em catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

Através de estudos de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol verificou-se que o etanol se adsorve dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com formação de alcóxido (espécies etóxi). Assim como os estudos de DRIFTS da oxidação parcial do 1-propanol que mostrou, da mesma forma como o etanol, que o 1-propanol também se adsorve dissociativamente, através da quebra da ligação O-H, com a formação de alcóxido, porém, devido ao número de carbonos, com a formação da espécie propóxi.

Foi possível verificar que a reação de oxidação parcial do etanol engloba uma primeira etapa de adsorção dissociativa do etanol na superfície do catalisador e formação de uma espécie etóxi. Esta espécie etóxi sofre desidrogenações sucessivas produzindo acetaldeído e a espécie acetil. As espécies desidrogenadas são oxidadas gerando as espécies acetato que são posteriormente oxidadas a carbonato. As espécies desidrogenadas e as espécies acetato podem sofrer decomposição a CO , CH_4 e H_2 , enquanto que, a decomposição das espécies carbonato leva a formação de CO_2 .

Os resultados de DRIFTS para a reação de oxidação parcial do etanol dos diferentes catalisadores permitem estabelecer um mecanismo geral da reação de oxidação parcial do etanol nos catalisadores de Ni suportados.

Foi possível mostrar que a razão das intensidades das bandas 1570-1580 cm^{-1} e 1050-1060 cm^{-1} é muito maior sob a mistura propanol/ O_2 do que na reação etanol/ O_2 . Este resultado sugere que a oxidação parcial do propanol pode ocorrer mais facilmente do que a reação em presença de etanol.

Independentemente do álcool utilizado na reação de oxidação parcial, as espécies alcóxi (metóxi, etóxi ou propóxi e assim por diante) apresentam bandas de adsorção entre 2800 e 3000 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ e bandas entre 1150 e 1000 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional $\nu(\text{C-O})$ das espécies alcóxi.

No caso da acetona, verificou-se que a sua adsorção poderia ocorrer de duas formas: uma delas através da quebra da ligação C-C gerando espécies acetil e outra adsorvendo através da carbonila.

A análise dos resultados de DRIFTS da reação de oxidação parcial da acetona permitiu tirar algumas conclusões. Poderíamos classificar estes resultados em dois grupos de catalisadores. O primeiro grupo seria constituído pelo Ni/ CeO_2 e Ni/ La_2O_3 , nos quais a reação de oxidação parcial ocorreu a temperaturas baixas, não sendo mais observados intermediários adsorvidos na superfície a temperaturas de reação acima de 400°C. O segundo grupo seria representado pelos catalisadores Ni/ Al_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 , que foram menos ativos, sendo observada a presença de intermediários adsorvidos na superfície.

Na reforma oxidativa do acetol, que sua adsorção ocorre através de sua decomposição em temperatura ambiente, com formação das espécies acetil e carboxilato (formiato). Em seguida, as espécies acetil reagem formando espécies carboxilato e essas espécies formadas sofrem decomposição gerando CO_2 em alta temperatura via espécies carbonato.

A comparação dos estudos de DRIFTS da reforma oxidativa de acetol em proporções estequiométricas com a reforma oxidativa de acetol com excesso de O_2 com a reforma a vapor do acetol mostrou que a adição de O_2 facilita a oxidação das espécies intermediárias.

Ao adsorver na superfície do catalisador, o acetol provavelmente se decompõe para produzir espécies acetil e carboxilato. Para que isso ocorra é necessário que haja a quebra de uma ligação C-C. Além disto, a molécula de acetol deve se adsorver e reagir imediatamente. Desta forma, não é possível determinar, a partir dos resultados obtidos de DRIFTS, o modo de adsorção da molécula de acetol, ou seja, através da carbonila ou da hidroxila.

As espécies acetil são oxidadas gerando as espécies carboxilato que são posteriormente oxidadas a carbonato. As espécies carboxilato podem sofrer decomposição a CO , CH_4 e H_2 , ou então se oxidar para formar as espécies carbonato. As espécies carbonato podem ainda se decompor e formar CO_2 .

