

Maíra Oliveira Palm

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOLITOS  
CATALÍTICOS PARA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR E  
OXIDAÇÃO PARCIAL DE ETANOL**

Dissertação submetida ao Programa  
de Pós-Graduação da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a  
obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia e Ciências Mecânicas  
Orientador: Prof. Rafael de Camargo  
Catapan, Dr. Eng.  
Coorientador: Prof. Diego Alexandre  
Duarte, Dr. Fis.

Joinville

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Palm, Maira Oliveira

Produção e caracterização de monolitos catalíticos para reação de reforma a vapor e oxidação parcial de etanol. / Maira Oliveira Palm ; orientador, Rafael de Camargo Catapan, coorientador, Diego Alexandre Duarte, 2018.

101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2018.

Inclui referências.

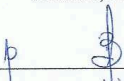
1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Reatores de baixo tempo de residência. 3. Niquel-alumina. 4. Reforma de etanol. 5. Hidrogênio. I. Catapan, Rafael de Camargo. II. Duarte, Diego Alexandre. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Maíra Oliveira Palm

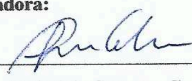
**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MONOLITOS  
CATALÍTICOS PARA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR E  
OXIDAÇÃO PARCIAL DE ETANOL**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 24 de maio de 2018.

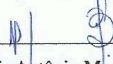
  
\_\_\_\_\_  
Breno Salgado Barra - Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Rafael de Camargo Catapan - Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Diego Alexandre Duarte - Coorientador

  
\_\_\_\_\_  
Rafael Gallina Delatorre - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior - UFSC  
(participação por videoconferência)

  
\_\_\_\_\_  
André Lourenço Nogueira - UNIVILLE

**Prof. Breno Salgado Barra Dr. Eng.**  
Coordenador Pós-ECM  
Sisape nº 1919404  
Portaria 1966/2016/GR  
UFSC - Joinville

Este trabalho é dedicado ao Rodrigo  
e à minha família.



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Edelberto e Marli pelo incentivo durante toda a minha trajetória. Aos meus irmãos Marliene e Júnior por torcerem pelo meu sucesso e pela importante presença na minha vida. À Bella que já me proporciona grande felicidade.

Ao Rodrigo por ser meu maior incentivador, acreditando e apoiando sempre nas minhas decisões.

A todos do Grupo de Pesquisa LAC, amigos que o mestrado me proporcionou. Ao Cezar pela parceria e disposição sempre em ajudar. Ao Guilherme, pelos conhecimentos de engenheiro mecânico entre tantos químicos e pela ajuda nos desenhos técnicos. Ao Jean, pela troca de conhecimento. Ao Gabriel, pela paciência em me ajudar no LaTeX. Ao Thiago, por toda a experiência e conhecimento que nos transmite. Ao Gustavo, pela irmandade desde 2010. Ao Leonardo, por sua grande contribuição e parceria. E em especial ao Mauro, sua ajuda e conhecimento foram fundamentais para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

Ao meu orientador Rafael Catapan, pela orientação, suporte e dedicação ao LAC. Ao meu coorientador Diego, por sua grande contribuição e ensinamentos que me transmitiu.

À professora Derce, por toda ajuda e incentivo antes mesmo de começar o mestrado. À técnica Vanessa pela disposição e auxílio no Laboratório de Química. À Elisângela Guzi de Moraes, do laboratório VITROCER - UFSC, por ter fornecido amostras de alumina em pó.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UDESC pelas análises em MEV e ao Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies da UDESC pelas análises em XPS.

Ao suporte financeiro da BMW do Brasil através do Projeto 2016/0110.

A todos os colegas, amigos e familiares e todos aqueles que, embora não nomeados, fizeram parte desse momento tão importante da minha vida.

A todos, meus sinceros agradecimentos,  
Maíra Oliveira Palm.

*"Estou entre aqueles que acham que a ciência tem uma grande beleza"*

Marie Curie

## RESUMO

Hidrogênio ( $H_2$ ) é uma fonte de energia ambientalmente promissora, por ter água como efluente único em sua utilização. Porém, devido ao seu difícil manuseio, transporte e armazenamento, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas para produção deste combustível próxima ao seu uso. Para produção embarcada de  $H_2$  é necessário um reator catalítico que proporcione condições para a reação ocorrer em baixo tempo de residência, com inúmeros ciclos térmicos e de arranques e paradas. O objetivo desse trabalho é produzir e caracterizar monolitos catalíticos para as reações de reforma a vapor e oxidação parcial de etanol em reatores de baixo tempo de residência. Para isso, espumas cerâmicas comerciais de alumina ( $Al_2O_3$ ) foram revestidas com partículas de alumina de  $2 \mu m$ , formando um revestimento em toda a superfície. Após o revestimento, foram impregnadas com níquel (Ni). Os monolitos produzidos foram caracterizados em microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A atividade catalítica dos monolitos produzidos foi testada em reações de reforma a vapor (SR) e oxidação parcial de etanol (POX). Observou-se que as espumas com revestimento apresentaram menor teor do metal aderido sobre o suporte, porém, mais homogêneo. Foi observada a influência do teor mássico da pasta usada para revestimento na espessura. Pastas com 3 imersões na pasta de 30% em massa de  $Al_2O_3$  apresentaram resultados semelhantes com espuma que foi imersa 1 vez na pasta de 40 %, o torna o processo de produção mais rápido. Por MEV observou-se que o processo de impregnação da fase ativa foi satisfatório. As partículas de Ni estavam aderidas em toda a superfície, apresentando boa dispersão em toda a camada de revestimento. Com análises em XPS foi possível observar que as partículas de Ni impregnadas no monolito apresentavam espécies não-oxidadas, essenciais para atividades catalíticas, e que a impregnação de Ni alterou a superfície da espuma, tornando-a cataliticamente ativa. A temperatura de ignição do monolito de Ni/ $Al_2O_3$  é de aproximadamente  $392 \pm 8 \text{ }^\circ C$ , para ambas as reações POX e

SR. A camada de recobrimento apresentou influencia na atividade catalítica, tanto na conversão quanto na seletividade para ambas as reações. A maior conversão foi obtida nos testes de POX com recobrimento. A maior seletividade para H<sub>2</sub> foi observada na reação de SR, quando utilizado monolito com recobrimento.

**Palavras-chave:** Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reatores de baixo tempo de residência. Reforma de etanol. Hidrogênio.

## ABSTRACT

Hydrogen ( $H_2$ ) is an environmentally promising energy source, having only water as its effluent when used. However, it is difficult to handling, transport and storage, which makes it necessary to develop techniques for  $H_2$  on-board production. For on-board production of  $H_2$ , a catalytic reactor is required, providing conditions for the reaction to occur in low residence times, with numerous thermal cycles, start-ups and shut-downs. The objective of this work is to produce and characterize catalytic monoliths used as low residence time reactors for steam reforming and partial oxidation reactions of ethanol. Thus, alumina  $Al_2O_3$  commercial foams were coated with  $2\ \mu m$  alumina particles, producing a coating on the entire foam surface. After coating, the monoliths were impregnated with nickel (Ni). The monoliths produced were characterized by scanning electron microscope with field emission gun (SEM-FEG), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalytic activity of monoliths was tested in the steam reforming and partial oxidation reaction of ethanol. It was observed that with washcoat the adhered mass content was lower, but more homogeneous. It was observed the influence of the content mass of the slurry used in washcoat. Foam with 3 immersions in the slurries with 30% by weight of alumina showed similar results with foam that was immersed once in the slurry with 40 % by weight of alumina, making the production process faster. By SEM it was observed that the impregnation of the active phase was satisfactory. Ni particles were adhered to the entire surface, showing good dispersion throughout the coating layer. With XPS analysis it was possible to observe that the Ni particles impregnated in the monolith had non-oxidized species, providing an active catalytic surface on alumina foam. The ignition temperature of  $Ni/Al_2O_3$  is around  $392 \pm 8\ ^\circ C$ , for both SR and POX reactions. The coating layer influenced the catalytic activity in conversion and selectivity for both reactions. The highest conversion was obtained in the partial oxidation (POX) tests with washcoat. The highest selectivity for  $H_2$  was observed in the steam reforming (SR) when using monolith with washcoat.

**Keywords:**  $Ni/Al_2O_3$ . Short contact time reactors. Ethanol reform.

Hydrogen.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Esquema representativo da recirculação dos gases de escape (EGR) com reforma do combustível acoplada. . .	16
Figura 2	– Esquema representativo de monolito revestido por uma camada de alumina. . . . .	18
Figura 3	– Imagens de MEV de partículas de alumina: a) $d = 52 \mu\text{m}$ ; b) após 48 horas em moinho de bolas com $d = 6 \mu\text{m}$ ; c) após 312 horas em moinho de bolas, com $d = 2 \mu\text{m}$ . . . .	27
Figura 4	– TPR de catalisadores de Ni:a) 5 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; b) 10 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) 20 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SANTOS et al., 2004). . . .	31
Figura 5	– Imagem de espuma cerâmica de alumina obtida da empresa <i>Goodfellow</i> . . . . .	37
Figura 6	– Fluxograma de produção da camada de revestimento. . .	39
Figura 7	– Fluxograma do processo de impregnação do metal. . . .	40
Figura 8	– Esquema representativo da bancada para realização dos testes. Fluxo de N <sub>2</sub> está representado em azul; fluxo de etanol em vermelho; fluxo dos produtos em marrom; fluxo de H <sub>2</sub> e ar passam pelo mesmo lugar, em verde. . . . .	43
Figura 9	– Desenho representativo do monolito posicionado no tubo de quartzo, usado como reator. . . . .	45
Figura 10	– Imagem tirada das 3 espumas de alumina, sem metal, utilizadas para realizar teste de branco. . . . .	46
Figura 11	– Imagem do equipamento de cromatografia gasosa utilizada nos testes. . . . .	49
Figura 12	– Sistema de válvulas dentro do CG. . . . .	49
Figura 13	– Teores de revestimento em relação ao número de imersões nas pastas de 30 e 40 % em massa. . . . .	53
Figura 14	– Comparação entre um fragmento do monolito usado para análises em MEV e monolito inteiro. . . . .	54

Figura 15 – Poros externos e poros internos de um fragmento do monolito para determinação da espessura da camada de revestimento. . . . .	54
Figura 16 – Espessuras obtidas nas regiões dos poros internos e externos em função da metodologia de produção do recobrimento. . . . .	55
Figura 17 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso em pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito. . . . .	56
Figura 18 – Imagem em MEV do monolito imerso em pasta de alumina 30 % em massa para evidenciar regiões sem recobrimento. . . . .	56
Figura 19 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso 2 vezes na pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito. . . . .	57
Figura 20 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso 3 vezes na pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito. . . . .	57
Figura 21 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso em pasta de alumina 40 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito. . . . .	58
Figura 22 – Imagens em MEV do monolito de alumina: a) sem revestimento; b) com revestimento. . . . .	58
Figura 23 – Imagens em MEV de espumas impregnadas com Ni: a) sem revestimento; b) com revestimento. . . . .	59
Figura 24 – Imagens em MEV de espumas sem revestimento e impregnada com Ni, evidenciando as regiões com aglomerações de metal. . . . .	59
Figura 25 – Imagens em MEV de espumas com recobrimento ampliadas em 10.000x: a) com Ni; b) sem Ni. . . . .	60



Figura 26 – EDS de espuma com recobrimento e Ni ampliada em 35.000x. . . . .	61
Figura 27 – Imagem em MEV de espuma com recobrimento e Ni ampliada em 50.000x. . . . .	61
Figura 28 – MEV de espuma com camada de 11 % de recobrimento e 7,33 % de Ni. . . . .	62
Figura 29 – Imagens em MEV de espumas impregnadas com Ni após serem utilizadas em testes catalíticos: a) sem revestimento; b) com revestimento. . . . .	63
Figura 30 – Imagem em MEV e distribuição de Ni gerado em EDS de espuma impregnada com Ni e sem recobrimento após testes catalíticos. . . . .	63
Figura 31 – Imagem em MEV e distribuição de Ni gerado em EDS de espuma impregnada com Ni e com recobrimento após testes catalíticos. . . . .	64
Figura 32 – Espectro do orbital O1s da amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem Ni. . .	64
Figura 33 – Espectro do orbital O1s da amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com Ni. . .	65
Figura 34 – Espectro do orbital Al2p da amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem Ni. . .	66
Figura 35 – Espectro dos orbitais Al2p e Ni3p da amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com Ni. . . . .	66
Figura 36 – Espectro do orbital Ni2p da amostra de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com Ni. . .	67
Figura 37 – Espectro da banda de valência para as amostras com e sem Ni. . . . .	68
Figura 38 – Tendência da temperatura de ignição para POX . . . . .	70
Figura 39 – Tendência da temperatura de ignição para SR . . . . .	70
Figura 40 – Conversão de etanol em função da temperatura da reação - POX . . . . .	71
Figura 41 – Conversão de etanol em função da temperatura da reação - SR . . . . .	71
Figura 42 – Distribuição dos produtos na reação de POX utilizando monolito de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento. . . . .	73
Figura 43 – Distribuição dos produtos na reação de POX utilizando monolito de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem recobrimento. . . . .	74

Figura 44 – Distribuição dos produtos na reação de SR utilizando monolito de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento. . . . .	75
Figura 45 – Distribuição dos produtos na reação de SR utilizando monolito de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem recobrimento. . . . .	76
Figura 46 – Erro do balanço de carbono nas reações de POX. . . . .	77
Figura 47 – Erro do balanço de carbono nas reações de SR. . . . .	77
Figura A.01–Imagens de MEV de monolito comercial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	93
Figura A.02–Imagens de MEV de monolito comercial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnado com Ni. . . . .	94
Figura A.03–Imagens de MEV de monolito comercial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento de partículas de 2 μm de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	95
Figura A.04–Imagens de MEV de monolito comercial de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e impregnação de Ni. . . . .	96
Figura A.05–Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 1x na pasta de 40 %. . . . .	97
Figura A.06–Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 1x na pasta de 30 %. . . . .	98
Figura A.07–Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 2x na pasta de 30 %. . . . .	99
Figura A.08–Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 3x na pasta de 30 %. . . . .	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equipamentos utilizados nos processos de recobrimento e impregnação. . . . .	38
Tabela 2 – Composição das pastas de alumina, em porcentagem em massa. . . . .	39
Tabela 3 – Descrição dos equipamentos usados no presente trabalho e identificados na Figura 8. . . . .	44
Tabela 4 – Parâmetros dos testes realizados. . . . .	46
Tabela 5 – Gases e líquidos utilizados na calibração do CG e nos testes. 48	
Tabela 6 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção, com alíquota de 250 $\mu$ L de amostra. . . . .	50
Tabela 7 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção, com alíquota de 2 mL de amostra . . . . .	50
Tabela B.01–Relação entre a temperatura programada e a temperatura efetiva dentro do forno. . . . .	101

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo geral	19
1.1.2	Objetivos específicos	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>21</b>
2.1	REATORES DE BAIXO TEMPO DE RESIDÊNCIA	21
2.2	SÍNTESE DE CATALISADORES	22
2.2.1	Materiais para síntese dos catalisadores	22
2.2.1.1	Suporte	22
2.2.1.2	Fase ativa	24
2.2.2	Métodos de preparo	25
2.2.2.1	Recobrimento	26
2.2.2.2	Impregnação	28
2.2.2.3	Secagem	29
2.2.2.4	Calcinação	30
2.2.2.5	Redução	31
2.3	REAÇÕES DE REFORMA	32
2.4	REFORMA DE ETANOL EM NÍQUEL-ALUMINA	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
3.1	PREPARAÇÃO DO MONOLITO CATALÍTICO	37
3.1.1	Produção da camada de revestimento	38
3.1.2	Impregnação do metal sobre o suporte	40
3.2	CARACTERIZAÇÕES DO MONOLITO	41
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	41
3.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	42

3.3	TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA . . . . .	43
3.3.1	Aparato experimental . . . . .	43
3.3.2	Parâmetros dos testes . . . . .	45
3.3.3	Método Cromatográfico . . . . .	47
3.3.4	Procedimentos experimentais . . . . .	51
3.3.5	Validações experimentais . . . . .	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>53</b>
4.1	REVESTIMENTO DO SUPORTE . . . . .	53
4.2	IMPREGNAÇÃO DA FASE ATIVA . . . . .	58
4.2.1	Análises em XPS . . . . .	62
4.3	TESTES CATALÍTICOS . . . . .	68
4.3.1	Temperatura de Ignição . . . . .	69
4.3.2	Análise do efeito do recobrimento na atividade catalítica . . . . .	69
4.3.3	Análise dos mecanismos de reação . . . . .	73
4.3.4	Erro do balanço de carbono . . . . .	76
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES . . . . .</b>	<b>79</b>
5.1	CONCLUSÕES . . . . .	79
5.1.1	Revestimento do suporte . . . . .	79
5.1.2	Impregnação de Ni . . . . .	79
5.1.3	Testes catalíticos . . . . .	80
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	80
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE A – IMAGENS EM MEV DOS MONOLITOS PRODUZIDOS . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE B – VALIDAÇÃO DA TEMPERATURA DENTRO DO FORNO . . . . .</b>	<b>101</b>



# 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de diversificação dos recursos energéticos para fontes mais sustentáveis é consenso mundial. Devido a crescente demanda e necessidade de reduzir o consumo de combustíveis fósseis que produzem contaminantes contribuintes para o efeito estufa. Nesse contexto, o gás hidrogênio ( $H_2$ ) é uma fonte secundária de energia ambientalmente promissora, cujo produto da combustão é formado por água. O  $H_2$  apresenta densidade energética de  $142 \text{ MJ.kg}^{-1}$ , enquanto hidrocarbonetos líquidos apresentam cerca de  $47 \text{ MJ.kg}^{-1}$  (BANERJEE; ROY; BOSE, 2015; FERNÁNDEZ et al., 2016; GAO et al., 2015; SONG et al., 2016). Por outro lado, o  $H_2$  não pode ser obtido em reservas naturais e apresenta diversos problemas relacionados à sua produção, armazenamento e distribuição. Essas desvantagens podem ser superadas com a produção de  $H_2$  próxima ao seu uso (VLACHOS; CARATZOULAS, 2010; LIGURAS; KONNDARIDES; VERYKIOS, 2003).