A comparação dos espectros obtidos na reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os catalisadores Ni/Al_2O_3 , Ni/CeO_2 , Ni/La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ZrO_2 mostra que todos os espectros a temperatura ambiente apresentam bandas de espécie acetil e bandas das espécies carboxilato. A intensidade das bandas da espécie acetil quando comparada com a intensidade da banda da espécie carboxilato sugere que, quanto maior a intensidade da bandas das espécies carboxilato, mais facilmente as espécies acetil se oxidam. Esses perfis podem ser visualizados para os catalisadores Ni/CeO_2 , Ni/La_2O_3 e Ni/MgO , e o contrário (menor oxidação das espécies acetil e, portanto, maior intensidade das bandas da espécie acetil em relação às espécies carboxilato) para os catalisadores Ni/Al_2O_3 e Ni/ZrO_2 .

A comparação da reação de reforma oxidativa do acetol com proporções estequiométricas com a reação utilizando excesso de O_2 , mostra que, para todos os catalisadores, a intensidade da banda da espécie acetil é menor em

relação a intensidade das bandas das espécies carboxilato para o caso da reação de reforma oxidativa com excesso de O_2 , indicando que há uma maior oxidação nesta reação do que na reação de reforma oxidativa com razões estequiométricas.

O mesmo raciocínio pode ser utilizado quando comparou-se a reação de reforma oxidativa do acetol com a reforma a vapor do acetol, verificou-se que a intensidade da banda da espécie acetil é menor em relação a intensidade das bandas das espécies carboxilato para o caso da reação de reforma a vapor do acetol, indicando que há uma menor oxidação nesta reação do que na reação de reforma oxidativa.

Utilizando os suportes para a reação de reforma oxidativa do acetol verificamos que os mesmos apresentam bastante atividade. Ao comparar a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os suportes com a reação de reforma oxidativa do acetol utilizando os catalisadores a base de Ni verificou-se que os catalisadores a base de Ni promovem a oxidação do acetol a carbonato mais facilmente, enquanto que, os suportes, a $500^\circ C$, ainda há presença de bandas da espécie carboxilato.

Além disso, foram feitas reações superficiais a temperatura programada (TPSR) utilizando catalisadores e seus respectivos suportes. Verificou-se, que tanto os catalisadores, quanto os suportes, produzem H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Porém, no caso dos catalisadores, a adição de Ni promoveu a reação de reforma a vapor do acetol, assim como a reação de deslocamento de água. Utilizando catalisadores de Ni, verificou-se que a formação de H_2 e a total conversão do acetol ocorreram a temperaturas inferiores quando comparadas às reações com os seus respectivos suportes.

Quando comparou-se o perfil de TPSR de acetol para os catalisadores a base de Ni e seu suportes, nota-se que a presença do Ni promove atividade a temperaturas mais baixas.

Os suportes apresentaram baixa conversão de CH_4 , enquanto que a presença do Ni ajuda a promover esta reação.

As reações que ocorrem durante todo o processo de reforma oxidativa do acetol são bastante complexas, porém, as reações mostraram que, a temperaturas intermediárias, a decomposição do acetol foi promovida produzindo CH_4 , CO , CO_2 e H_2 , enquanto que a temperaturas elevadas as reações de reforma dominaram, com a formação principal de H_2 , CO e CO_2 em escalas maiores.

Os catalisadores com suportes mais básicos (Ni/ZrO_2 e Ni/MgO) apresentaram, qualitativamente, resultados melhores para produção de H_2 do que os catalisadores redox (Ni/ZrO_2) e ácidos ($\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$). Os catalisadores básicos ajudam a minimizar a desativação do catalisador.

5.2 - Sugestões

Pode-se sugerir, como continuação deste trabalho e, também, para ajudar a elucidar algumas questões que ainda possam deixar algumas dúvidas:

- Realizar os testes catalíticos;
- Realizar os testes de estabilidade dos catalisadores;
- Realizar estudos de adsorção de CO_2 e piridina no infravermelho;
- Realizar um estudo do efeito do metal;
- Realizar análise de TPD (dessorção a temperatura programada) de CO_2 .

REFERÊNCIAS

AMBIENTE BRASIL. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/pirolise.html>>. Acesso em: Novembro, 2009.

BARBARO, P.; BIANCHINI, C. *Catalysis for Sustainable Energy Production*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Production of Hydrogen from Biomass via Steam Reforming of Bio-oil. In: Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey. 2005. p.1-10.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Applied Catalysis A-General*, v. 308, p. 182-193, 2006.

BASAGIANNIS, A. C.; VERYKIOS, X. E. Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 15, p. 3343-3355, 2007A.

BASAGIANNIS, A.C.; VERYKIOS, X.E. Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, v. 127, n. 1-4, p. 256-264, 2007B.

BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCIA, L. ARAUZO, J. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 79, n. 1-2, p. 112-120, 2007.

BINET, C.; DATURI M.; LAVALLEY, J.C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catalysis Today*, v. 50, p. 207-225, 1999.

BIOMASS. Disponível em: http://blogs.princeton.edu/chm333/f2006/biomass/bio_oil/. Acesso em: Janeiro, 2010.

BOWKER, M.; HOLROYD, R.P.; SHARPE, R.G.; CORNEILLE, J.S.; FRANCIS, S.M.; GOODMAN, D.W. Molecular beam studies of ethanol oxidation on Pd(110). *Surface Science*, v. 370, p. 113-124, 1997.

BRAMMER, J.G.; LAUER, M.; BRIDGWATER, A.V. Opportunities for biomass-derived "bio-oil" in European heat and power markets. *Energy Policy*, v. 34, n. 17, p. 2871-2880, 2006.

CHIESA, M.; PAGANINI, M.C.; GIAMELLO, E.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Bonding of NO on Ni_xMg_{1-x}O powders: an EPR and computational study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 204–205, p. 779–786, 2003.

CZERNIK, S.; EVANS, R.; FRENCH, R.J. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today*, v. 129, n. 3-4, p. 265-268, 2007.

CZERNIK, S.; FRENCH, R.J. Production of hydrogen from plastics by pyrolysis and catalytic steam reform. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 2, p. 754-758, 2006.

DANTAS, S.C. *Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO₂ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano*. (2007). 93 f. (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

DAVIDIAN, T.; GUILHAUME, N.; DANIEL, C.; MIRODATOS, C. Continuous hydrogen production by sequential catalytic cracking of acetic acid - Part I.

Investigation of reaction conditions and application to two parallel reactors operated cyclically. *Applied Catalysis A-General*, v. 335, n. 1, p. 64-73, 2008.

DAVIDIAN, T.; GUILHAUME, N.; IOJOIU, E.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 73, n. 1-2, p. 116-127, 2007.

DJAIDJA, A.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; BARAMA, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on Ni/MgAl and Ni/MgO catalysts. *Catalysis Today*, v. 113, p. 194-200, 2006.

DYNAMOTIVE. Fast Pyrolysis of Bagasse to Produce BioOil Fuel for Power Generation. In: CORPORATION, P. B. D. E.-S. (Ed.). *At the 2001-Sugar Conference*. Vancouver, BC, Canada. 2001.

FAAIJ, A.P.C. Bio-energy in Europe: changing technology choices. *Energy Policy*, v. 34, p. 322-342, 2006.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications. *Chemical Communications*, n. 9, p. 851-852, 2001.

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

GALLEGO, G.S.; MONDRAGÓN, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUËT, J.M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. CO₂ reforming of CH₄ over La-Ni based perovskite precursors. *Applied Catalysis A-General*, v. 311, p. 164-171, 2006.

GARCIA, L.; FRENCH, R.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A-General*, v. 201, n. 2, p. 225-239, 2000.

GURSAHANI, K.I.; ALCALÁ, R.; CORTRIGHT, R.D.; DUMESIC, J.A. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 369-392, 2001.

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, p. 2098-2106, 2005.

HERACLEOUS, E.; LEE, A.F.; WILSON, K.; LEMONIDOU, A.A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis*, v. 231, p. 159-171, 2005.

HU, X.; LU, G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 261, p. 43-48, 2007.

HU, X.; LU, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 376-385, 2009.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMANN, J.P.; KIENNEMANN, A.; BARTEAU, M.A. Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-Supported Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 155, p. 219-237, 1995.

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

IOJOIU, E.E.; DOMINE, M.E.; DAVIDIAN, T.; GUILHAUME, N.; MIRODATOS, C. Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia. *Applied Catalysis A-General*, v. 323, p. 147-161, 2007.

IRUSTA, S.; CORNAGLIA, L.M.; LOMBARDO, E.A. Hydrogen production using Ni-Rh on La₂O₃ as potential low-temperature catalysts for membrane reactors. *Journal of Catalysis*, v. 210, p. 7-16, 2002.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. *Biorefineries - Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*. December 2005. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

LI, C.; CHEN, Y. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*, v. 256, p. 457-465, 1995.

LI, C.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; ONISHI, T. Spectroscopy identification of adsorbed species derived from adsorption and decomposition of formic acid, methanol and formaldehyde on cerium oxide. *Journal of Catalysis*, v. 125, p. 445-455, 1990.

LIMA, S.M.; DA CRUZ, I.O.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 356-368, 2008.

LIMA, S.M.; SILVA, A.M.; COSTA, L.O.O.; GRAHAM, U.M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, Available online 4 November 2009.

LIU, Q.; DONG, X.; MO, X.; LIN, W. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 17, p. 268-272, 2008.

LIU, Z.M.; VANNICE, M.A. The surface chemistry of acetone on a Pt foil. *Surface Science*, v. 316, p. 337-348, 1994.

LUHUI, W.; SHAOXING, Z.; YUAN, L. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths*, v. 26, p. 66-70, 2008.

MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 10-15, 2005.

MAVRIKAKIS, M.; BARTEAU, M.A. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 131, p. 135-147, 1998.

MEDRANO, J.A.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in fluidized bed reactor with modified Ni/Al catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, p. 214-225, 2009.

MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L.A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JÚNIOR, L.E. Pirólise Rápida em Leito Fluidizado: Uma Opção para transformar Biomassa em Energia Limpa. *Revista Analytica*, v. 4, p. 32-36, 2003.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/3_-_Resenha_Energetica_2008/Resenha_energetica_-_2008-V4_-_25-05-09.pdf>. Acesso em: Dezembro, 2009.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T.N. Recent directions of world hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 3, p. 219-231, 1999.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T.N. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, p. 141–179, 2002.

MURADOV, N.Z.; VEZIROGLU, T.N. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6804-6839, 2008.

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

PANTU, P.; GAVALAS, G. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253-260, 2002.

PERALTA, M.A.; ULLA, M.A.; QUERINI, C.A. SO₂ influence on the K/La₂O₃ soot combustion catalyst deactivation. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 461-466, 2008.

RAMOS, M.C.; NAVASCUES, A.I.; GARCIA, L.; BILBAO, R. Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 8, p. 2399-2406, 2007.

RIOCHE, C.; KULKARNI, S.; MEUNIER, F.C.; BREEN, J.P.; BURCH, R. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B - Environmental*, v. 61, n. 1-2, p. 130-139, 2005.

RIOUX, R.M.; VANNICE, M.A. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 362-376, 2003.

ROH, H.; JUN, K.; DONG, W.; CHANG, J.; PARK, S.; JOE, Y. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, v. 181, p. 137-142, 2002.

SANTOS, D.C.R.M.; LISBOA, J.S.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B. Characterization of steam-reforming catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 203-209, 2004.

SCHOONHEYDT, R. A.; VAESEN, I.; LEEMAN, H. Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy of the Reduction of Ni²⁺ with H₂ in Zeolites X and Y, Exchanged with La³⁺ and NH₄⁺. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, n. 4, p. 1515-1521, 1989.

SHEKHAR, R.; BARTEAU, M.A.; PLANK, R.V.; VOHS, J.M. Adsorption and reaction of aldehydes on Pd surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 7939-7951, 1997.

SHENG, P.Y.; YEE, A.; BOWMAKER, G.A.; IDRIS, H. H₂ Production from Ethanol over Rh-Pt/CeO₂ Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon-Carbon Bond. *Journal of Catalysis*, v. 208, p. 393-403, 2002.

SILVA, A.M.; COSTA, L.O.O.; BARANDAS, A.P.M.G.; BORGES, L.E.P.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 755–761, 2008A.

SILVA, A.M.; FARIAS, A.M.D.; COSTA, L.O.O.; BARANDAS, A.P.M.G.; MATTOS, L.V.; FRAGA, M.A.; NORONHA, F.B. Partial oxidation and water-gas shift reaction in an integrated system for hydrogen production from ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 179-186, 2008B.

SILVA, W.J.; MELO, D.M.A.; SOARES, S.F.C.X.; PIMENTEL, P.M.; NASCIMENTO, R.M.; MARTINELLI, A.E.; RABELO, A.A. Síntese de Manganita de Lantânio com Substituição Parcial do La por Sr pelo Método Citrato. *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 65-71, 2007.

SONG, Y.; HE, D.; XU, B. Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas. *Applied Catalysis A: General*, v. 337, p. 19-28, 2008.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; INAZU, K.; BABA, T.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 243, n. 2, p. 263-269, 2006A.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂. *Chemical Engineering Journal*, v. 120, n. 1-2, p. 133-137, 2006B.