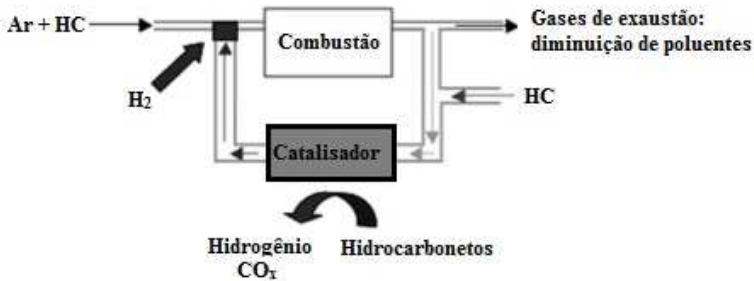
A reforma embarcada de combustíveis automotivos em um reator catalítico é uma alternativa tecnológica para suprir estas demandas. Com um reator catalítico otimizado é possível a conversão do combustível em uma fração de segundos (DEGENSTEIN; SUBRAMANIAN; SCHMIDT, 2006). O catalisador precisa ser altamente seletivo para  $H_2$ , garantindo rendimentos elevados e reduzindo produtos indesejados da combustão (VLACHOS; CARATZOULAS, 2010).

O etanol é um combustível renovável isento em sua composição de elementos poluentes, tais como o enxofre. O Brasil e EUA respondem por 80 % da produção mundial de etanol. No Brasil, o etanol é produzido por meio da fermentação da glicose extraída da cana de açúcar. A reforma de etanol para produção de hidrogênio é atrativa devido a disponibilidade do combustível no país, facilidade no transporte e armazenamento e também pelo teor de hidrogênio presente no etanol (BAEYENS et al., 2015).

A Figura 1 apresenta um esquema representativo da reforma de combustíveis automotivos em  $H_2$  utilizando a recirculação dos gases de escape (EGR) como fonte de calor e  $H_2O$  (AMBROISE et al., 2010). Nesta

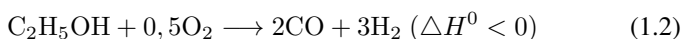
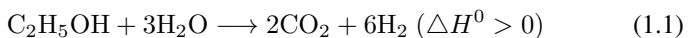
aplicação, o gás rico em  $H_2$  produzido é coinjectado no motor junto do combustível principal. O calor rejeitado no escapamento pode ser utilizado como fonte de energia para a reforma do combustível acontecer (LEUNG et al., 2010; BANERJEE; ROY; BOSE, 2015). A recirculação acoplada com a reforma do combustível pode gerar um reaproveitamento energético e ainda reduzir as emissões de poluentes como o monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos não queimados (LEUNG et al., 2010).

Figura 1 – Esquema representativo da recirculação dos gases de escape (EGR) com reforma do combustível acoplada.

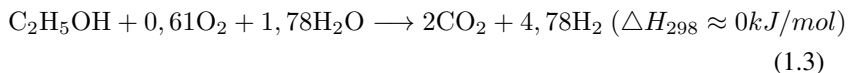


Fonte: Adaptado de (AMBROISE et al., 2010)

A conversão catalítica de etanol em  $H_2$  pode ocorrer principalmente por meio de três reações: reação de reforma à vapor (SR) (reação 1.1), oxidação parcial (POX) (reação 1.2) ou reforma autotérmica (ATR) (reação 1.3) (RODRIGUES; SCHMAL, 2011). As reações globais estequiométricas desses processos podem ser escritas como,







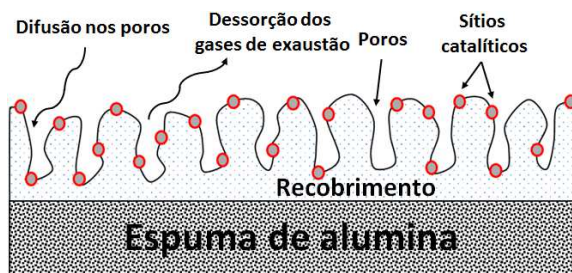
Na reforma à vapor, o etanol reage com  $\text{H}_2\text{O}$  formando principalmente  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Por ser uma reação endotérmica, altas temperaturas são usualmente necessárias (BROWN, 2001). Na oxidação parcial, o etanol reage com  $\text{O}_2$ , promovendo uma reação exotérmica. Neste caso, não depende de um calor adicional. No entanto, a reação de POX pode gerar um aumento excessivo de temperatura e produzir energia térmica em excesso. Esse calor residual pode ser evitado adicionando vapor à mistura de alimentação. A reação de ATR é essa combinação da SR com POX, onde o etanol reage tanto com a  $\text{H}_2\text{O}$  quanto com  $\text{O}_2$  e irá produzir uma reação de entalpia praticamente nula (BROWN, 2001; DIEHM; KALTSCHMITT; DEUTSCHMANN, 2012; LIGURAS; GOUNDANI; VERYKIOS, 2004).

Catalisadores a base de metais de transição suportados em óxidos metálicos tem sido comumente estudados nas reações de produção de  $\text{H}_2$  (HOU et al., 2015; RODRIGUES; SCHMAL, 2011; LIGURAS; GOUNDANI; VERYKIOS, 2004). O suporte tem como objetivo melhorar a dispersão do catalisador e prevenir agregações em ciclos sucessivos (FERNÁNDEZ et al., 2016). Para isso, o material utilizado como suporte deve manter sua integridade às condições em que o catalisador irá atuar, e ser resistente a ambientes agressivos como, por exemplo, ataques químicos, vibrações e ciclos térmicos (LIGURAS; GOUNDANI; VERYKIOS, 2004). Catalisadores em suportes cerâmicos são amplamente utilizados por apresentarem eficiente transferência de calor e massa no interior do reator (SADYKOV et al., 2015). Estudos mostraram que a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) apresenta estabilidade térmica em até 300 horas de reação em altas temperaturas (até  $900^\circ\text{C}$ ), boa interação com o metal e baixo custo (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000a; FAURE et al., 2011; FRUSTERI et al., 2011; SHANG et al., 2017).

A Figura 2 apresenta um esquema representativo de um monolito revestido com uma camada de recobrimento poroso onde são suportadas as partículas catalíticas. Essa camada de revestimento tem a função de distribuir

as partículas do catalisador sobre o suporte e aumentar a área superficial. O aumento da área de contato por unidade de volume influencia tanto a taxa da reação quanto a seletividade do catalisador (DEGENSTEIN; SUBRAMANIAN; SCHMIDT, 2006).

Figura 2 – Esquema representativo de monolito revestido por uma camada de alumina.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Devido à simplicidade, a impregnação é um dos métodos mais utilizados para produzir a camada da fase ativa sobre o suporte (AUPRÊTRE; DESCORME; DUPREZ, 2002; AL-MUSA et al., 2014b; BUSCA, 2014; GAO et al., 2015). O suporte é imerso na solução precursora do metal e, então, passa por etapas de secagem e calcinação. Segundo Pinna (1998), a taxa de secagem irá influenciar na distribuição das partículas do metal sobre o suporte e a calcinação deve ocorrer em uma temperatura ótima para não promover a aglomeração dos metais e nem prejudicar mecanicamente a estrutura do suporte.

Diferentes metais podem ser utilizados como catalisadores metálicos. Usam-se tanto metais nobres como platina, paládio e ródio, como não nobres, tais como níquel, titânio, estanho e cromo (FERNÁNDEZ et al., 2016; GAO et al., 2015; SADYKOV et al., 2015). Níquel é amplamente utilizado em catalisadores metálicos devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade. Porém, apresenta grande instabilidade e facilidade de desativação catalítica, principalmente por formação de coque e sinterização (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010; SHANG et al., 2017).

Aplicações automotivas usualmente são baseadas em uma resposta

rápida a variações de carga. É fundamental investigar as condições de produção do monolito e de operação do reator nas quais é possível obter desejável produção de  $H_2$  em baixo tempo de residência (WANAT; SUMAN; SCHMIDT, 2005). Um monolito otimizado para operar nessas condições deve ter grande área superficial com alta dispersão do catalisador sobre o suporte promovendo uma alta área metálica por unidade de volume. Além disso, deve ter pequena inércia térmica e resistência a curtos períodos de operação em alta temperatura. Sendo assim, esse estudo se propõe a investigar a produção de monolito de  $Ni/Al_2O_3$  e seu uso como reator de baixo tempo de residência em reações de reforma de etanol.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é produzir e caracterizar monolitos catalíticos de  $Ni/Al_2O_3$  para uso como reatores de baixo tempo de residência em reações de reforma a vapor e oxidação parcial de etanol.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Depositar e caracterizar uma camada porosa sobre uma espuma de  $Al_2O_3$  comercial para aumento de sua área superficial e que sirva como suporte para o catalisador metálico. Caracterizar a morfologia e espessura do recobrimento via microscópio eletrônico de varredura (MEV).
2. Impregnar Ni sobre a espuma e caracterizar o catalisador resultante a partir de análises via MEV, pela determinação da composição química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).
3. Testar a atividade catalítica dos monolitos produzidos por meio da oxidação parcial e reforma a vapor em reatores de baixo tempo de residência.



## 2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As reações catalíticas heterogêneas ocorrem na interface sólido-fluido, necessitando de uma grande área interfacial para atingir uma significativa relação entre conversão e volume do reator. Suportes porosos, como por exemplo, de sílica ou alumina, são de grande interesse por fornecerem uma área interfacial surpreendentemente alta, na ordem de 100 a 300 m<sup>2</sup>/g (SCHMAL, 2011). Alguns catalisadores são constituídos de um material poroso apenas como suporte, e por cima do suporte há uma camada de um material ativo, geralmente um metal. Catalisadores suportados são amplamente usados nos conversores catalíticos de leito fixo para abatimento de emissões em automóveis (FOGLER, 2009).

A atividade e seletividade do catalisador é fortemente influenciada tanto por fatores morfológicos quanto por fatores relacionados aos fenômenos físico-químicos na interface sólido-fluido (SCHMAL, 2011). Os reagentes são aderidos à superfície catalítica por meio de adsorção. A adsorção química (ou quimissorção) ocorre quando os átomos ou moléculas do gás são mantidos à superfície por forças covalentes. Como resultado da quimissorção, a interação com o catalisador faz com que as ligações do reagente adsorvido se tornem extremamente reativas e factíveis à quebra. A quimissorção ocorre apenas em sítios ativos, onde em catalisadores suportados, por exemplo, serão os átomos dos metais ativos depositados sobre o suporte (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1999).

### 2.1 REATORES DE BAIXO TEMPO DE RESIDÊNCIA

Em reatores de baixo tempo de residência, a interação dos reagentes com os sítios ativos do catalisador acontece por poucos milissegundos. Sendo necessário fluxos de reagentes pré-misturados gasosos com superfícies catalíticas extremamente quentes. Estas condições facilitam a quimissorção rápida e seletiva dos reagentes confinadas dentro de uma zona de interfase fina (<1 mm) de sólido-gás ao redor das partículas do catalisador (BASINI, 2006).

Estudos para produção de H<sub>2</sub> via reforma de etanol em reatores com

tempo de residência menores que 10 ms, mostraram que utilizando catalisadores de metais nobres em alumina é possível obter 85 % de seletividade para H<sub>2</sub> e 95 % de conversão de etanol (DELUGA et al., 2004; SALGE; DELUGA; SCHMIDT, 2005). Rodrigues e Schmal (2011) obtiveram 80 % de conversão de etanol utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como reator de baixo tempo de residência em reação de POX.

A oxidação de hidrocarbonetos leves em reatores monolíticos com baixo tempo de residência tem sido intensamente estudada, mostrando ser possível obter altas taxas de produção de H<sub>2</sub> em reatores muito pequenos (HOHN; SCHMIDT, 2001; RODRIGUES; SCHMAL, 2011; TRAXEL; HOHN, 2003). Além disso, esses reatores são amplamente estudados para aplicações automotivas por serem rapidamente iniciados e responderem de forma rápida às flutuações dos tempos de resposta (SALGE; DELUGA; SCHMIDT, 2005).

## 2.2 SÍNTESE DE CATALISADORES

As propriedades dos catalisadores como, atividade, seletividade, estabilidade e resistência mecânica, estão diretamente relacionadas com a sua composição e síntese. Metodologias de síntese que garantam alta área superficial, porosidade e dispersão do metal devem ser utilizadas. Nos próximos tópicos serão apresentados os materiais e métodos encontrados na literatura para produção de catalisadores suportados.

### 2.2.1 Materiais para síntese dos catalisadores

#### 2.2.1.1 Suporte

Em catalisadores suportados, o suporte deve ser estável, resistente a ataques químicos e da influência da temperatura, e ter propriedades constantes às condições que o catalisador irá atuar (SCHMAL, 2011). Segundo Fernández et al. (2016), o suporte tem a função de melhorar a dispersão do metal, prevenir aglomerações das partículas da fase ativa e facilitar o uso do catalisador em ciclos sucessivos.

Os suportes podem ser naturais, como o carvão ativo e o carvão natural, ou sintéticos. Os suportes sintéticos são produzidos com propriedades bem definidas, e os mais utilizados são a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

Meille (2006) fez uma ampla revisão dos métodos de deposição de catalisadores em superfícies estruturadas. Foram apresentados diferentes trabalhos com suportes cerâmicos ou metálicos, e em diferentes geometrias (tubos, espumas, fibras, etc.). Em trabalhos que utilizaram suportes metálicos, como de Valentini et al. (2001) e Wu et al. (2005), uma etapa de pré-tratamento, antes de etapas de recobrimento e impregnação, foi necessária para melhorar a adesão, dispersão e interação do óxido utilizado para recobrimento com o suporte metálico. Trabalhos que utilizaram suportes cerâmicos a etapa de pré-tratamento não foi necessária, uma vez que o suporte cerâmico já possuiu estrutura suficiente para uma boa adesão (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU; EKONOMAKOU, 1999; CRISTIANI et al., 2009).

Wang e Ruckenstein (2000) analisaram diferentes suportes óxidos para produção de gás de síntese em catalisadores suportados de ródio, mostrando o efeito do suporte na atividade catalítica. Os suportes de  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  proporcionaram altas atividades catalíticas e estabilidade com o tempo, sem apresentar desativação do catalisador por até 100 horas.

Faure et al. (2011) utilizaram espumas de alumina em seus estudos de reforma a vapor em processos industriais. A escolha pela alumina se deu pelo fato de ser um material de baixo custo, altamente refratário e relativamente inerte com água nas condições da reforma a vapor em processos industriais (entre 28 a 32 bar e entre 600 a 900 °C). Agrafiotis e Tsetsekou (2000b), Frusteri et al. (2011) e Shang et al. (2017), também utilizaram a alumina em seus estudos, mostrando o bom desempenho desta como suporte em catalisadores metálicos, devido sua estabilidade térmica em até 300 horas de reação à altas temperaturas, alta área superficial, poros de diferentes gradientes permitindo controlar as concentrações da fase ativa no leito catalítico e boa interação com o metal.

### 2.2.1.2 Fase ativa

São utilizados como fase ativa tanto metais nobres quanto os não nobres (FERNÁNDEZ et al., 2016; GAO et al., 2015). Os metais nobres são mais resistentes à corrosão e oxidação, porém, costumam ter um preço mais elevado que os metais não nobres. Os metais nobres mais utilizados em catalisadores são: ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh). Dentre os metais não nobres, os mais utilizados como fase ativa em catalisadores são: níquel (Ni), cobre (Cu) e ferro (Fe) (TRIMM, 1980). Tanto os metais nobres como Rh, Ru, Pt e Pd como os metais não nobres como Ni e Co apresentam a capacidade de quebra das ligações carbono-carbono, função indispensável para conversão de hidrocarbonetos em H<sub>2</sub> (HOU et al., 2015).

Para catalisadores aplicados em motores de alta eficiência, se faz necessário o uso de metais nobres. Xue, Gao e Lu (2009), mostraram que o uso de platina (Pt), garantiu a alta performance na reforma autotérmica da gasolina, uma vez que a platina evita a desativação do catalisador por envenenamento de partículas de enxofre. Fernández et al. (2016), usaram Pt para produção de hidrogênio, uma vez que este é muito estável e um dos metais mais ativos para CHC (*catalytic hydrogen combustion*), até mesmo em baixas temperaturas. Degenstein, Subramanian e Schmidt (2006), usaram o ródio (Rh) em estudos da oxidação parcial de hidrocarbonetos substitutos da gasolina, pois este metal garante alta seletividade de H<sub>2</sub> em tempos de contato do combustível com o catalisador de milissegundos e com temperaturas de ignição relativamente baixas. Liguras, Kondarides e Verykios (2003), compararam os metais nobres Rh, Ru, Pt e Pd na reforma à vapor de etanol, mostrando que o Rh se mostrou o mais ativo e seletivo para produção de hidrogênio, enquanto o Pt apresentou a melhor dispersão. Hou et al. (2006), mostraram uma maior resistência à desativação por coque dos metais nobres quando comparado com níquel.

O níquel apesar de apresentar tendência a aglutinação e sinterização em altas temperaturas e facilidade de desativação catalítica, pela formação de coque, é amplamente utilizado em catalisadores metálicos devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010; SHANG et al., 2017). Ni, Leung e Leung (2007) apresentaram uma



revisão da reforma de bioetanol para produção de hidrogênio. Mostrando que, entre os trabalhos que utilizaram metais não nobres, o Ni se mostrou a melhor opção pois sua alta capacidade de quebrar ligações C-C e O-H e também alta atividade para hidrogenação, facilitando a formação de H<sub>2</sub>.

Para obtenção do metal de interesse, geralmente são utilizados sais solúveis como precursores. Os precursores mais utilizados são Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (BRAGA et al., 2016; BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010), Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (HOU et al., 2006; WANG; RUCKENSTEIN, 2000) e H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (HOU et al., 2006; YANG et al., 2016), para preparar catalisador de Ni, Rh, Pt, respectivamente. Os principais resíduos dos precursores são ânions sulfatos, nitratos, carbonatos e cloretos. Os nitratos e os carbonatos são os mais solúveis e são facilmente removidos durante o tratamento térmico, porém, ambos podem interagir com o suporte, formando nitritos ou coques de carbono. Os sulfatos e os cloretos não são fáceis de serem removidos e podem diminuir a atividade catalítica (SCHMAL, 2011).

### 2.2.2 Métodos de preparo

Xu e Moulijn (1998) descreveram mais de nove métodos de incorporação da fase ativa para produção de monolitos. Os métodos de preparo de catalisadores mais utilizados são: precipitação, coprecipitação, troca iônica, deposição química e impregnação. A ampla aplicação desses métodos é devido a facilidade de seus procedimentos. Segundo Avila, Montes e Miro (2005), a seleção do método depende da natureza e da concentração da fase ativa incorporada desejada.

Os métodos de impregnação e recobrimento serão tratados neste trabalho. A impregnação, por ser amplamente utilizada e de fácil aplicação, e o recobrimento, que vem sendo uma opção para aumentar a área específica do catalisador.