TAKANABE, K.; AIKA, K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Sustainable hydrogen from bio-oil - Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *Journal of Catalysis*, v. 227, n. 1, p. 101-108, 2004.

TOMISHIGE, K.; KIMURA, T.; NISHIKAWA, J.; MIYAZAWA, T.; KUNIMORI, K. Promoting effect of the interaction between Ni and CeO₂ on steam gasification of biomass. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1074–1079, 2007.

VANNICE, M.A.; ERLEY, W.; IBACH, H. A RAIRS and HREELS study of acetone on Pt(111). *Surface Science*, v. 254, p. 1-11, 1991.

WANG, D.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils. *Energy & Fuels*, v. 12, n. 1, p. 19-24, 1998.

WANG, D.; CZERNIK, S.; MONTANÉ, D.; MANN, M.; CHORNET, E. Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 5, p. 1507-1518, 1997.

XUAN, J.; LEUNG, M.K.H.; LEUNG, D.Y.C.; NI, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 1301-1313, 2009.

YEE, A.; MORRISON, S.J.; IDRIS, H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 279-295, 1999.

YEE, A.; MORRISON, S.J.; IDRIS H. A Study of Ethanol Reactions over Pt/CeO₂ by Temperature-Programmed Desorption and in Situ FT-IR Spectroscopy: Evidence of Benzene Formation. *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 30–45, 2000A.

YEE, A.; MORRISON, S.J.; IDRIS H. The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts Evidence of carbon–carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂. *Catalysis Today*, v. 63, p. 327-335, 2000B.

ZAKI, M.I.; HASAN, M.A.; AL-SAGHEER, F.A.; PASUPULETY, L. Surface Chemistry of Acetone on Metal Oxides: IR Observation of Acetone Adsorption and Consequent Surface Reactions on Silica-Alumina versus Silica and Alumina. *Langmuir*, v. 16, p. 430-436, 2000.

ZANJANCHI, M.A.; EBRAHIMIAN, A. A complementary spectroscopic study on the nickel-containing zeolite Y modified by solid-state dealumination. *Materials Chemistry and Physics*, v. 110, p. 228-233, 2008.

ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 13, p. 2367-2373, 2007.

Tabela A1.1 - Massas dos compostos por ordem de intensidade (teórico) e Massas dos compostos (experimental).

Composto	Massas dos compostos por ordem de intensidade (teórico)	Massas dos compostos (experimental)
Eteno	28, 27, 26, 25, 14, 24, 13, 29 e 12	28 e 27
Etano	28, 27, 30, 26, 29, 15, 25, 14 e 31	28 e 27
Etanol	31, 45, 27, 29, 46, 26, 43, 28, 30, 18, 42, 19, 32 e 47	31
Acetona	43, 58, 15, 27, 42, 26, 29, 39, 44, 38, 37, 41 e 59	43
Metano	16, 15, 14, 13, 12 e 17	15
CO	28, 12, 29, 16, 14 e 30	28
CO₂	44, 28, 16, 12, 45, 22, 46, 13 e 29	44
Hidrogênio	2	2
Água	18, 17, 16, 20 e 19	18
Oxigênio	32, 16, 34 e 33	32
Acetol	74, 43, 58 e 15	74

Tabela A2.1 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol utilizando Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂.