### 2.2.2.1 Recobrimento

Para produção da camada de revestimento, o monolito é imerso em uma pasta com as partículas de alumina dispersas. A camada de revestimento tem a função de suportar e distribuir as partículas da fase ativa, ampliando a área de contato entre os sítios ativos do catalisador e o gás de escape. Com a área de contato por unidade de volume aumentada, a taxa da reação aumenta significativamente, além de contribuir em termos de seletividade (DEGENSTEIN; SUBRAMANIAN; SCHMIDT, 2006; CRISTIANI et al., 2012). Monolitos costumam ter uma área superficial de aproximadamente 1 m<sup>2</sup>/g e após o recobrimento essa área superficial pode ser aumentada até duas ordens de grandeza (DEGENSTEIN; SUBRAMANIAN; SCHMIDT, 2006; JIANG et al., 2005).

O processo de revestimento é descrito na literatura por dois principais métodos: usando dispersões coloidais (*slurries* - pastas mais próximas do estado sólido) e suspensões líquidas contendo coloides (sol-gel) (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000c)-b (BRINKER; SCHERER, 2013). No caso de revestimento por dispersões coloidais, é produzida uma pasta com partículas sólidas, do tamanho comparável ao dos macroporos do suporte, dispersas em um solvente (AVILA; MONTES; MIRO, 2005). Já para preparar o sol-gel, a solução com partículas coloidais passa por um tempo de envelhecimento (podendo ser de semanas) para ocorrer a peptização do gel (MEILLE, 2006). As diferentes técnicas requerem a utilização de dispersões estáveis com propriedades reológicas adequadas.

A qualidade do recobrimento depende fortemente das propriedades da pasta, como a morfologia das partículas sólidas, o solvente utilizado e o teor em massa dos sólidos na pasta. Para isso a viscosidade aparente, a distribuição do tamanho de partículas e o pH da solução, são parâmetros que devem ser controlados (JIANG et al., 2005; AVILA; MONTES; MIRO, 2005).

Agrafiotis e Tsetsekou (2000c) analisaram os parâmetros ideais para produção do revestimento, mostrando a influência do tamanho das partículas de alumina na dispersão e formação de aglomerações (Figura 3). Os pesquisadores concluíram que a redução do tamanho de partículas até dimensões coloidais, de aproximadamente 2 μm, é necessária, pois a

aderência do revestimento sobre o suporte ocorre principalmente por meios mecânicos, tais como ancoragem e encravamento das partículas do revestimento com as irregularidades da superfície do suporte. No caso de alumina em pó, um processo de moagem para a redução do tamanho de partículas se faz necessário para melhorar a adesão do recobrimento no suporte.

Figura 3 – Imagens de MEV de partículas de alumina: a)  $d = 52 \mu\text{m}$ ; b) após 48 horas em moinho de bolas com  $d = 6 \mu\text{m}$ ; c) após 312 horas em moinho de bolas, com  $d = 2 \mu\text{m}$ .



Fonte: (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000c).

Para se obter suspensões estáveis, ácidos fortes são usados como dispersante. Os ácidos carregam positivamente os grupos OHs da superfície da alumina, criando uma repulsão eletrostática entre as partículas (CRISTIANI et al., 2005; VILLEGAS; MASSET; GUILHAUME, 2007). Valentini et al. (2001), chegaram em uma razão ótima de  $4,33 \text{ mmolHNO}_3/\text{gAl}_2\text{O}_3$ , mostrando que o ácido nítrico afeta diretamente na viscosidade e estabilidade das partículas em dispersão. Agrafiotis e Tsetsekou (2000c) usaram ainda um defloculante para melhor estabilizar a pasta, pois este atua com um efeito combinado de estabilização eletrostática e estérica mantendo as partículas de modo a não flocular e não decantar com o efeito da gravidade. Segundo Zapf et al. (2003), água é amplamente utilizada como solvente para produção das pastas de recobrimento.

Jiang et al. (2005) e Mogalicherla e Kunzru (2010) mostraram que com teores de sólidos na pasta acima de 40 % a homogeneidade do recobrimento é prejudicada. Segundo Mogalicherla e Kunzru (2010), com o aumento da concentração de sólidos na pasta a distância entre as partículas diminui e forças de atração aumentam, resultando em um fluido mais viscoso e com

aglomerações. Com concentrações da pasta de até 40 % o revestimento era uniforme obtendo uma carga de revestimento de até 15 %. Com uma segunda impregnação do suporte na pasta com teor de sólidos de 40 % em peso, Mogalicherla e Kunzru (2010) conseguiram aumentar a carga de revestimento de 15 % para aproximadamente 25 %. Agrafiotis e Tsetsekou (2000c) e Jiang et al. (2005) também realizaram mais de uma impregnação do suporte na pasta, para aumentar a carga de recobrimento.

Quanto maior o teor de sólidos, e.g., acima de 40 %, mais espessa e menos homogênea será a camada de revestimento (JIANG et al., 2005). A espessura da camada de revestimento é um fator que contribui para obter um catalisador monolítico com atividade e seletividade ótimas. Camadas mais finas de recobrimento, menores que 50  $\mu\text{m}$ , são desejadas para evitar limitações de difusão interna (KAPTEIJN; DEUGD; MOULIJN, 2005).

A coesão e a adesão da camada de revestimento são duas forças importantes para produção de um monolito, pois a força de coesão da camada de um revestimento descreve a ligação entre as partículas na camada e a força de adesão é determinada pela ligação entre estas partículas e o monolito (YANG et al., 2016).

Após a imersão do suporte na pasta, a etapa de calcinação é muito importante uma vez que liga o revestimento às paredes do suporte, e geralmente é feito a temperaturas de 550 °C ou mais (AVILA; MONTES; MIRO, 2005).

### **2.2.2.2 Impregnação**

A impregnação é um dos métodos mais utilizados para a preparação de catalisadores metálicos, devido a sua simplicidade de aplicação e bons resultados para diferentes combustíveis (AUPRÊTRE; DESCORME; DUPREZ, 2002; AL-MUSA et al., 2014b; BUSCA, 2014; GAO et al., 2015). Para realizar a impregnação, utiliza-se um recipiente contendo o suporte e adiciona-se a solução com a concentração ideal para se obter um desejado teor do metal sobre o suporte.

Liguras, Kondarides e Verykios (2003), estudaram a influência da carga do metal (0,5%, 1% e 2% em massa) sobre o suporte para a conversão de etanol, mostrando que com carga de 2% em massa de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se consegue a

conversão completa do etanol, reduzindo à praticamente zero a concentração de subprodutos, como acetaldeído e etileno. Vergunst, Kapteijn e Moulijn (2001), mostraram os efeitos de diferentes concentrações do precursor de níquel, obtendo o maior teor de níquel e a melhor distribuição com a concentração de 2 M de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , entre as concentrações de 0,2 M, 0,5 M, 1 M e 2 M.

A impregnação pode ocorrer com e sem interação do precursor com o suporte, dependendo se o suporte é inerte ou ativo também. Se ocorrer sem interação com o suporte, a impregnação se dá por difusão ou molhamento. O tempo de impregnação irá influenciar na dispersão do metal. Em tempos muito curtos de impregnação o metal irá se concentrar apenas na superfície externa, e tempos mais longos melhoram a distribuição do metal no interior dos poros do suporte. Porém, há limites de concentração máxima depositada sobre o suporte e, um tempo muito longo pode ser tornar custoso para a produção do catalisador e desnecessário. Uma maneira de evitar longos tempos é realizar sucessivas impregnações (SCHMAL, 2011).

Após a impregnação são necessárias as etapas de secagem, para eliminação de solventes e resíduos e calcinação para finalizar o processo de produção do catalisador com a decomposição do metal e formação do óxido metálico.

### **2.2.2.3 Secagem**

Durante a secagem há significativa perda de massa, pois é nessa etapa que solventes e resíduos serão eliminados. A perda de massa, por ser um processo de transferência de calor e massa, será influenciada pela taxa de aquecimento durante a secagem.

Se a taxa de secagem é muito lenta, a evaporação do solvente, que começa na superfície externa, promoverá a difusão do sal precursor ainda mais profundo no poro, resultando num aumento da concentração da solução nos poros internos. E taxas de secagem muito elevadas podem gerar gradientes de temperatura e forçará a solução para a superfície externa, diminuindo a concentração da solução nos poros internos (PINNA, 1998). Normalmente, utilizam-se taxas em torno de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  (SCHMAL, 2011). Além da taxa de aquecimento, a temperatura final e o tempo de secagem podem influenciar na

distribuição do precursor sobre o suporte.

#### 2.2.2.4 Calcinação

Com a calcinação ocorre a decomposição do hidróxido que contém o metal em um óxido,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ,



Ocorre também a eliminação dos cátions e ânions que não eram de interesse e estavam presentes na solução precursora. Além da decomposição, pode ocorrer a sinterização do precursor ou do óxido formado e reações diretas com o suporte (PINNA, 1998).

A calcinação deve ocorrer em uma determinada temperatura ótima, ou muito próxima dela, pois a dispersão cai bruscamente e o diâmetro das partículas cresce significativamente em temperaturas elevadas. Isso ocorre devido à maior interação do metal com o suporte, ou ainda devido à sinterização, que formará silicatos que dificilmente serão reduzidos. Com o aumento da temperatura de calcinação, há a migração de partículas menores para partículas maiores, formando aglutinados. Em baixas temperaturas de calcinação, uma alta área superficial é preservada, porém, pode resultar em uma estrutura mecanicamente fraca (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003). Para o recobrimento, uma alta temperatura de calcinação aumenta a aderência da camada de recobrimento sobre o suporte.

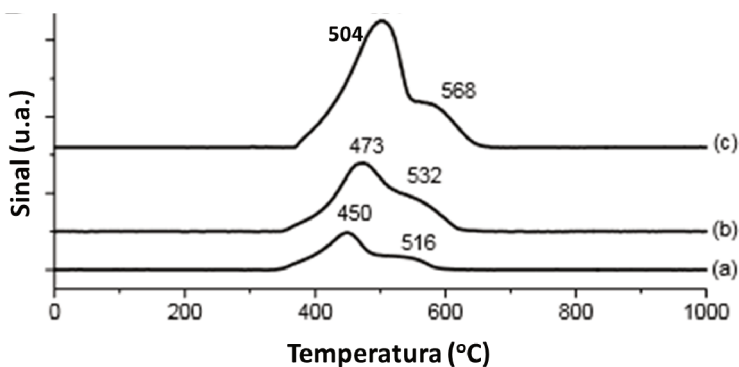
Os efeitos do processo de calcinação podem ser percebidos em mudanças texturais e morfológicas, afetando a área superficial, o volume dos poros e a estrutura. A calcinação proporciona resistência mecânica ao catalisador (SCHMAL, 2011).

### 2.2.2.5 Redução

Nessa etapa final, o óxido metálico formado na calcinação será reduzido em um metal puro. Segundo Li e Chen (1995), teores mais elevados de metal promovem espécies mais facilmente redutíveis, melhorando a taxa de redução.

A Figura 4 apresenta os perfis de redução típicos de NiO suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em diferentes concentrações, por meio da técnica de Temperatura Programada de Redução (TPR). A Figura 4 foi apresentada por Santos et al. (2004), que sugeriram que no primeiro pico ocorre a redução de NiO sem interação com o suporte, e em temperaturas mais elevadas ocorre a redução de espécies de NiO ligadas às espécies de  $\text{Al}^{3+}$  provenientes da alumina na etapa de impregnação.

Figura 4 – TPR de catalisadores de Ni: a) 5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b) 10 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) 20 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SANTOS et al., 2004).



Fonte: Adaptado de Santos et al. (2004).

A presença de vapor d'água também influencia a taxa de redução, deslocando os picos de redução para temperaturas pouco mais altas. Quando há a presença de fluxo de  $\text{H}_2$ , deve ser em uma velocidade suficiente para remover o vapor d'água formado durante a redução (SCHMAL, 2011).

## 2.3 REAÇÕES DE REFORMA

Vários combustíveis são estudados para produção de hidrogênio, como por exemplo, acetona (BRAGA et al., 2016), biomassa (GAO et al., 2015), etanol (KUMAR; PRASAD; SHARMA, 2014), metano (ERIKSSON et al., 2005), n-decano e n-hexadecano (DREYER et al., 2006) e n-octano (YANHUI; DIYONG, 2001; AL-MUSA et al., 2014a).

A gasolina é considerada um dos melhores combustíveis para geração embarcada de  $H_2$  devido à sua alta densidade energética e infra-estrutura bem desenvolvida (MOON et al., 2004). A gasolina é composta por inúmeros componentes, contendo inclusive substâncias poluentes como enxofre. Processos para remover o enxofre de combustíveis automotivos já são bem desenvolvidos, porém, podem aumentar significativamente os custos. Além disso, mesmo poucas partículas de enxofre presentes no combustível podem facilmente desativar o catalisador por envenenamento (BROWN, 2001; XUE; GAO; LU, 2009).

Combustíveis derivados da biomassa são candidatos favoráveis para geração de  $H_2$ , pois são localmente disponíveis, neutros em emissões de carbono e renováveis. Entre esses biocombustíveis, o etanol é favorecido pois pode ser obtido por mais de uma rota (BARUAH et al., 2015). No Brasil a produção de etanol é feita principalmente por meio de cana de açúcar. Brasil e USA somam juntos 80 % da produção mundial de etanol e já possuem infra-estrutura para produção e distribuição bem desenvolvidos. O uso do etanol como fonte de combustível apresenta ainda segurança no armazenamento, manuseio e transporte e não-toxicidade. Além disso, forma um circuito fechado de carbono, ou seja, adiciona pouco ou nenhum carbono à atmosfera no seu uso (BARUAH et al., 2015).

Independente do combustível, as principais rotas de produção embarcada de  $H_2$  são a oxidação parcial (POX), reforma a vapor (SR) e reforma autotérmica (ATR) (BARUAH et al., 2015).

Na reforma à vapor, o etanol reage com vapor de água formando principalmente  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ . O equilíbrio dos produtos depende principalmente da temperatura (BROWN, 2001). A reação de SR apresenta o



rendimento teórico máximo de  $H_2$ . Porém, por ser uma reação endotérmica e precisar de uma fonte de energia externa, requer um sistema mais complexo para seu funcionamento (BARUAH et al., 2015). A reforma à vapor de etanol foi representada na equação 1.1.

Já a oxidação parcial é exotérmica e não depende de um calor adicional. O reator para POX costuma ser mais compacto que o reator para SR, tornado mais favorável para aplicações móveis (BROWN, 2001; DIEHM; KALTSCHMITT; DEUTSCHMANN, 2012; LIGURAS; GOUNDANI; VERYKIOS, 2004). Além disso, a oxidação parcial apresenta início e tempo de resposta de maneira rápida, sendo muito útil em sistemas com rápidas variações de carga (MATTOS; NORONHA, 2005). A oxidação parcial do etanol foi representada na equação 1.2.

A oxidação parcial pode gerar um aumento excessivo de temperatura e produzir uma energia térmica residual, que pode ser evitado adicionando vapor à mistura de alimentação (LIGURAS; GOUNDANI; VERYKIOS, 2004). A reforma autotérmica é a combinação da reforma à vapor com a oxidação parcial e irá produzir uma reação de entalpia nula. Adicionando vapor à reação de oxidação parcial, a produção de  $H_2$  é favorecida e as concentrações de CO são reduzidas, devido à reação 2.4, conhecida como reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift reaction* - WGS) (DREYER et al., 2006),



A principal vantagem da ATR é o fato de não precisar de fonte de energia externa. Porém, o sistema para operar ATR é o mais complexo entre as três rotas, pois precisa adicionar oxigênio e água para sua operação. Para sistemas embarcados é fundamental evitar sistemas complexos. Esse trabalho estudou a produção de  $H_2$  por meio das rotas de SR e POX.

## 2.4 REFORMA DE ETANOL EM NÍQUEL-ALUMINA

Akande, Idem e Dalai (2005) compararam diferentes métodos para a síntese do monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e seus efeitos na reforma de etanol. Mostrou-se que a produção do monolito por meio de impregnação de 10 % de Ni sobre o suporte de alumina apresentou os menores cristais de Ni quando comparado aos métodos de precipitação, coprecipitação e variando os teores de Ni entre 10 e 20 %. Monolitos impregnados com 10 % de Ni apresentaram área superficial, pelo método BET, de aproximadamente 175 m<sup>2</sup>/g. Utilizando o método de impregnação e redução do metal a 600 °C, a máxima conversão de etanol a 400 °C foi de aproximadamente 47 %.

Comas et al. (2004) e Liberatori et al. (2007) utilizaram monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reforma a vapor de etanol. Ambos os trabalhos mostraram que em baixas temperaturas (abaixo de 650K) a decomposição de etanol ocorre produzindo acetaldeído como produto intermediário e levando à formação de misturas equimolares de CH<sub>4</sub> e CO e H<sub>2</sub>. Comas et al. (2004) mostrou ainda que a 773 K a composição do efluente é determinada pelo equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do metano,

Rodrigues e Schmal (2011) utilizaram monolitos de Ni-alumina, com recobrimento de alumina, na oxidação parcial de etanol para produção de H<sub>2</sub>. Com este trabalho, mostraram que o método de recobrimento promoveu boa dispersão do recobrimento e do NiO sobre o suporte. Utilizando análises de TPD (Temperatura Programada de Dessorção), mostraram que o monolito produzido promovia a reação de desidrogenação do etanol em baixas temperaturas (na faixa de 140 °C) e intensificava a produção de hidrogênio em temperaturas acima de 240 °C, assim como, promove a reação de deslocamento água-gás.

Observou-se na literatura alguns trabalhos de reforma de etanol que utilizaram monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento e alguns que utilizaram monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem recobrimento. Este trabalho compara reações de reforma de etanol utilizando monolitos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem recobrimento, para observar o efeito do recobrimento na conversão de etanol e seletividade

dos produtos formados. E ainda, propõe a investigação da temperatura de ignição do monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento, quando comparado com monolito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento e sem metal.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Combustão e Catálise Aplicadas – LAC –, Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina. A metodologia utilizada é descrita a seguir.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO MONOLITO CATALÍTICO

Espumas de alumina comerciais, fornecidas pela empresa *Goodfellow*, foram utilizadas como monolitos. A Figura 5 mostra uma espuma cerâmica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adquirida da empresa *Goodfellow*, com 26 poros/cm, 12,7 mm de espessura e 15 mm de diâmetro.

Figura 5 – Imagem de espuma cerâmica de alumina obtida da empresa *Goodfellow*.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A Tabela 1 apresenta os equipamentos utilizados nas etapas de recobrimento e impregnação do monolito. As Figuras 6 e 7 apresentam fluxogramas dos processos de revestimento e impregnação da espuma para produção dos monolitos catalíticos. Na etapa de revestimento, uma pasta de alumina com granulometria inferior à  $2\ \mu\text{m}$  foi usada para recobrir a espuma cerâmica. Após o revestimento, a espuma foi impregnada com Ni como fase ativa. As etapas de revestimento e impregnação serão detalhadas nas próximas seções.

Tabela 1 – Equipamentos utilizados nos processos de recobrimento e impregnação.

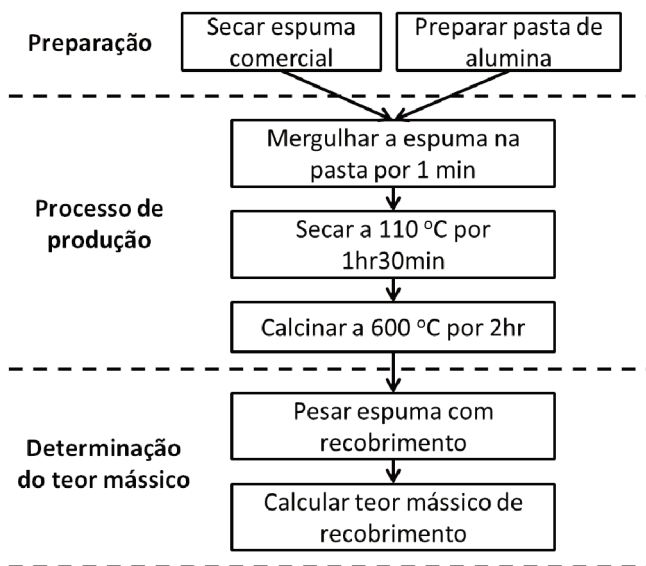
Equipamento	Marca/Modelo	Localização	Características
Balança analítica	Shimadzu ATX224	LAC	Capacidade de 220 g - 10 mg com aproximação de 0,0001 g
Medidor de pH	Tecnal TEC-5	LAC	Faixa de trabalho de pH de 0 a 14, com precisão de 0,01. Termopar de 10 a 60 °C, com precisão de $\pm 0,4$ °C
Agitador magnético	SPLabor SP-160	LAC	Agitação de 0 a 1500 RPM e aquecimento de 0 a 450 °C. Capacidade de 5L
Forno com temperatura controlada	Fortelab FT - 1200/H/V	LAC	Programável com diferentes temperaturas, rampas de aquecimento e tempos
Microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG)	JSM-6701F	UDESC	Com emissão de campo ( <i>Field Emission Gun</i> - FEG), JEOL
XPS	Thermo Scientific/K-ALPHA	UDESC	Vácuo com pressão base abaixo de $10^{-7}$ mBar, comprimento de onda do raio-X Al $K\alpha$ ( $h\nu=1486,6$ eV). As varreduras ocorreram com passos de 0,1 eV.

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

### 3.1.1 Produção da camada de revestimento

A produção da pasta de alumina foi baseada na metodologia proposta por Agrafiotis e Tsetsekou (2000a). A Tabela 2 apresenta a composição das pastas produzidas para a etapa de recobrimento. Pastas com concentrações de 30 e 40 % em massa de  $Al_2O_3$  foram preparadas. Primeiramente, a alumina e a água foram misturadas e esta solução permaneceu sob agitação por 1h

Figura 6 – Fluxograma de produção da camada de revestimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 2 – Composição das pastas de alumina, em porcentagem em massa.

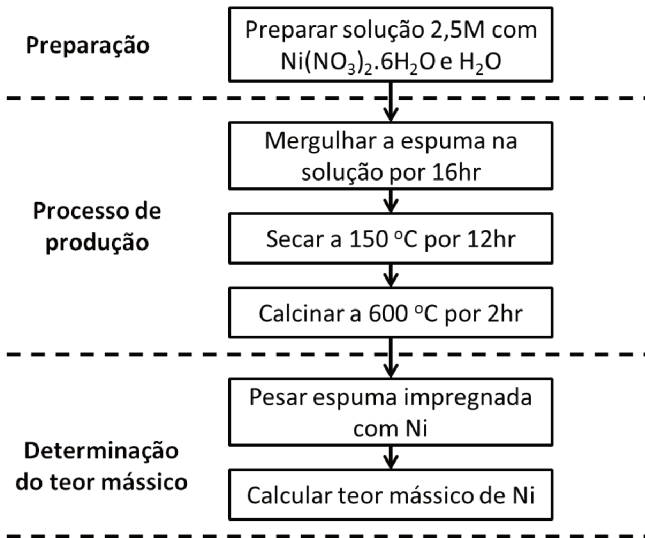
Composto	Pasta 30 %	Pasta 40 %
Alumina 2 $\mu\text{m}$ (Almatis)	30 %	40 %
Silicato de sódio	1 %	1 %
Ácido nítrico	1 %	1 %
Água destilada	68 %	58 %

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

utilizando agitador magnético. Em seguida, o silicato de sódio, como defloculante, e o ácido nítrico, como dispersante, foram adicionados na solução e ficaram sob agitação por 2h. O pH foi controlado entre 4,0 e 4,5 para não alterar a viscosidade e, conseqüentemente, a espessura do recobrimento (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000c). O pH foi controlado utilizando soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M e de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M.

As espumas foram secas a 110 °C por 1h e pesadas em balança

Figura 7 – Fluxograma do processo de impregnação do metal.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

analítica. Então, foram imersas na pasta por 1 min e passaram pela etapa de secagem a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h30min com rampa de  $3\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e posteriormente foram calcinadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h com rampa de aquecimento de  $6\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Algumas espumas passaram pelas etapas de imersão e secagem mais de uma vez para então irem para a etapa de calcinação. O teor do recobrimento (%TR) foi mensurado pela diferença das massas das espumas antes ( $m_1$ ) e após o processo de revestimento ( $m_2$ ),

$$\%TR = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1}. \quad (3.1)$$

### 3.1.2 Impregnação do metal sobre o suporte

A metodologia estabelecida foi baseada nas metodologias utilizadas por Akande, Idem e Dalai (2005), Al-Musa et al. (2014a), Ambroise et al.



(2010), Gao et al. (2015), Hou et al. (2006) e no estudo apresentado por Pinna (1998). A solução de Ni foi preparada a partir da mistura de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (97 % de pureza, fornecida por VETEC) como precursor e água como solvente. A solução foi prepara com concentração de 2,5 M.

A espuma foi imersa na solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  por 16h. Em seguida, a amostra foi submetida a secagem a  $150^\circ\text{C}$  por 12h, com rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e calcinação a  $600^\circ\text{C}$  por 2h, aquecida em  $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O teor mássico do metal (%TM) aderido sobre a espuma foi mensurado pela diferença das massas após o processo de recobrimento ( $m_2$ ) e após a impregnação ( $m_3$ ),

$$\%TM = \frac{(m_3 - m_2)}{m_3}. \quad (3.2)$$

E no caso das espumas que não passaram pela etapa de recobrimento, o teor do metal aderido foi mensurado utilizando a massa da espuma seca, antes da impregnação ( $m_1$ ).

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES DO MONOLITO

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As caracterizações por MEV foram realizadas para observar a morfologia do recobrimento e do monolito com o metal, assim como, para estimar a espessura do recobrimento. A microscopia eletrônica utiliza feixe de elétrons no lugar de radiação luminosa, conseguindo além de ampliar a imagem, manter uma alta resolução. O que se observa no MEV é o resultado das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra, fornecendo informações sobre a superfície da amostra, sua morfologia e topografia (MANNHEIMER, 2002; SCHMAL, 2011).

Análises em EDS foram realizadas para analisar a composição química da superfície catalítica. Com os raios X característicos gerados na interação amostra-feixe, é possível obter picos relativos aos elementos presentes na

amostra, pois esse espectro fornece a relação entre contagem (número de fótons recebidos) e os picos de energia em keV relativos aos elementos da amostra (BUSCA, 2014; SCHMAL, 2011).

### 3.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Dois monolitos com recobrimento de  $Al_2O_3$  foram caracterizados em análises de XPS. Uma das amostras foi impregnada com Ni, obtendo teor mássico de 7,10 % de Ni. As análises de XPS foram realizadas para obter a composição da superfície catalítica, estados de valência dos elementos e a interação entre fase ativa e o suporte.

A espectroscopia de fotoelétrons XPS utiliza o efeito fotoelétrico para obter informações sobre a composição química e sobre a estrutura de uma superfície. A amostra é colocada em um ambiente de ultra alto vácuo e então, é irradiada com raios X de baixa energia. A radiação provoca a emissão de fotoelétrons de camadas atômica dos elementos presentes na amostra. Sendo que esses elétrons possuem energia característica do elemento e dos orbitais moleculares a partir do qual são emitidos. Ao contar os elétrons detectados em determinado valor de energia, é gerado um espectro de picos correspondente aos elementos da superfície (SCHMAL, 2011).

Com programa desenvolvido por (CARDOSO L. R. E DUARTE, 2018) e com auxílio da literatura, espectros foram deconvoluídos e caracterizados. Com a área sob os picos foi possível determinar a quantidade relativa de cada elemento presente. A forma e posição dos picos indicam o ambiente químico de cada elemento. A concentração química de níquel foi calculada a partir da equação,

$$\%Ni = \frac{I_{Ni}/s_{Ni}}{I_{Ni}/s_{Ni} + I_{Al}/s_{Al} + I_{O}/s_{O}} \times 100\%, \quad (3.3)$$

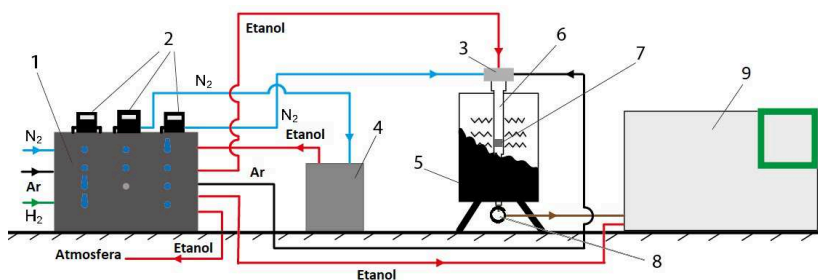
em que  $I$  representa a intensidade da área abaixo do pico analisado (Al2p, Ni2p e O1s) e  $s$  é o chamado fator de sensibilidade médio para detecção dos elementos pelo XPS (NPL, ). As áreas foram calculadas a partir da regra do trapézio.

### 3.3 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA

#### 3.3.1 Aparato experimental

A Figura 8 apresenta um esquema representativo da bancada que foi utilizada nos testes. A Tabela 3 descreve os equipamentos usados e que foram indicados na Figura 8. Em (1) está representada a caixa de controle dos gases que foram utilizados no teste, e (2) os respectivos controladores de vazão. Todos os reagentes entram no reator através de uma câmara de entrada que promove a mistura dos reagentes, representada por (3). O combustível, etanol (POX) ou etanol e água (SR), foram arrastados no saturador (4) pelo nitrogênio ( $N_2$ ). O reator estava acoplado a um balão volumétrico (8) com a função de resfriar o escoamento de saída do reator e evitar possíveis reações com o tubo de cobre. Os produtos saem do balão volumétrico em linha com o cromatógrafo gasoso (CG) (9) equipado com o detector de condutividade térmica (TCD), que detecta  $H_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ , e com o detector por ionização de chama (FID), que detecta as espécies carbônicas. As representações (5), (6) e (7) na Figura 8 correspondem ao forno, tubo de quartz e monolito, respectivamente.

Figura 8 – Esquema representativo da bancada para realização dos testes. Fluxo de  $N_2$  está representado em azul; fluxo de etanol em vermelho; fluxo dos produtos em marrom; fluxo de  $H_2$  e ar passam pelo mesmo lugar, em verde.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A figura 9 mostra o monolito dentro de um tubo de quartz e entre duas espumas comerciais de alumina sem recobrimento e sem metal. Segundo Hartmann et al. (2010), a importância de colocar as espumas sem metais é

Tabela 3 – Descrição dos equipamentos usados no presente trabalho e identificados na Figura 8.

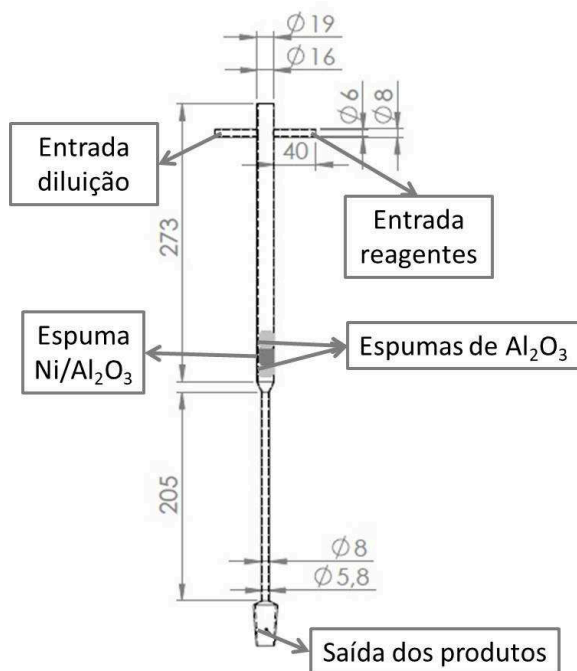
Nº	Componente	Marca	Descrição
1	Caixa de controle dos gases	Fabricado internamente	Controla o fluxo dos diferentes gases que participam dos testes
2	Controladores e medidores de vazão	Alicat Scientific, Inc	Um medidor de vazão para controlar a vazão de diluição de N <sub>2</sub> (M-10SLPM-D); um controlador de vazão para controlar o fluxo de N <sub>2</sub> para o saturador (MCH-100SLPM-D); um controlador de vazão para controlar o fornecimento de ar e H <sub>2</sub> (MC-1SLPM-D)
3	Câmara de entrada	Fabricado internamente	Permite a mistura dos fluxos de entrada
4	Saturador	Fabricado internamente	Promove a evaporação dos reagentes líquidos
5	Forno	Fortelab Ind. de Fornos Elétricos Ltda - ME	Programável com diferentes temperaturas e tempos. A temperatura desejada é garantida em um intervalo de 10 cm no centro do reator de 36,5 cm
6	Reator	Fabricado internamente	Tubo de quartzo conforme Figura 9
7	Monolito	Goodfellow Cambridge Ltda	Monolito produzido com impregnação de Ni sobre espuma comercial
8	Balão volumétrico	Fabricado internamente	Balão volumétrico de vidro com esferas de vidro no seu interior, para facilitar a troca de calor do fluxo de saída e evitar que produtos reajam no tubo de cobre antes de chegar no CG
9	Cromatógrafo gasoso	PerkinElmer	Cromatógrafo gasoso onde os produtos são analisados (PerkinElmer Clarus 580 GC)

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

para homogeneizar o escoamento de entrada dos reagentes e como proteção

térmica. Testes de branco foram realizados com três espumas comerciais sem metal e a espuma do meio com recobrimento conforme Figura 10. O tubo foi alocado dentro de um forno com temperatura controlada para a reforma catalítica ocorrer. A temperatura efetiva dentro do reator foi mensurada com um termopar e os resultados são apresentados na Tabela B.01. A temperatura efetiva dentro do reator é que foi utilizada nas discussões dos testes e estava em média 60 °C abaixo da temperatura programada no forno.

Figura 9 – Desenho representativo do monolito posicionado no tubo de quartzo, usado como reator.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

### 3.3.2 Parâmetros dos testes

A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados nos testes que foram realizados. Catalisadores de Ni com e sem recobrimento foram testados para

Figura 10 – Imagem tirada das 3 espumas de alumina, sem metal, utilizadas para realizar teste de branco.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do etanol. Testes de branco foram realizados sem a presença de Ni. Duas características foram analisadas nas duas reações: temperatura de ignição e efeito do recobrimento na atividade catalítica.

Tabela 4 – Parâmetros dos testes realizados.

Monolito	SR	POX
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sem recobrimento	4 testes (390, 440, 490 e 540 °C)	4 testes (390, 440, 490 e 540 °C)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento	6 testes ( 340, 380, 390, 440, 490 e 540 °C)	9 testes (340, 380, 390, 415, 440, 465, 490, 515 e 540 °C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recobrimento (branco)	5 testes (340, 390, 440, 490 e 540 °C)	5 testes (340, 390, 440, 490 e 540 °C)

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A ignição do catalisador foi analisada utilizando monolito com recobrimento. Para obter a temperatura de ignição, a conversão de etanol foi analisada entre as temperaturas de 340 e 440 °C. Definiu-se como temperatura de ignição a temperatura quando a conversão de etanol atinge 10 %.

A atividade catalítica foi analisada quanto a fração molar dos produtos formados e a conversão do etanol entre as temperaturas de 390 e 540 °C. Temperaturas acima de 540 °C não foram analisadas por não serem viáveis para aplicações de geração embarcada de H<sub>2</sub> em reatores de baixo tempo de residência. A água não foi considerada na fração molar dos produtos pois não é possível detectá-la com o método cromatográfico utilizado. A conversão de etanol foi calculada por,

$$X_{etanol} = \frac{(n_{et,e} - n_{et,s})}{n_{et,e}}, \quad (3.4)$$

onde  $n_{et,e}$  é o número de mols de etanol que entraram na reação e  $n_{et,s}$  é número de mols de etanol após a reação.

Os testes de branco (sem impregnação de metal) foram realizados utilizando monolito com recobrimento para se analisar o efeito do suporte na atividade catalítica.

### 3.3.3 Método Cromatográfico

Uma alíquota dos produtos formados em cada reação foi enviada para o CG (Figura 11) através de um tubo de cobre. A amostra foi analisada pelo TCD, que detecta H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e com o FID, que detecta as espécies carbônicas. Nenhum dos dois detectores consegue detectar as moléculas de água e por isso não é considerada na fração molar dos produtos.

Nas análises do CG foram utilizadas as colunas Rt-U-BOND e Elite-GC GS MOLESIEVE de 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm cada uma, fornecidas por Restek. Para a calibração do método foram utilizadas amostras das espécies que deveriam ser detectadas nos testes. A

Tabela 5 descreve todos os compostos químicos utilizados na calibração do CG e nos testes.

Tabela 5 – Gases e líquidos utilizados na calibração do CG e nos testes.