Temperaturas	Frequências vibracionais	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂
30°C	v(C-O)	1075, 1101	1048, 1081	1049, 1090	1048, 1113	1051, 1150
	EMA*	1282	1248	1246	1246	1253
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1387, 1450	1410, 1441	1410, 1460	1321, 1410	1381, 1417
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	---	---	1448	1450, 1562
	v(CO) acetil	---	---	---	1642	---
	CO em ponte	1920	1920	1929	1930	1932
	CO ₂	---	---	2310, 2360	---	2310, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2890, 2936, 2983	2890, 2972	2890, 2972	2906, 2972	2890, 2972
100°C	v(C-O)	1075, 1101	1048, 1081	1049, 1090	1048	1051, 1150
	EMA*	1282	1248	1246	1246	1253
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1387, 1450	1410, 1441	1410, 1460	1321, 1410	1381, 1417
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	---	---	1538	1450, 1562
	v(CO) acetil	---	---	---	1635	---
	CO em ponte	1920	1920	1929	1930	1932
	CO ₂	---	---	2310, 2360	---	2310, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2890, 2936, 2983	2890, 2972	2890, 2972	2906, 2972	2890, 2972
200°C	v(C-O)	---	1048, 1081	1049, 1090	1048	1051, 1150
	EMA*	---	1248	1246	1246	1253
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1387	1410	1410, 1460	1417	1381, 1417
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1462, 1577	1456, 1551	1476, 1577	1464, 1585	1449, 1562
	v(C=O)	---	1748	---	1744	1743
	CO ₂	---	2310, 2360	2310, 2360	---	2310, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2890, 2936, 2983	2890, 2972	2890, 2972	2906, 2972	2890, 2972
	300°C	v(C-O)	---	1048, 1075	1059, 1090	1066
EMA*		---	1248	1257	---	1253
δ_s e δ_{as} (CH ₃)		1387	1410	1420	1417	1417
ν_s e ν_{as} (OCO)		1462, 1577	1456, 1543	1562	1582	1432, 1536
v(C=O)		1738	1748	1727, 1757	1741	1738
CO ₂		---	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
ν_{as} e ν_s (CH ₃)		2890, 2936, 2983	2890, 2972	2890, 2972	2906, 2972	2890, 2972
400°C		δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1387	---	1420	1417
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1462, 1577	1432, 1543	1337, 1562	1582	1536
	v(C=O)	1738	1748	1727, 1757	1741	1738
	CO ₂	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2983	2972	2890, 2972	2972	2890, 2972

* EMA - etanol molecularmente adsorvido

Continuação da Tabela A2.1 - Freqüências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial do etanol utilizando $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .

Temperaturas	Freqüências vibracionais	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni/CeO_2	$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	Ni/MgO	Ni/ZrO_2
500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	---	1420	1417	1417
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	1432	1337, 1562	1561	1536
	$\nu(\text{C=O})$	1741	1748	1727, 1755	1741	1738
	CO_2	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	---	---	2890, 2972	2972	2890, 2972

Tabela A2.2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial do propanol utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/MgO e Ni/ ZrO_2 .

Temperaturas	Frequências vibracionais	Ni/ Al_2O_3	Ni/ CeO_2	Ni/ La_2O_3	Ni/MgO	Ni/ ZrO_2
30°C	v(C-O)	1114	1161	1161	1061, 1109	1061, 1150
	PMA*	1282	1233	1227	1227	1233
	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1387, 1465	1404, 1459	1398, 1467	1402, 1471	1383, 1465
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	---	---	---	1575
	v(CO) acetil	---	---	---	1635	---
	CO_2	---	2310, 2360	2310, 2360	---	2310, 2360
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973
100°C	v(C-O)	1114	1161	1161	1061, 1109	1061, 1150
	PMA*	1282	1233	1227	1227	1233
	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1387, 1465	1404, 1459	---	1402, 1471	1383, 1465
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	1549	1343, 1570	---	1575
	v(CO) acetil	---	---	---	1635	---
	CO_2	---	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2890, 2972	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973
200°C	v(C-O)	1114	1048, 1081	1161	1061	1061, 1150
	PMA*	---	1233	1227	---	---
	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1309	1320	1467	1300	1300
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1478, 1572	1425, 1549	1343, 1570	1423, 1573	1431, 1547
	v(C=O)	1733	1755	---	1743	1753
	CO_2	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973
300°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1301	1341	---	1293	1300
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1452, 1570	1432, 1540	1341, 1570	1423, 1573	1431, 1541
	v(C=O)	1738	1743	1755	1743	1732
	CO_2	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	---	2972	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973	2885, 2936, 2973
400°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1301	---	---	1293	1300
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1452, 1570	---	1341, 1552	1423, 1573	1431, 1541
	v(C=O)	1738	1738	1755	1743	1732
	CO_2	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360
500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	---	---	1293	---
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	---	1341, 1552	1423, 1573	---
	v(C=O)	1738	1738	1755	1743	1732
	CO_2	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360	2310, 2360

* PMA - etanol molecularmente adsorvido

Tabela A2.3 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de oxidação parcial da acetona utilizando Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂, Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ZrO₂.

Temperaturas	Frequências vibracionais	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/MgO	Ni/ZrO ₂
30°C	v(C-C)	1224	1224	1224	1224	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1371, 1429	1371, 1429	1371, 1445	1369, 1429	1369, 1429
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1598	---	---	1593	1547
	v(C=O)	1730	1730	1730	1738	1738
	CO ₂	---	---	2332, 2360	---	---
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006
100°C	v(C-C)	1224	1224	1224	1224	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1371, 1429	1371, 1429	1371, 1445	1369, 1429	1369, 1429
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1598	---	1569	1593	1547
	v(C=O)	1730	1730	1730	1738	1738
	CO ₂	---	---	2332, 2360	---	---
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006
200°C	v(C-C)	1224	1224	1224	1224	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1371, 1429	1371, 1429	1371, 1445	1369, 1429	1369, 1429
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1582	1532	1569	1593	1547
	v(C=O)	1730	1730	1730	1738	1738
	CO ₂	---	2332, 2360	2332, 2360	2332, 2360	---
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006
300°C	v(C-C)	1224	1224	1224	1224	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1369, 1429	1371, 1429	1336, 1429	1369, 1429	1369, 1429
	ν_{as} (OCO)	1598	1558	1484, 1578	1593	1592
	v(C=O)	1732	1732	1732	1738	1738
	CO ₂	2332, 2360	2332, 2360	2332, 2360	2332, 2360	2332, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006	3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006
400°C	v(C-C)	---	---	1224	1224	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	1429	---	1336, 1429	1369, 1429	1369, 1429
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1582	Perda de sinal	1484, 1578	1593	1592
	v(C=O)	1732	---	---	1738	1738
	CO ₂	2332, 2360	---	2332, 2360	2332, 2360	2332, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	2922, 2963, 3006	---	3006	2922, 2963, 3006	2922, 2963, 3006
500°C	v(C-C)	---	---	1224	---	1224
	δ_s e δ_{as} (CH ₃)	---	---	1336, 1429	---	1369, 1429
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1582	Perda de sinal	1484, 1578	---	1592
	v(C=O)	1732	---	---	---	1738
	CO ₂	2332, 2360	---	2332, 2360	---	2332, 2360
	ν_{as} e ν_s (CH ₃)	3006	---	3006	---	---

Tabela A2.4 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de reforma oxidativa (com proporções estequiométricas) do acetol utilizando Ni/ Al_2O_3 , Ni/ CeO_2 , Ni/ La_2O_3 , Ni/ MgO e Ni/ ZrO_2 .

Temperaturas	Frequências vibracionais	Ni/ Al_2O_3	Ni/ CeO_2	Ni/ La_2O_3	Ni/ MgO	Ni/ ZrO_2
30°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1346	1362	1375, 1500	1500	1351
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1524	1587	1437, 1550	1417	1582
	ν (CO) acetil	1640	1635	1647	1635	1633
	CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366
100°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1346	1346	1375, 1500	1518	1351
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1416, 1587	1437, 1562	1443, 1588	1422, 1564
	ν (CO) acetil	1640	1635	---	---	1672
	ν (C=O)	---	---	---	---	---
CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366	
200°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1346	1340	1375, 1500	---	1351
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1430, 1552	1437, 1562	1443, 1588	1422, 1564
	ν (C=O)	1732	---	1724, 1774	---	---
	CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366
300°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1345	1346	1375, 1500	1301	---
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1575	1460, 1582	1445, 1550	1421, 1585	1437, 1550
	ν (C=O)	1725	---	1724, 1774	1773	1720
	CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366
400°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	1346	1375, 1500	1333	---
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	1460, 1582	1445	1421, 1585	---
	ν (C=O)	1725	---	1724, 1774	1773	1720
	CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366
500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	1346	1375, 1500	1333	---
	ν_s e ν_{as} (OCO)	---	1460, 1582	1445	1421, 1585	---
	ν (C=O)	1725	---	1724, 1774	1773	1720
	CO_2	---	2310, 2366	---	2310, 2366	2333, 2366

Tabela A2.5 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de reforma oxidativa (com excesso de O_2) do acetol utilizando $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .