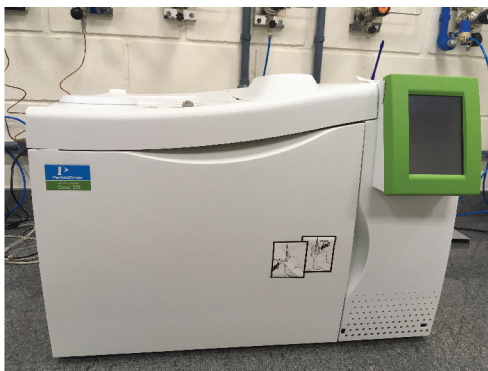
Composição	Estado	Marca	Utilização
H <sub>2</sub> 5,03 % mol/mol; Nitrogênio Q.S	Gás	Air Liquide	Redução do catalisador
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 503 μmol/mol; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 499 μmol/mol; CO 509 μmol/mol; CO <sub>2</sub> 507 μmol/mol; CH <sub>4</sub> 506 μmol/mol; H <sub>2</sub> 485 μmol/mol; N <sub>2</sub>	Gás	Air Liquide	Calibração do CG
N <sub>2</sub>	Gás	Air Liquide	Arrastar o etanol do saturador; diluição
Ar sintético 5.0	Gás	Air Liquide	Ar fornecido ao FID
Argônio 5.0	Gás	Air Liquide	Gás de arraste do CG
H <sub>2</sub> ONU 1049	Gás	Air Liquide	H <sub>2</sub> fornecido ao FID
Etanol (min. 99,3 %)	Líquido	Quimidrol	Usado nos testes e para calibração do CG
Acetaldeído 1000 μg/ml em água	Líquido		Calibração do CG
Acetona 2000 μg/ml em metanol e água (90:10)	Líquido	Supelco	Calibração do CG

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Os testes de SR e POX utilizando monolito sem recobrimento foram analisados no CG utilizando uma amostra de 250 μL. A Figura 12 apresenta o sistema de válvulas interno no CG. O método cromatográfico foi desenvolvido em um sistema de válvulas internos possibilitando mensurar todos os componentes em apenas um método. A amostra de 250 μL era coletada e injetada na coluna RT-U-BOND, quando a válvula V3 era ativada. Os gases com baixo tempo de retenção na coluna RT-U-BOND seguiam para a coluna Elite-GC GS MOLESIEVE onde eram separados. Depois que todos os gases detectáveis pelo TCD foram separados e detectados a válvula V2 foi desligada, de modo que o restante dos gases foram direcionados ao FID. A

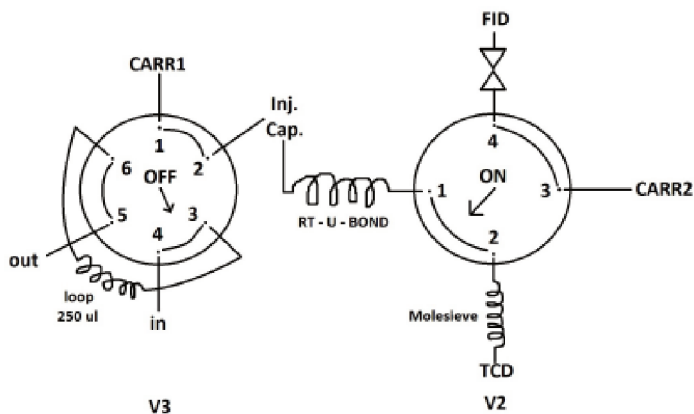


Figura 11 – Imagem do equipamento de cromatografia gasosa utilizada nos testes.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 12 – Sistema de válvulas dentro do CG.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 6 apresenta a lista das espécies detectadas e calibradas com seus respectivos tempos de retenção, para método com alíquota dos produtos de 250  $\mu\text{L}$ .

Os testes de SR e POX utilizando monolito com recobrimento foram analisados no CG utilizando uma amostra de 2 mL. O *loop* de amostragem

Tabela 6 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção, com alíquota de 250  $\mu\text{L}$  de amostra.

Composto	Tempo de retenção (min)	Detector
Monóxido de carbono CO	1,60	FID
Metano CH <sub>4</sub>	1,65	FID
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	2,20	FID
Eteno C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,40	FID
Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,59	FID
Metanol CH <sub>3</sub> OH	9,43	FID
Acetaldeído C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	10,04	FID
Etanol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	11,22	FID
Acetona C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	12,17	FID
Hidrogênio H <sub>2</sub>	2,62	TCD
Oxigênio O <sub>2</sub>	3,03	TCD
Nitrogênio N <sub>2</sub>	4,01	TCD

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Tabela 7 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção, com alíquota de 2 mL de amostra

Composto	Tempo de retenção (min)	Detector
Monóxido de carbono CO	2,11	FID
Metano CH <sub>4</sub>	2,17	FID
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	2,74	FID
Eteno C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,86	FID
Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,03	FID
Metanol CH <sub>3</sub> OH	9,89	FID
Acetaldeído C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	10,15	FID
Etanol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	11,28	FID
Acetona C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	12,12	FID
Hidrogênio H <sub>2</sub>	2,66	TCD
Oxigênio O <sub>2</sub>	3,17	TCD
Nitrogênio N <sub>2</sub>	4,14	TCD

Fonte: Elaborada pela autora (2018).

foi alterado para 2 mL a fim de diminuir incertezas experimentais, uma vez que com uma alíquota maior mais compostos são detectados. Com a alteração no tamanho da alíquota, o método cromatográfico precisou ser recalibrado e os tempos de retenção foram alterados. Não foi possível utilizar o sistema

de válvulas e dois métodos foram calibrados: um método para detectar os compostos no FID e outro para detectar os compostos no TCD. A Tabela 7 apresenta a lista das espécies detectadas e calibradas com seus respectivos tempos de retenção para o método com alíquota dos produtos de 2 mL.

### 3.3.4 Procedimentos experimentais

Antes da reação catalítica, o Ni presente na superfície do monolito foi reduzido com uma vazão de 5 % de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub> a 300 °C por 1h. O forno é então aquecido até a temperatura da reação, com fluxo de N<sub>2</sub> a uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, a fim de remover todo o H<sub>2</sub> e evitar que qualquer contaminante permaneça na tubulação e no reator. Antes da alimentação dos reagentes, a vazão de N<sub>2</sub> era alterada para a vazão total da reação de 5 L/min (vazão dos reagentes e diluente) e permaneceu nessa vazão por 20 min para estabilização térmica.

Para a reação de oxidação parcial, os reagentes alimentados foram etanol e ar. Para a reação de reforma a vapor, os reagentes foram etanol e água. As reações foram diluídas com 98 % de N<sub>2</sub> afim de reduzir os gradientes de temperatura e manter a mesma vazão total de 5 L.min<sup>-1</sup>, e conseqüentemente o mesmo tempo de residência. O tempo de residência utilizado em ambas as reações foi calculado por,

$$\tau = \frac{(m_{cat})}{\rho_{cat} \dot{V}}, \quad (3.5)$$

onde  $m_{cat}$  é a massa do catalisador (g),  $\rho_{cat}$  é a massa específica do Ni na temperatura ambiente (8,908 g/cm<sup>3</sup>) e  $\dot{V}$  é a vazão total dos reagentes (L/min).

Obtendo um tempo de residência de 0,285 ms na espuma sem recobrimento e 0,253 ms na espuma com recobrimento. Este valor está na mesma ordem de grandeza dos tempos de residência utilizados nos trabalhos de Salge, Deluga e Schmidt (2005) e Deluga et al. (2004).

### 3.3.5 Validações experimentais

Em estudo anterior (DURÃO, 2017), mostrou que após o teste catalítico o monolito apresenta acúmulo de carbono e conseqüentemente, desativação do catalisador. Sendo assim, após cada teste o monolito passou por etapa de regeneração a 500 °C com fluxo de ar de 100 cm<sup>3</sup>/min por 1h30min. Durão (2017) validou essa etapa de regeneração mostrando que a seletividade para H<sub>2</sub> e a conversão de etanol se mantinham praticamente constantes.

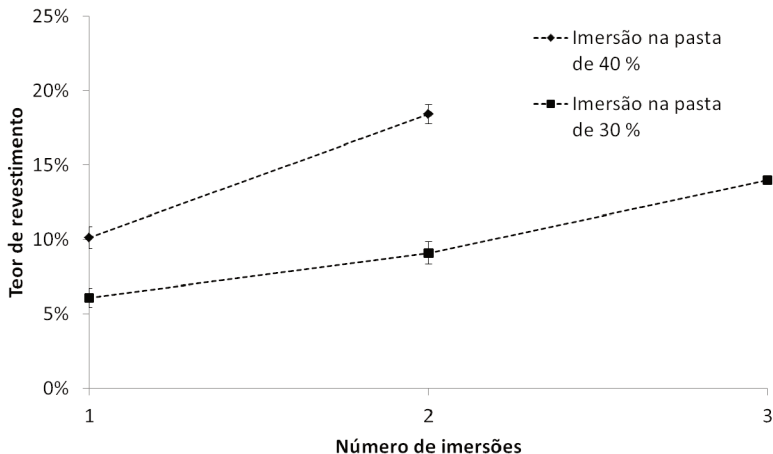
Os testes não foram realizados em duplicata, devido ao grande número de condições que deveriam ser analisadas. Para validar os resultados sem duplicata, antes de uma rodada de testes em uma mesma condição, e.g., variando apenas a temperatura, testes padrões eram realizados para verificar se a conversão e seletividade permaneciam os mesmos. O teste padrão utilizado era de POX a 550 °C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 REVESTIMENTO DO SUPORTE

Figura 13 apresenta os teores de revestimento obtidos em relação aos teores mássicos de alumina na pasta. Os teores foram calculados conforme Eq 3.1 da metodologia apresentada. Revestimentos do suporte foram obtidos com imersões das espumas nas pastas de 30 e 40 % de massa de alumina. Nos testes com mais de uma imersão da espuma na pasta, os teores obtidos foram acrescidos aos teores das imersões anteriores. Teores apresentados provém de média das amostras em duplicada, com desvio-padrão menor que 1 % em todos os pontos.

Figura 13 – Teores de revestimento em relação ao número de imersões nas pastas de 30 e 40 % em massa.

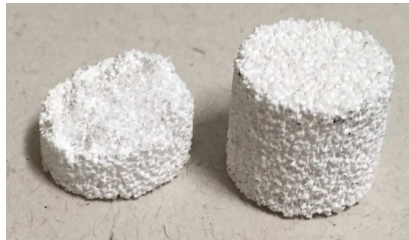


Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Observou-se com Figura 13, que se obtém maiores teores de revestimento com imersões na pasta de 40 %. Com duas imersões na pasta de 40 % o teor final obtido foi de 18,42 %, em média. Enquanto que após três imersões na pasta de 30 % o máximo de recobrimento obtido foi de 13,97 %, em média.

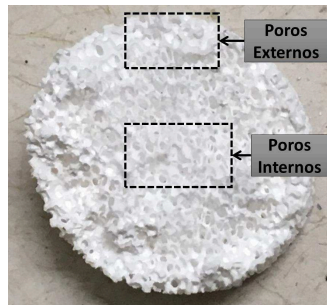
Espumas foram analisadas em MEV para avaliar a distribuição do recobrimento sobre o suporte. Para mensurar a espessura no MEV, foram utilizados fragmentos do monolito que expusessem a região interna dos mesmos. Figura 14 apresenta um fragmento do monolito e um monolito inteiro, para efeitos comparativos. Figura 15 apresenta as duas regiões em que a espessura da camada de revestimento foi analisada, dos poros externos e poros internos do monolito. Os poros externos são poros mais próximos da borda do monolito e poros internos, poros mais no centro do monolito.

Figura 14 – Comparação entre um fragmento do monolito usado para análises em MEV e monolito inteiro.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 15 – Poros externos e poros internos de um fragmento do monolito para determinação da espessura da camada de revestimento.

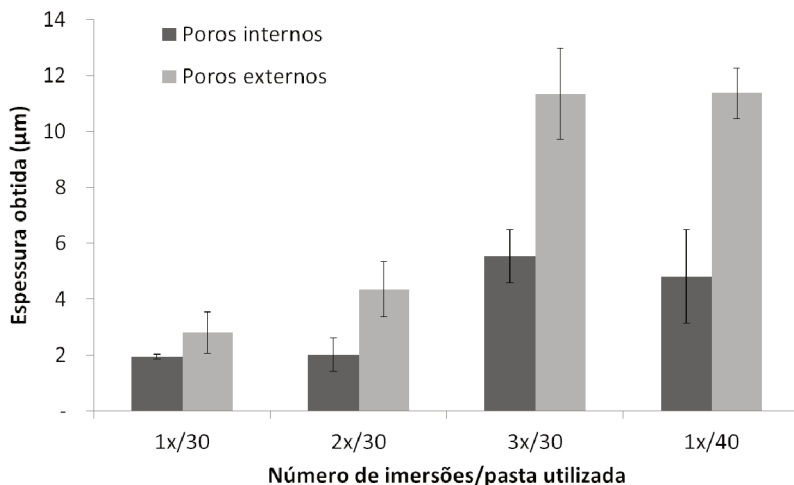


Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A Figura 16 apresenta a média das espessuras obtidas nos poros internos e externos para as diferentes condições em que o recobrimento foi preparado. Os valores apresentados na Figura 16 é uma média de todos os

pontos analisados nas regiões dos poros externos e internos do fragmento do monolito analisado.

Figura 16 – Espessuras obtidas nas regiões dos poros internos e externos em função da metodologia de produção do recobrimento.



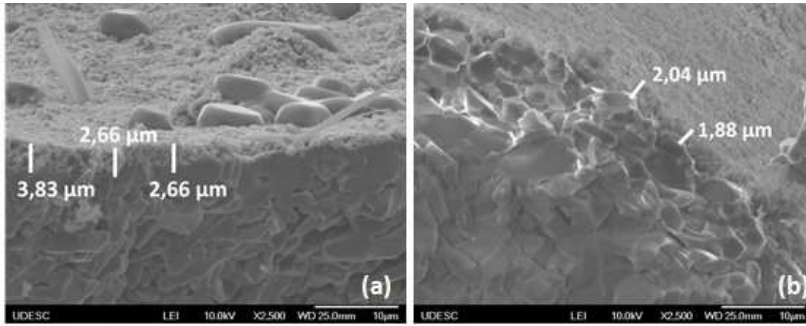
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

O monolito imerso uma vez na pasta com 30 % em massa obteve nos poros próximos da borda recobrimentos entre 2,5 e 4  $\mu\text{m}$  de espessura (Figura 17-a). E nos poros mais internos o recobrimento foi apenas de particulados, promovendo uma espessura aproximada de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 17-b). Observa-se na Figura 18, do monolito imerso na pasta de 30 % em massa, regiões sem recobrimento.

Nas Figuras 19 e 20 observam-se as espessuras para monolitos que foram imersas duas e três vezes na pasta de 30 %, respectivamente. Observa-se que após a segunda imersão as espessuras aumentaram para aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$  para os poros próximos da borda e no centro, respectivamente. Após três imersões as espessuras atingiram aproximadamente 11  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  de espessura nos poros mais externos e mais internos, respectivamente.

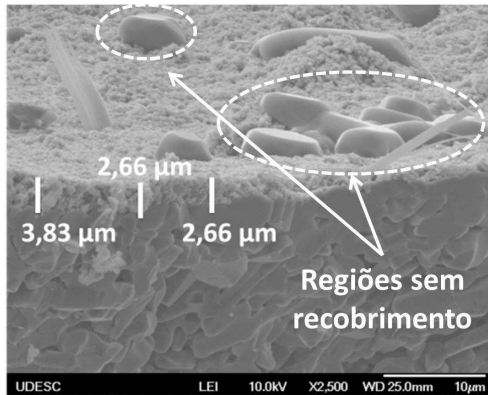
O monolito imerso uma vez na pasta com 40 % em massa obteve

Figura 17 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso em pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 18 – Imagem em MEV do monolito imerso em pasta de alumina 30 % em massa para evidenciar regiões sem revestimento.



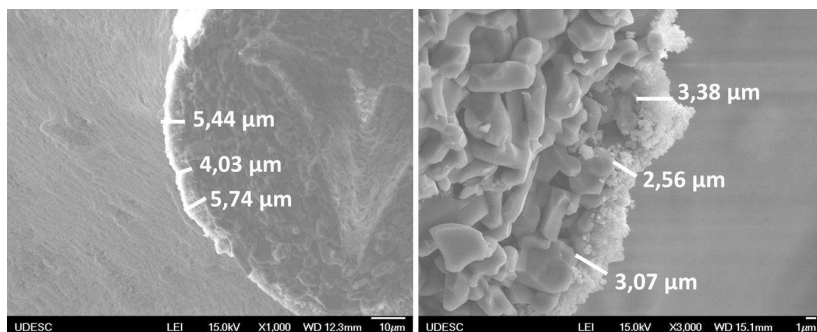
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

espessura da camada entre 10 e 12  $\mu\text{m}$  nos poros próximos da borda (Figura 21-a) e aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espessura nos poros mais internos (Figura 21-b).

As espessuras atingidas com três imersões na pasta de 30 % ficaram muito próximas das espessuras obtidas com uma imersão na pasta de 40 %. Mogalicherla e Kunzru (2010) obtiveram revestimentos uniformes de até 15

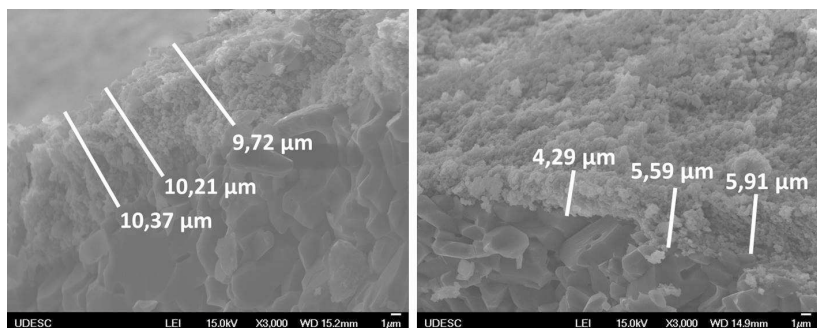


Figura 19 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso 2 vezes na pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 20 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso 3 vezes na pasta de alumina 30 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito.

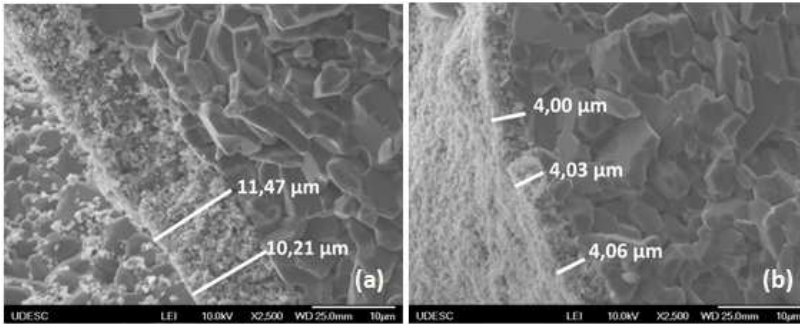


Fonte: Elaborada pela autora (2017).

% com pastas de 40 % em massa, sendo que acima desse teor mássico a homogeneidade do recobrimento foi prejudicada. Camadas de recobrimento maiores que 50  $\mu\text{m}$  proporcionam limitações de difusão interna (JOSHI; HAROLD; BALAKOTAIAH, 2010).

Na Figura 22 é possível observar que, morfologicamente, a espuma não apresentou alteração, uma vez que tanto o revestimento quanto o próprio monolito são de alumina. Além disso, não houve aparente entupimento de

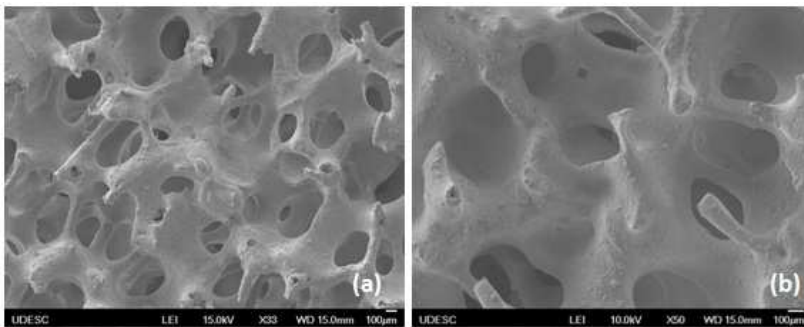
Figura 21 – Imagens em MEV para estimar a espessura do monolito imerso em pasta de alumina 40 % em massa: a) poros próximos da borda do monolito; b) poros internos do monolito.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

poros.

Figura 22 – Imagens em MEV do monolito de alumina: a) sem revestimento; b) com revestimento.



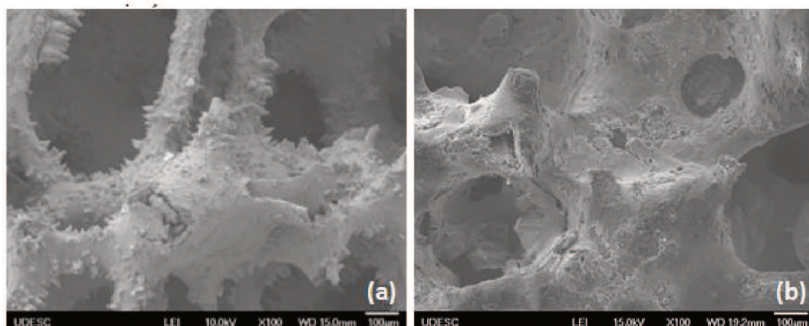
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

## 4.2 IMPREGNAÇÃO DA FASE ATIVA

A Figura 23 mostra os monolitos produzidos a partir da impregnação de Ni em espumas cerâmicas, com e sem a camada de revestimento. A Figura 24 evidencia regiões com aglomerações de Ni na amostra sem recobrimento. A espuma com revestimento foi preparada com uma imersão em pasta de

40 % em massa de alumina. O teor em massa do metal obtido na espuma com revestimento foi de 7,33 % e na espuma sem revestimento foi de 8,25 %. Teores calculados conforme Eq. 3.2. O maior teor de Ni na espuma sem revestimento pode ser devido às aglomerações formadas, conforme se observa na Figura 24.

Figura 23 – Imagens em MEV de espumas impregnadas com Ni: a) sem revestimento; b) com revestimento.



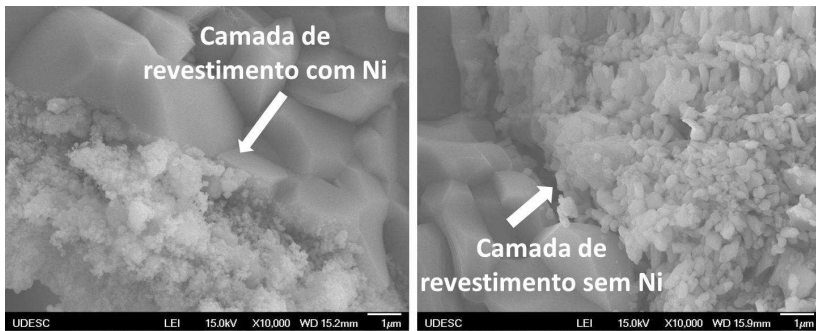
Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 24 – Imagens em MEV de espumas sem revestimento e impregnada com Ni, evidenciando as regiões com aglomerações de metal.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 25 – Imagens em MEV de espumas com revestimento ampliadas em 10.000x: a) com Ni; b) sem Ni.

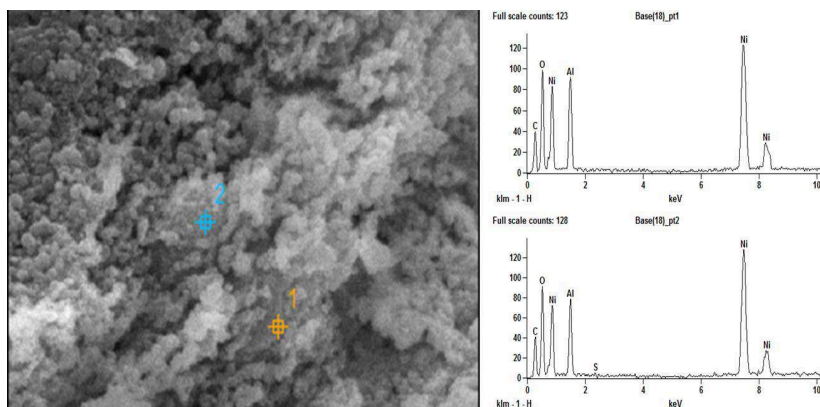


Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 25 mostra imagens em MEV com aproximação de 10.000 vezes da camada de revestimento de espuma com Ni (Figura 25-a) e sem Ni (Figura 25-b). Na amostra sem Ni é possível observar os grãos de alumina da camada de revestimento na faixa de  $0,5 \mu\text{m}$  e na amostra com Ni não é possível identificar os grãos de alumina, pois as partículas de Ni, na faixa de nm, estão recobrimento os grãos de alumina da camada de revestimento. Figura 26 mostra EDS da espuma com revestimento e Ni mostrando composição química da superfície e evidenciando que as partículas de Ni estavam dispersas sobre a camada de revestimento. A análise de EDS foi realizada em apenas uma região da amostra, mas pode ser conclusiva para toda a camada de revestimento pois a morfologia se apresentava igual em todas as regiões da amostra. Figura 27 mostra MEV da mesma amostra com revestimento e Ni com aproximação de 50.000 vezes. Com Figura 27 é possível observar que partículas de Ni estavam bem dispersas nos grãos de alumina, conforme desejado.

Com Figura 28, pode-se observar que a espuma com revestimento e impregnação de Ni apresentou fissuras na superfície. Essas fissuras são geradas na calcinação devido à diferença do coeficiente de expansão térmica da alumina e do Ni (PEREDA-AYO et al., 2013; OHRING, 2001). Degenstein, Subramanian e Schmidt (2006), observaram o mesmo fenômeno em monólitos com revestimento e impregnados com ródio quando o teor do metal era acima de 10 %, pois o teor de Rh estava acima do que poderia ser contido pela

Figura 26 – EDS de espuma com recobrimento e Ni ampliada em 35.000x.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

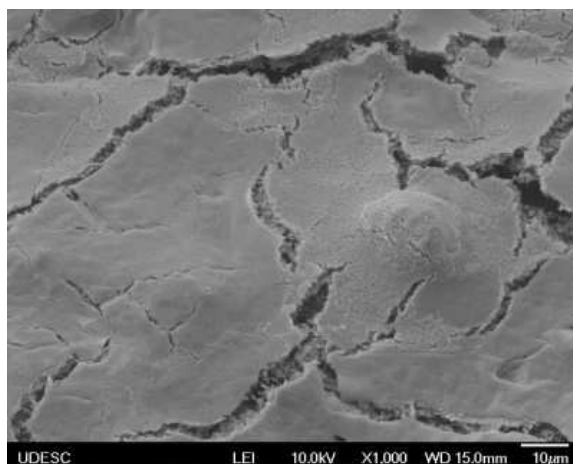
Figura 27 – Imagem em MEV de espuma com recobrimento e Ni ampliada em 50.000x.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

camada de revestimento, formando assim uma película de ródio. Novák et al. (2013) analisaram o efeito de fissuras na atividade catalítica, mostrando que essas fissuras podem melhorar o desempenho do catalisador, desde que tenham durabilidade mecânica, principalmente na preservação da adesão.

Figura 28 – MEV de espuma com camada de 11 % de revestimento e 7,33 % de Ni.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

A Figura 29 apresenta imagens em MEV das espumas, com e sem revestimento, após serem utilizadas em testes catalíticos. Nas Figuras 30 e 31 são apresentadas análises em EDS das mesmas espumas após os testes. Mesmo após os testes as espumas apresentaram partículas de Ni dispersos na espuma de alumina.

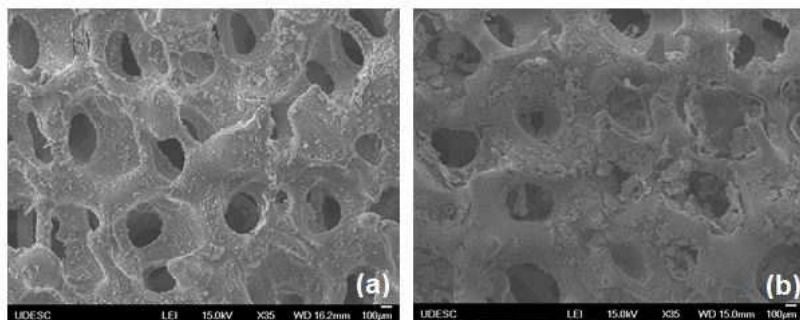
#### 4.2.1 Análises em XPS

Foram feitas análises dos orbitais O1s, Al2p, Ni2p e da banda de valência das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sem redução do metal.

A Figura 32 apresenta o orbital O1s da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem Ni, com energia de ligação de 531,52 eV. Este pico está vinculado ao oxigênio ligado ao alumínio para formação da estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IATSUNSKYI et al., 2015; DJEBAILI et al., 2015). A Figura 33 apresenta o orbital O1s da amostra  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde são observadas duas bandas, uma em 531,33 eV e outra em 529,40 eV. O pico de menor energia (e maior intensidade) está relacionado com o oxigênio da estrutura da espuma (IATSUNSKYI et al., 2015; DJEBAILI et al., 2015; UHLENBROCK et al., 1992) e seu valor indica que

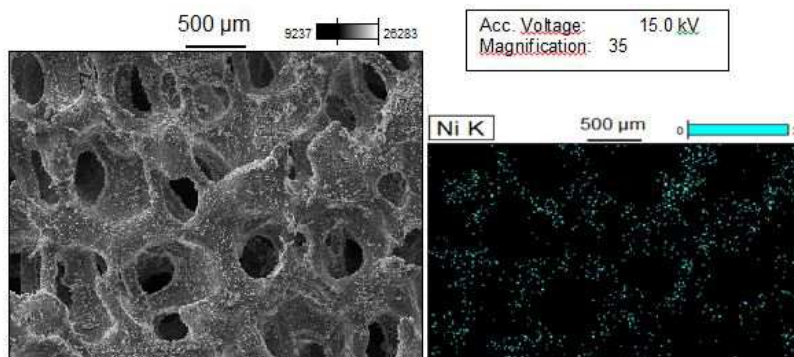


Figura 29 – Imagens em MEV de espumas impregnadas com Ni após serem utilizadas em testes catalíticos: a) sem revestimento; b) com revestimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

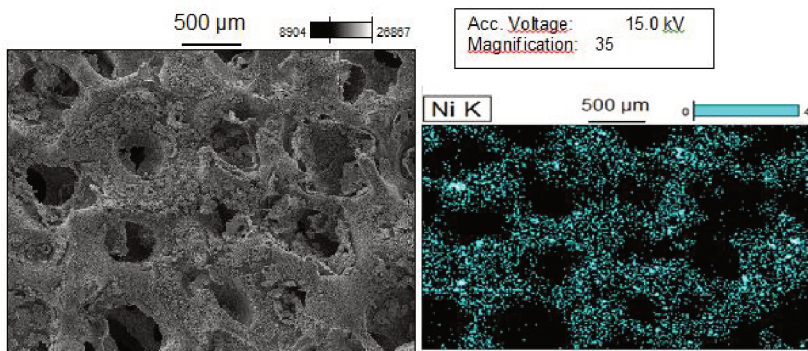
Figura 30 – Imagem em MEV e distribuição de Ni gerado em EDS de espuma impregnada com Ni e sem recobrimento após testes catalíticos.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

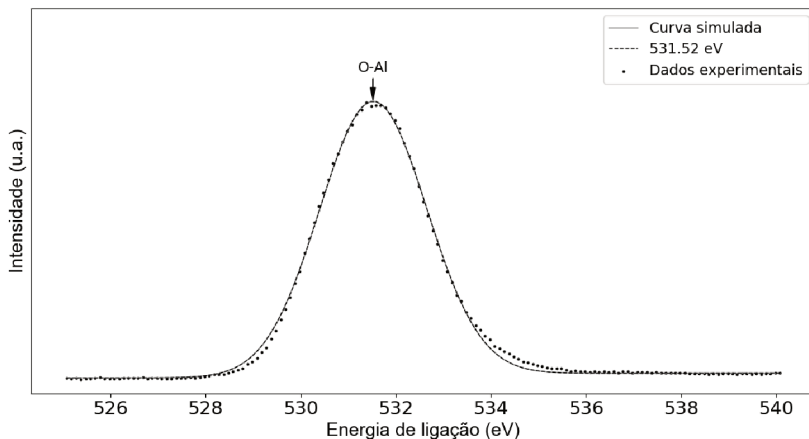
os átomos de oxigênio estão majoritariamente ligados ao níquel na superfície (UHLENBROCK et al., 1992). O pico de maior energia (e menor intensidade) está relacionado com o oxigênio de radicais OH adsorvidos na superfície da espuma (IATSUNSKYI et al., 2015; DJEBAILI et al., 2015; UHLENBROCK et al., 1992). O surgimento de radicais OH na superfície pode ocorrer a partir da quebra da molécula de  $H_2O$  ou decomposição de outros compostos, causada pela presença dos átomos de níquel, indicando que a superfície com

Figura 31 – Imagem em MEV e distribuição de Ni gerado em EDS de espuma impregnada com Ni e com recobrimento após testes catalíticos.



Fonte: Elaborada pela autora (2017).

Figura 32 – Espectro do orbital O1s da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem Ni.



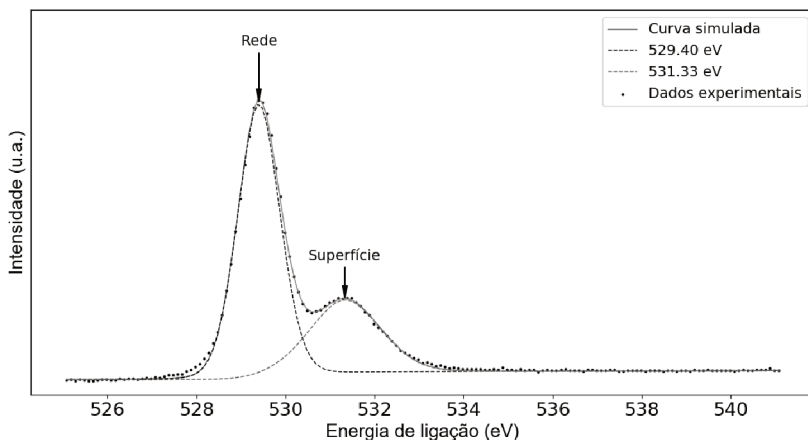
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Ni é cataliticamente ativa (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Este resultado corrobora com a atividade catalítica apresentada em espumas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com Pt no trabalho de Pakharukov et al. (2016).

A Figura 34 apresenta o espectro do orbital Al2p da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem Ni, onde se observa apenas um pico deconvoluído em 74,48 eV. Este pico é referente ao alumínio ligado no oxigênio na estrutura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (DJEBAILI



Figura 33 – Espectro do orbital O1s da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Ni.

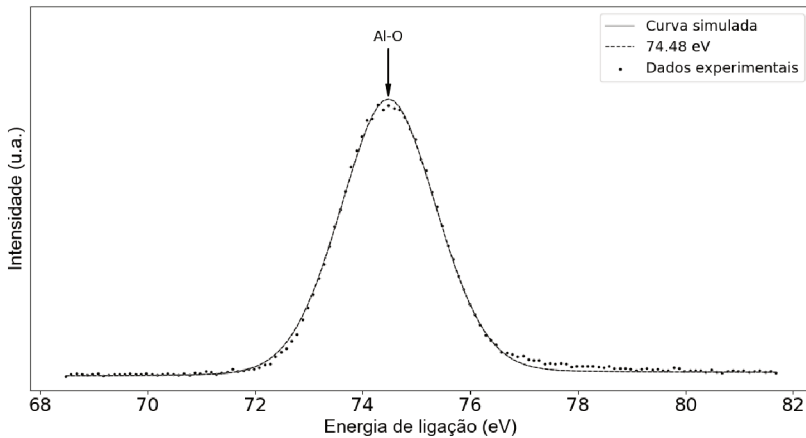


Fonte: Elaborada pela autora (2018).

et al., 2015). A Figura 35 apresenta espectro da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Ni, com um perfil mais complexo e presença de sete picos. Os picos com energias de ligação de 66,51, 67,61 e 68,69 eV estão relacionados com o orbital Ni3p (ŠARAPATKA, 1993; SHANG et al., 2016). O primeiro estado representa o níquel metálico e os dois seguintes são estados oxidados (ERTL et al., 1980). O terceiro pico também pode estar relacionado com elétrons inelásticos do orbital Ni3p (VENEZIA; LOXTON, 1988). O pico metálico é mais intenso que os demais, indicando que a superfície é cataliticamente ativa (PAKHARUKOV et al., 2016), em concordância com os resultados do orbital O1s.