Temperaturas	Frequências vibracionais	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni/CeO_2	$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	Ni/MgO	Ni/ZrO_2
30°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1409	1375	1364, 1439	1340, 1415	1380
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1482, 1578	1490	1597	1472	1478
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1653	1645	1625	1669	1634
	CO_2	---	---	2324, 2364	---	2324, 2364
100°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1334, 1427	1346,1432	1443	1340, 1415	1380
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1466, 1576	1570	1597	1465	1478
	$\nu(\text{CO})$ acetil	---	---	1625	1649	1634
	$\nu(\text{C=O})$	1712	---	---	1720	---
CO_2	---	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	
200°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1334, 1427	1346,1432	1443	1340	1380
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1466, 1576	1570	1597	1465	1478
	$\nu(\text{C=O})$	1712	---	---	1649	---
	CO_2	---	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
300°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1334, 1427	1346,1432	1443	1340	1352, 1427
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1570	1588	1460	1588
	$\nu(\text{C=O})$	1712	---	---	1649	---
	CO_2	---	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
400°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1334, 1427	1346,1432	1443	1340	1352, 1427
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1570	1588	1460	1588
	$\nu(\text{C=O})$	1712	---	---	1649	1732
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1334, 1427	1346,1432	1443	1340	1352, 1427
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1570	1588	1460	1588
	$\nu(\text{C=O})$	1712	---	---	1649	1732
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364

Tabela A2.6 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de reforma oxidativa (com ausência de O_2) do acetol utilizando $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/ZrO_2 .

Temperaturas	Frequências vibracionais	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni/CeO_2	$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	Ni/MgO	Ni/ZrO_2
30°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1387	1346, 1432	1443	1305, 1420	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1501	1588	1539	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1645	1685	1655	1669	1674
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	---
100°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1386, 1416	1346, 1432	1443	1305, 1420	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1455, 1582	1588	1588	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1674	1685	---	1669	1674
	$\nu(\text{C=O})$	1720	---	---	---	---
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	---
200°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1386, 1416	1346, 1432	1443	1305, 1420	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1455, 1582	1588	1588	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1674	1685	---	1669	1674
	$\nu(\text{C=O})$	1720	---	---	1720	---
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
300°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1386, 1416	1346, 1432	1305, 1443	1340	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1455, 1582	1588	1588	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1674	---	---	1640	1674
	$\nu(\text{C=O})$	1720	---	---	1720	---
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
400°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1386, 1416	1346, 1432	1305, 1443	1340	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1455, 1582	1588	1588	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1674	---	---	1640	1674
	$\nu(\text{C=O})$	1720	---	---	1720	---
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1386, 1416	1346, 1432	1305, 1443	1340	1346, 1432
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1455, 1582	1588	1588	1472	1565
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1674	---	---	1640	1674
	$\nu(\text{C=O})$	1720	---	---	1720	---
	CO_2	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364	2324, 2364
	ν_{as} e $\nu_s(\text{CH}_3)$	2873, 2936, 2988	---	---	---	---

Tabela A2.7 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) de todas as espécies adsorvidas durante as análises de DRIFTS da reação de reforma oxidativa (com proporções estequiométricas) do acetol utilizando Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

Temperaturas	Frequências vibracionais	Al_2O_3	CeO_2	La_2O_3	MgO	ZrO_2
30°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1391	1345	---	1403	1374
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1514	1486	1422, 1565	1465	1544
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1641	1641	1640	1677	1640
	$\nu(\text{C=O})$	---	1711	1722	---	---
	CO_2	2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366
100°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1331	1345	1306	1403	1374
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1460, 1582	1486, 1548	1435	1465	1544
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1668	1641	1610	1650	1680
	$\nu(\text{C=O})$	---	1711	1722	---	---
	CO_2	2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366
200°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1331, 1378	1363	1306	1403	1374
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1459, 1587	1507, 1548	1435	1465	1544
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1668	---	1610	1622	---
	$\nu(\text{C=O})$	1720	1705	1722	---	1714
	CO_2	2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366
300°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	1331, 1378	1359	1338	1396	1345
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1459, 1576	1488, 1543	1447	1457, 1593	1447, 1544
	$\nu(\text{CO})$ acetil	1680	---	1600	---	---
	$\nu(\text{C=O})$	1720	1705	---	---	1714
	CO_2	2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366
400°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	1359	1338	1293, 1346	1345
	ν_s e ν_{as} (OCO)	1459, 1576	1488, 1543	1447	1457, 1559	1447, 1544
	$\nu(\text{C=O})$	---	1705	---	1743	1714
	CO_2	2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366
	500°C	δ_s e δ_{as} (CH_3)	---	1359	1338	1293, 1346
ν_s e ν_{as} (OCO)		1459, 1576	1488, 1543	1474	1457, 1559	1524
$\nu(\text{C=O})$		---	1705	1737	1743	1714
CO_2		2310, 2360	2310, 2366	2310, 2366	2310, 2366	2333, 2366