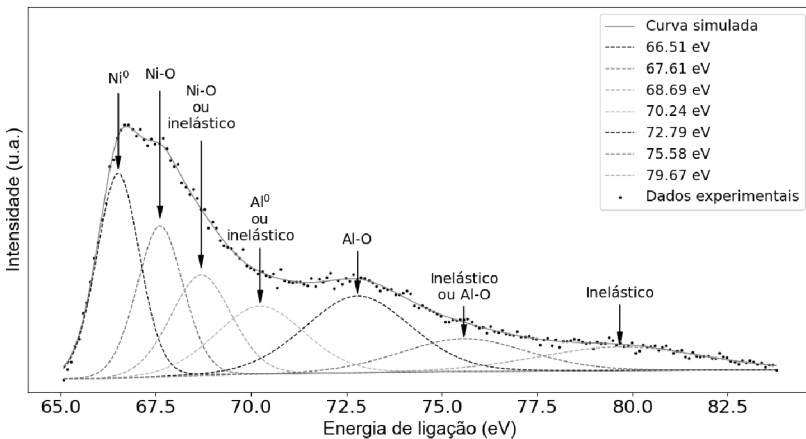
Os picos seguintes, localizados em 70,24, 72,79 e 75,58 eV, estão relacionados com os elétrons ejetados do orbital Al2p (VENEZIA; LOXTON, 1988). Os dois últimos estão relacionados com os elétrons ejetados de estados oxidados (VENEZIA; LOXTON, 1988), porém, devido a largura da banda, o pico localizado em 75,58 eV pode representar também elétrons inelásticos. Os picos inelásticos incluem os elétrons ejetados de átomos mais profundos na estrutura do material analisado. Estes elétrons realizarão mais colisões com os outros átomos até chegar na superfície, perdendo energia cinética por meio de colisões inelásticas. O equipamento de medição interpreta que

Figura 34 – Espectro do orbital Al2p da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem Ni.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

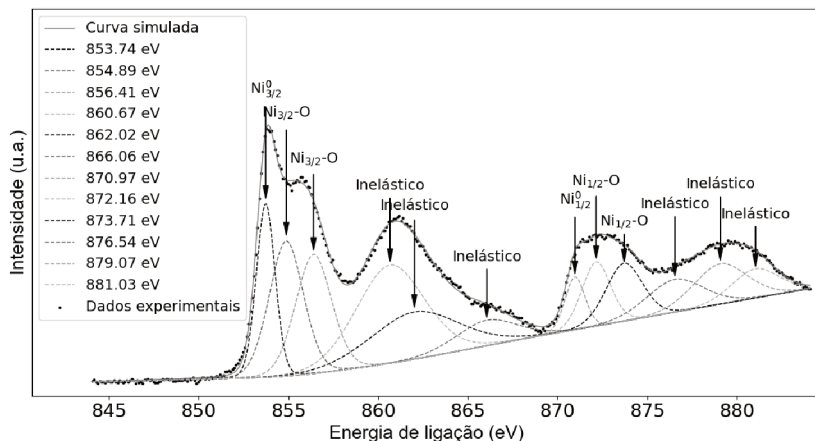
Figura 35 – Espectro dos orbitais Al2p e Ni3p da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Ni.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

menores energias cinéticas representam maiores energias de ligação, logo estes elétrons aparecem no espectro em uma banda deslocada para maiores energias de ligação e incluem elétrons ejetados de diversos orbitais (CARDOSO L. R. E DUARTE, 2018).

Figura 36 – Espectro do orbital Ni2p da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Ni.



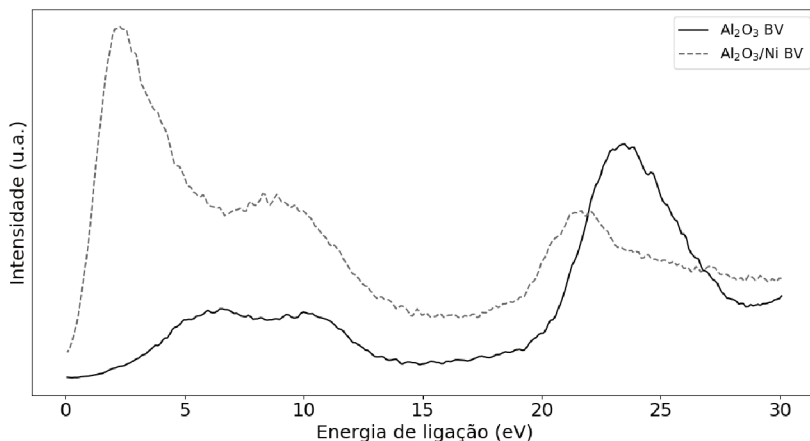
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A Figura 36 apresenta o espectro do orbital Ni2p da amostra com Ni, com a presença de doze picos. Os picos com energias de ligação de 853,74 eV e 870,97 eV evidenciam a presença de níquel metálico (Ni<sup>0</sup>). Os picos entre 854,89 e 856,41 eV e entre 872,16 e 873,71 eV, representam os estados oxidados. Os picos localizados em 860,67, 862,02 e 866,06 eV e 876,54, 879,07 e 881,03 eV representam os elétrons inelásticos da banda. Estes resultados mostram que a intensidade do níquel metálico é maior que os picos dos estados oxidados, indicando a atividade catalítica (PAKHARUKOV et al., 2016) da superfície e corroborando com as análises anteriores.

Os cálculos realizados com os resultados do XPS, mostram que 25% do sinal detectado é proveniente do Ni, em concordância com os elevados sinais deste elemento nos espectros apresentados. É importante ressaltar que o XPS faz a análise da superfície e, portanto, não considera os elementos atômicos presentes no volume do material. Devido a isso, a concentração percentual de Ni calculada a partir dos dados do XPS, é maior que a concentração calculada considerando a diferença de massa de toda a espuma antes e após a impregnação.

A Figura 37 apresenta o espectro da banda de valência para as amostras

Figura 37 – Espectro da banda de valência para as amostras com e sem Ni.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

com e sem Ni. Os resultados mostram que as emissões eletrônicas para a amostra com Ni iniciam entre 0 e 1,0 eV, corroborando com a literatura (NAKAJIMA et al., 2004). A amostra com Ni é caracterizada pela presença de elétrons fracamente ligados no orbital 3d (estados  $Ni^0$ ) (NAKAJIMA et al., 2004). O espectro sem Ni indica que o início da emissão eletrônica ocorre entre 2,0 e 3,0 eV, em concordância com a literatura (KONYUSHENKO et al., 2015). Comparando as duas amostras percebe-se uma redução da energia de ligação dos elétrons na banda de valência na amostra com Ni. Essa redução na energia de ligação na banda de valência contribui para o aumento da atividade catalítica na superfície da espuma, pois os elétrons se tornam mais acessíveis para participarem da catálise.

Percebeu-se ainda que os resíduos de nitrato presente na solução de  $Ni(NO_3)_2$  foram eliminados durante as etapas de secagem e calcinação, pois não foram detectados picos relativos ao nitrogênio nos espectros analisados.

### 4.3 TESTES CATALÍTICOS

A seguir serão apresentados os resultados dos testes catalíticos. Primeiro foi analisada a faixa de temperatura em que ocorre a ignição da

reação no catalisador. Então, foi realizada uma análise do efeito do recobrimento na atividade catalítica a partir da temperatura de ignição. A reação de POX foi detalhada para analisar os mecanismos envolvidos na reação.

#### 4.3.1 Temperatura de Ignição

A temperatura de ignição foi determinada para as reações de SR e POX. O monólito utilizado para esses testes foi produzido com uma imersão na pasta de 40 %, obtendo teor de recobrimento de 12,35 % e teor de Ni de 9,95 %. Primeiro realizaram-se testes nas temperaturas de 340, 390 e 440 °C. Testes de branco (espuma sem metal) também foram realizados nessas temperaturas para efeito de comparação do efeito do suporte nos resultados obtidos. Observou-se que a temperatura de ignição estava próxima de 390 °C. Assim, foram realizados testes de SR e POX na temperatura de 380 °C.

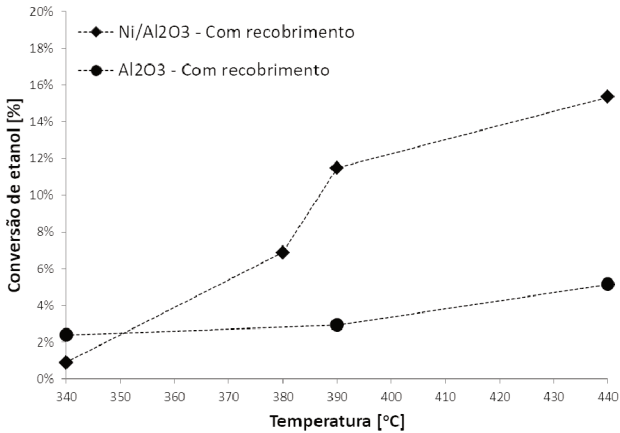
Figura 38 apresenta o gráfico de conversão de etanol (%) *versus* temperatura (°C) para a reação POX. Figura 39 apresenta o gráfico de conversão de etanol (%) *versus* temperatura (°C) para SR. Com as Figuras 38 e 39 foi possível obter uma tendência para a temperatura de ignição. As curvas de conversão do monólito Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se deslocam das curvas do branco (alumina sem metal) quando há a quebra das ligações C-C (RODRIGUES; SCHMAL, 2011).

Pelo método de interpolação determinou-se aproximadamente a temperatura de ignição. A temperatura de ignição encontrada para POX foi de aproximadamente 386 °C. Para SR a temperatura encontrada foi de 398 °C. Sendo assim, a temperatura de ignição do monólito Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser estimada em  $392 \pm 8$  °C, não apresentando diferença significativa entre as reações. Liu et al. (2002) encontrou a temperatura de ignição na faixa de 450 °C quando utilizou monólito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reação de POX de metano.

#### 4.3.2 Análise do efeito do recobrimento na atividade catalítica

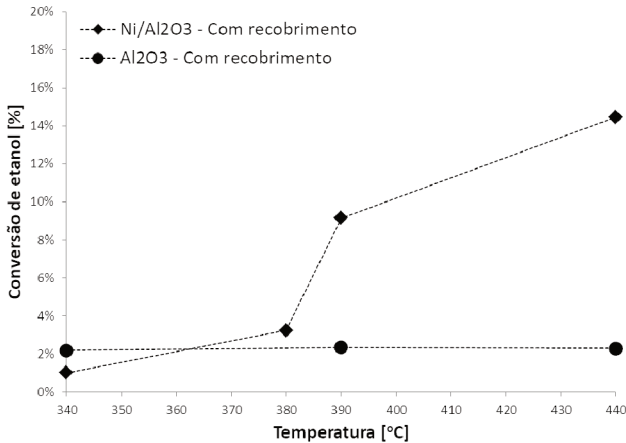
A análise do efeito do recobrimento na atividade catalítica foi realizada comparando monólitos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem recobrimento tanto para SR

Figura 38 – Tendência da temperatura de ignição para POX



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 39 – Tendência da temperatura de ignição para SR

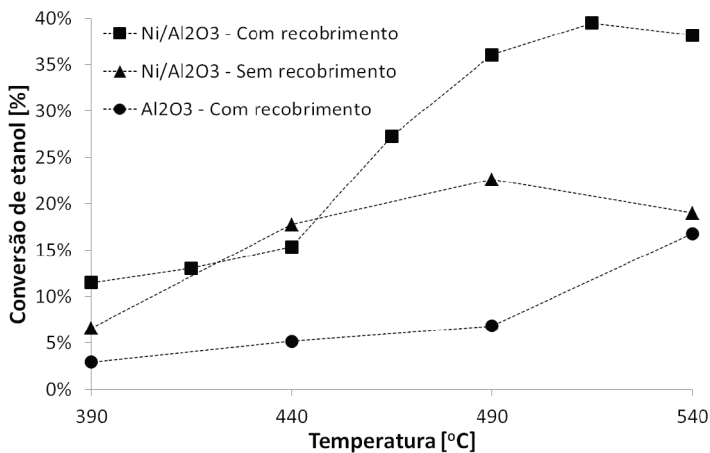


Fonte: Elaborada pela autora (2018).

quanto para POX. Os testes de branco também foram realizados e comparados para as duas reações. O efeito do recobrimento foi analisado por meio da conversão de etanol na faixa de temperatura de 390 até 540 °C. O monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento foi o mesmo utilizado nos testes para avaliar a

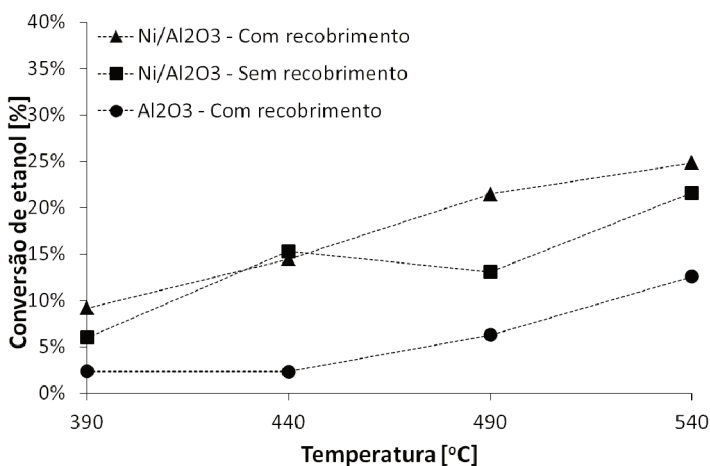
temperatura de ignição. No monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem recobrimento o teor de metal foi de 9,45 % de Ni.

Figura 40 – Conversão de etanol em função da temperatura da reação - POX



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 41 – Conversão de etanol em função da temperatura da reação - SR



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

A Figura 40 apresenta as conversões de etanol para a reação de POX. A Figura 41 apresenta as conversões de etanol para a reação de SR. Observa-se que nas temperaturas mais baixas (390 e 440 °C) a conversão do monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem revestimento de alumina não apresenta diferença significativa. Em temperaturas elevadas (490 e 540 °C) a conversão de etanol é maior com o monolito que foi recoberto com alumina antes da impregnação do metal, notando essa diferença principalmente para POX.

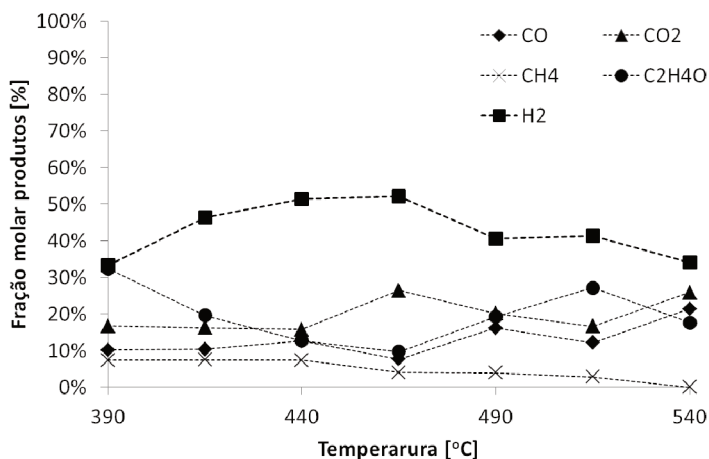
Com as Figuras 40 e 41 observa-se ainda que as espumas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem Ni também apresentam conversões de etanol em temperaturas mais elevadas (490 e 540 °C). No entanto, em todos os casos, com e sem recobrimento e para as duas reações (POX e SR), a conversão foi consideravelmente maior na presença de Ni. A conversão de etanol em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre devido ao favorecimento da reação de desidrogenação de etanol, formando acetaldeído,



Nas Figuras 42 e 43 são apresentadas as frações molares dos produtos formados na reação de POX, utilizando monolitos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem recobrimento, respectivamente. Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as frações molares dos produtos formados na reação de SR, utilizando monolitos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem recobrimento, respectivamente. Verifica-se uma diferença nas frações molares dos produtos na mesma reação, utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com e sem recobrimento. Pérez-Cadenas et al. (2005) mostraram que a camada de recobrimento ao alterar a porosidade do monolito contribui em termos de seletividade. Comparando as Figuras 42 e 43 se observa que a seletividade para acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) reduz consideravelmente já em temperaturas baixas e aumenta em relação ao H<sub>2</sub>, quando se utiliza monolito com recobrimento. Comparando as Figuras 44 e 45 se observa um aumento na seletividade de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 490 e 540 °C, quando se utiliza monolito com recobrimento.



Figura 42 – Distribuição dos produtos na reação de POX utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento.



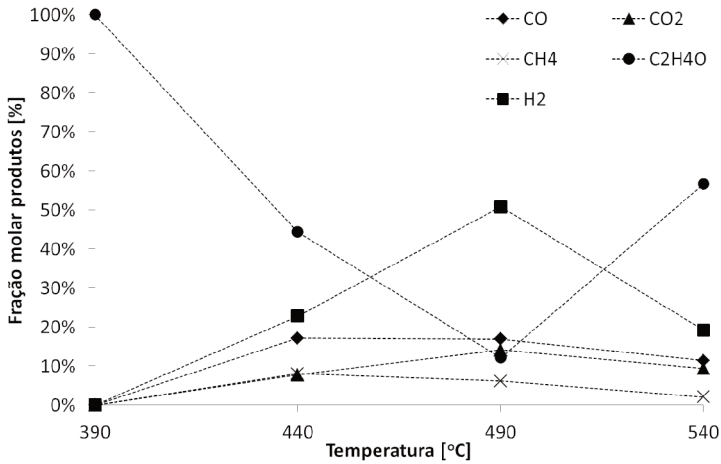
Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Segundo Vlachos e Caratzoulas (2010) aumentar a seletividade para o produto de interesse é um dos fatores mais importantes para melhorar a eficiência de um processo. Melhorando a seletividade é possível reduzir resíduos e evitar gasto energético para separação dos componentes. A melhor seletividade para H<sub>2</sub> foi observada nos testes de SR utilizando monolito com recobrimento.

#### 4.3.3 Análise dos mecanismos de reação

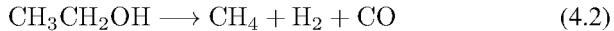
Segundo Hou et al. (2015), diferentes esquemas para a reforma de etanol em meio catalítico já foram apresentados. Mesmo devido às complexas variações dos catalisadores e das condições da reação, alguns passos principais são consenso em diferentes rotas. A decomposição do etanol (4.2) e a desidrogenação do etanol em acetaldeído (4.1) são evidenciados por alguns autores como as rotas primárias de decomposição do etanol (HOU et al., 2015; KUMAR; PRASAD; SHARMA, 2014; CONTRERAS et al., 2014). Na Figura 42 se observa que os produtos formados a 390 °C são C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. Parte do CO produzido na decomposição de etanol reagiu

Figura 43 – Distribuição dos produtos na reação de POX utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem recobrimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

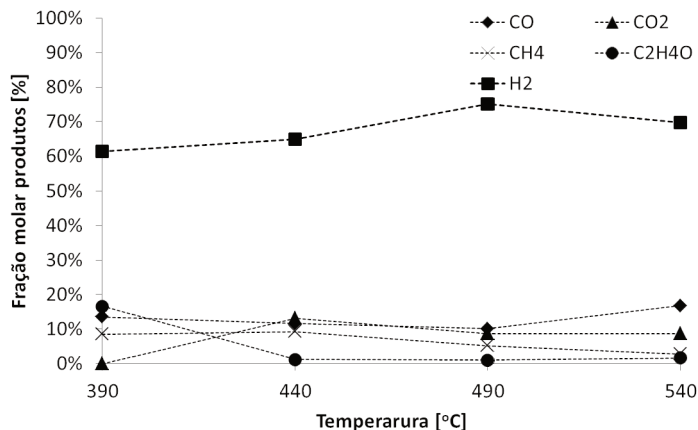
com o O<sub>2</sub> alimentado, produzindo CO<sub>2</sub> (4.3). Esses resultados corroboram com os resultados encontrados por (RODRIGUES; SCHMAL, 2011).



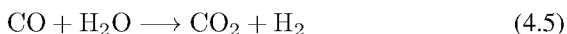
Após 440 °C se observa um decréscimo na produção de CH<sub>4</sub>. Segundo (RODRIGUES; SCHMAL, 2011), a menor produção de CH<sub>4</sub> na presença de O<sub>2</sub> indica que a reação de oxidação do metano ocorreu (4.4), formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. E entre 440 e 465 a reação de deslocamento água-gás (4.5) pode ter sido favorecida, uma vez que a produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentou e a produção de CO foi reduzida.



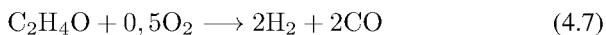
Figura 44 – Distribuição dos produtos na reação de SR utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com recobrimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).



A diminuição na produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O pode ter ocorrido por duas reações: a reação de decomposição de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (4.6) e a oxidação parcial do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (4.7) (HOU et al., 2015; WANG; WANG, 2008).



A diminuição da fração molar do H<sub>2</sub> nas temperaturas mais altas em POX pode ter ocorrido devido à oxidação do H<sub>2</sub> (4.8).

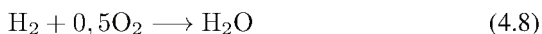
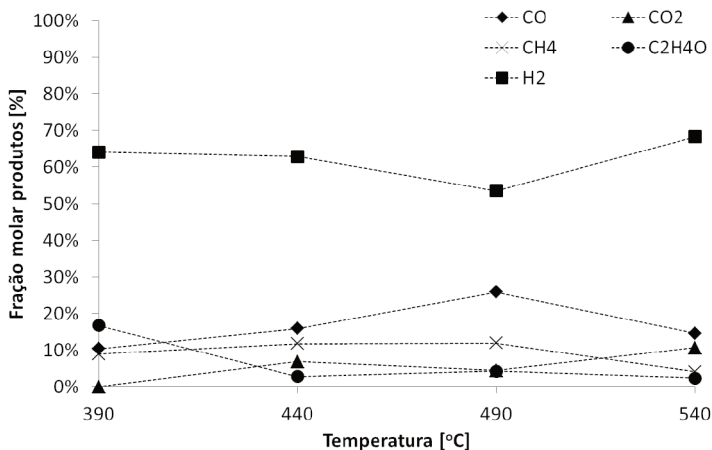


Figura 45 – Distribuição dos produtos na reação de SR utilizando monolito de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem recobrimento.

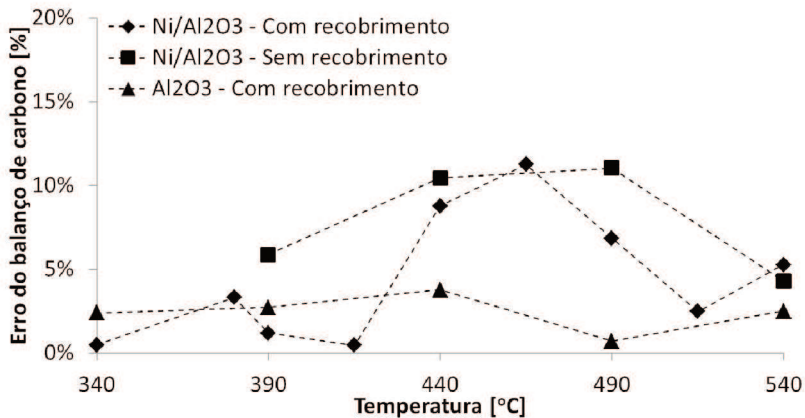


Fonte: Elaborada pela autora (2018).

#### 4.3.4 Erro do balanço de carbono

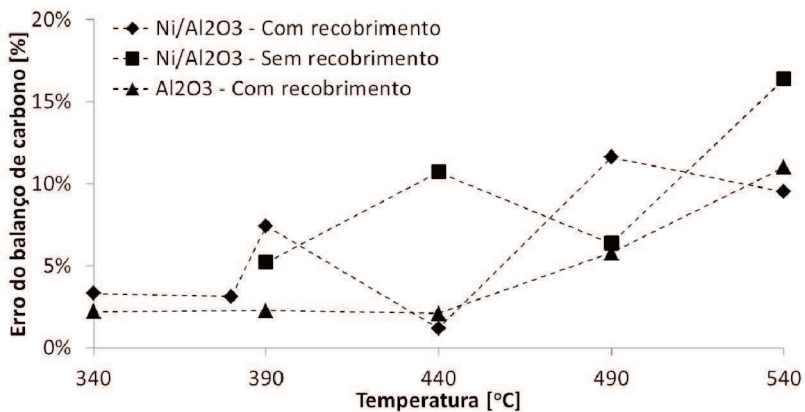
As Figuras 46 e 47 apresentam os erros de balanço de carbono dos testes realizados das reações de POX e SR, respectivamente. O balanço de carbono foi avaliado em todos os testes. Para os testes de POX o maior erro do balanço de carbono obtido foi de aproximadamente 11 %, enquanto para SR o maior erro obtido foi de 16 %. O aumento do erro para SR foi devido a presença de água como reagente e a facilidade desta em condensar antes da reação, condensando parte do etanol. Outros fatores que influenciaram o balanço de carbono foram a formação de coque sobre a espuma, a incerteza na alimentação de etanol pelo saturador e a incerteza na calibração do CG.

Figura 46 – Erro do balanço de carbono nas reações de POX.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).

Figura 47 – Erro do balanço de carbono nas reações de SR.



Fonte: Elaborada pela autora (2018).



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Foram produzidos e caracterizados monolitos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para uso como reatores de baixo tempo de residência em reações de reforma a vapor e oxidação parcial do etanol. Os monolitos foram revestidos com camada porosa, mostrando melhoras na distribuição das partículas da fase ativa do catalisador e, conseqüentemente, melhoras na atividade catalítica. Partículas de Ni foram impregnadas no monolito, proporcionando uma superfície cataliticamente ativa. Altas conversões e seletividade para H<sub>2</sub> foram observadas em temperaturas acima de 440 °C.

#### 5.1.1 Revestimento do suporte

- A produção da camada de revestimento com uma imersão na pasta de 40 % foi considerada a melhor condição, uma vez que apresenta resultados semelhantes a espuma imersa 3 vezes na pasta de 30 %, reduzindo em tempo de processo.

- A espessura obtida com uma imersão na pasta de 40 % não promove controle da reação por difusão interna.

#### 5.1.2 Impregnação de Ni

- A espuma com revestimento apresentou menor teor do metal aderido sobre o suporte quando comparada com espuma sem revestimento. Porém, com auxílio de imagens em MEV foi possível observar que amostra sem recobrimento apresentava aglomerados de Ni e amostra com recobrimento apresentava uma impregnação mais homogênea, sem formação de aglomerados do metal.

- Observou-se por meio de imagens em MEV que processo de impregnação de Ni foi satisfatório para distribuição das partículas em toda a superfície do monolito.

- Com análises em XPS foi possível observar que as partículas de Ni impregnadas no monolito apresentavam espécies não-oxidadas ( $\text{Ni}^0$ ), essenciais para atividades catalíticas.

- Nas análises de XPS foi possível observar que a superfície ficou cataliticamente ativa na presença de Ni, alterando os espectros dos orbitais  $\text{O}1s$  e  $\text{Al}2p$  e reduzindo a energia de ligação dos elétrons na banda de valência, tornando-os mais acessíveis para participarem da catálise.

### 5.1.3 Testes catalíticos

- A temperatura de ignição do monolito de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é de aproximadamente  $392 \pm 8$  °C, para ambas as reações POX e SR.

- Tanto na reação de SR quanto na reação de POX, o monolito sem Ni, apresentou atividade catalítica em temperaturas acima de 440 °C. Porém, em todos os testes com Ni a conversão de etanol foi consideravelmente maior do que nos testes sem Ni.

- A camada de revestimento influenciou positivamente tanto a conversão, quanto a seletividade na atividade catalítica de ambas reações. A conversão de etanol aumentou em temperaturas acima de 440 °C. E em condições abaixo de 440 °C, onde não apresentou diferença na conversão nas duas reações, o recobrimento influenciou na seletividade do catalisador.

- A maior conversão foi obtida nos testes de POX com recobrimento.

- A maior seletividade para  $\text{H}_2$  foi observada na reação de SR, quando utilizado monolito com recobrimento.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Análise de área BET de monolitos antes e após revestimento para avaliar o aumento na área superficial.
2. Caracterização por quimissorção para mensurar a área metálica, porosidade e a dispersão das partículas do metal promovida pelo processo de impregnação da fase ativa.



3. Análises de XPS com amostras reduzidas em H<sub>2</sub> para verificar o quanto a etapa de redução dos monolitos influencia na superfície catalítica.
4. Impregnação do metal no estado de valência zero.
5. Avaliar a atividade catalítica do monolito Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reação de reforma autotérmica de etanol.
6. Comparar os resultados obtidos com outros metais, como por exemplo a platina, que é um metal nobre.



## REFERÊNCIAS

- AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. part i: Alumina washcoats. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 20, n. 7, p. 815–824, 2000.
- AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. part i: Alumina washcoats. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 20, n. 7, p. 815–824, 2000.
- AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs. **Journal of materials science**, Springer, v. 35, n. 4, p. 951–960, 2000.
- AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; EKONOMAKOU, A. The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs. **Journal of materials science letters**, Springer, v. 18, n. 17, p. 1421–1424, 1999.
- AKANDE, A. J.; IDEM, R. O.; DALAI, A. K. Synthesis, characterization and performance evaluation of ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 287, n. 2, p. 159–175, 2005.
- AL-MUSA, A. et al. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over cu catalysts supported on rare earth oxides (reos). **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 39, n. 3, p. 1350–1363, 2014.
- AL-MUSA, A. et al. Steam reforming of iso-octane toward hydrogen production over mono-and bi-metallic cu–co/ceo<sub>2</sub> catalysts: structure-activity correlations. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 39, n. 34, p. 19541–19554, 2014.
- AMBROISE, E. et al. Exhaust gas recirculation for on-board hydrogen production by isooctane reforming: Comparison of performances of metal/ceria–zirconia based catalysts prepared through pseudo sol–gel or impregnation methods. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 154, n. 1-2, p. 133–141, 2010.
- AUPRÊTRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. **Catalysis Communications**, Elsevier, v. 3, n. 6, p. 263–267, 2002.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRO, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 109, n. 1-3, p. 11–36, 2005.

BAEYENS, J. et al. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier, v. 47, p. 60–88, 2015.

BANERJEE, R.; ROY, S.; BOSE, P. K. Hydrogen-egr synergy as a promising pathway to meet the pm–nox–bsfc trade-off contingencies of the diesel engine: a comprehensive review. **International journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 40, n. 37, p. 12824–12847, 2015.

BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 6052–6056, 2010.

BARUAH, R. et al. Advances in ethanol autothermal reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 51, p. 1345–1353, 2015.

BASINI, L. Fuel rich catalytic combustion: Principles and technological developments in short contact time (sct) catalytic processes. **Catalysis today**, Elsevier, v. 117, n. 4, p. 384–393, 2006.

BRAGA, A. H. et al. Steam reforming of acetone over ni-and co-based catalysts: effect of the composition of reactants and catalysts on reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 195, p. 16–28, 2016.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. [S.l.]: Academic press, 2013.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 26, n. 4, p. 381–397, 2001.

BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior**. [S.l.]: Elsevier Amsterdam, 2014.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 77, n. 4, p. 299–314, 2003.

- CARDOSO L. R. E DUARTE, D. A. Análise por xps de espumas cerâmicas de  $\text{al}_2\text{o}_3$  metalizadas com ni. No prelo, 2018.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, Elsevier, v. 32, n. 1-2, p. 33–177, 2004.
- COMAS, J. et al. Bio-ethanol steam reforming on ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 98, n. 1-2, p. 61–68, 2004.
- CONTRERAS, J. et al. Catalysts for h<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014.
- CRISTIANI, C. et al. Activation of metallic open-cell foams via washcoat deposition of ni/mgal<sub>2</sub>o<sub>4</sub> catalysts for steam reforming reaction. **Catalysis today**, Elsevier, v. 197, n. 1, p. 256–264, 2012.
- CRISTIANI, C. et al. Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in  $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> slurries for dip-coating. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 105, n. 3-4, p. 492–498, 2005.
- CRISTIANI, C. et al. Towards the rationalization of the washcoating process conditions. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 147, p. S24–S29, 2009.
- DEGENSTEIN, N.; SUBRAMANIAN, R.; SCHMIDT, L. Partial oxidation of n-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoat loading and catalyst morphology. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 305, n. 2, p. 146–159, 2006.
- DELUGA, G. et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 303, n. 5660, p. 993–997, 2004.
- DIEHM, C.; KALTSCHMITT, T.; DEUTSCHMANN, O. Hydrogen production by partial oxidation of ethanol/gasoline blends over rh/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. **Catalysis today**, Elsevier, v. 197, n. 1, p. 90–100, 2012.
- DJEBAILI, K. et al. Xps, ftir, edx, and xrd analysis of al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> scales grown on pm2000 alloy. **Journal of Spectroscopy**, Hindawi, v. 2015, 2015.
- DREYER, B. et al. Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: n-decane, n-hexadecane, and jp-8. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 307, n. 2, p. 184–194, 2006.

DURÃO, J. P. A. **Hydrogen production from ethanol through steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming in a short contact time Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reactor**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Técnico de Lisboa, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Lisboa, 2017.

ERIKSSON, S. et al. Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications. **Catalysis today**, Elsevier, v. 100, n. 3-4, p. 447–451, 2005.

ERTL, G. et al. Xps study of copper aluminate catalysts. **Applications of Surface Science**, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 49–64, 1980.

FAURE, R. et al. Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 303–312, 2011.

FERNÁNDEZ, A. et al. Investigation of a pt containing washcoat on sic foam for hydrogen combustion applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 180, p. 336–343, 2016.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas: Comsol Multiphysics**. [S.l.]: LTC, 2009.

FRUSTERI, F. et al. Ch<sub>4</sub> decomposition on ni and co thin layer catalysts to produce h<sub>2</sub> for fuel cell. **Catalysis today**, Elsevier, v. 171, n. 1, p. 60–66, 2011.

GAO, N. et al. Steam reforming of biomass tar for hydrogen production over nio/ceramic foam catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 40, n. 25, p. 7983–7990, 2015.

HARTMANN, M. et al. Catalytic partial oxidation of iso-octane over rhodium catalysts: An experimental, modeling, and simulation study. **Combustion and Flame**, Elsevier, v. 157, n. 9, p. 1771–1782, 2010.

HOHN, K.; SCHMIDT, L. Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over rh-coated spheres. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 211, n. 1, p. 53–68, 2001.

HOU, T. et al. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 44, p. 132–148, 2015.

HOU, Z. et al. Production of synthesis gas via methane reforming with co<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble-(rh-) promoted ni catalysts.

**International journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 31, n. 5, p. 555–561, 2006.

IATSUNSKYI, I. et al. Structural and xps characterization of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated porous silicon. **Vacuum**, Elsevier, v. 113, p. 52–58, 2015.

JIANG, P. et al. Preparation and properties of a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  washcoat deposited on a ceramic honeycomb. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 190, n. 2-3, p. 314–320, 2005.

JOSHI, S. Y.; HAROLD, M. P.; BALAKOTAIAH, V. Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 65, n. 5, p. 1729–1747, 2010.

KAPTEIJN, F.; DEUGD, R. M. de; MOULIJN, J. A. Fischer–tropsch synthesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 105, n. 3-4, p. 350–356, 2005.

KONYUSHENKO, M. et al. Experimental determination of the top of the valence band in amorphous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Technical Physics Letters**, Springer, v. 41, n. 10, p. 922–925, 2015.

KUMAR, A.; PRASAD, R.; SHARMA, Y. Steam reforming of ethanol: production of renewable hydrogen. **Int. J. Environ. Res. Dev**, v. 4, p. 2249–3131, 2014.

LEUNG, P. et al. Raising the fuel heating value and recovering exhaust heat by on-board oxidative reforming of bioethanol. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 6, p. 780–788, 2010.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering 3rd edition john wiley and sons. **New York**, 1999.

LI, C.; CHEN, Y.-W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, Elsevier, v. 256, n. 2, p. 457–465, 1995.

LIBERATORI, J. et al. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 327, n. 2, p. 197–204, 2007.

LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured ni catalysts. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 130, n. 1-2, p. 30–37, 2004.

LIGURAS, D. K.; KONDAKIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 43, n. 4, p. 345–354, 2003.

LIU, Z.-W. et al. Pulse study on the partial oxidation of methane over ni/ $\theta$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 189, n. 2, p. 283–293, 2002.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. [S.l.]: Editora E-papers, 2002.

MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported pt catalysts. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 145, n. 1, p. 10–15, 2005.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 315, p. 1–17, 2006.

MOGALICHERLA, A. K.; KUNZRU, D. Effect of method of preparation on activity of pd/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> monolith catalysts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 88, n. 3, p. 367–375, 2010.

MOON, D. J. et al. Ni-based catalyst for partial oxidation reforming of iso-octane. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 272, n. 1-2, p. 53–60, 2004.

NAKAJIMA, N. et al. Valence-band satellites in ni: A photoelectron spectroscopic study. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 23, p. 233103, 2004.

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

NOVÁK, V. et al. Effect of cavities and cracks on diffusivity in coated catalyst layer. **Catalysis today**, Elsevier, v. 216, p. 142–149, 2013.

NPL. **National Physical Laboratory, XPS and AES Average Matrix Relative Sensitivity Factors**. Disponível em: <<http://www.npl.co.uk/science-technology/surface-and-nanoanalysis/services/xps-and-aes-average-matrix-relative-sensitivity-factors>>. Acesso em: 11 mai, 2018.

OHRING, M. **Materials science of thin films**. [S.l.]: Elsevier, 2001.



- PAKHARUKOV, I. Y. et al. In situ xps studies of kinetic hysteresis in methane oxidation over pt/ $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 278, p. 135–139, 2016.
- PEREDA-AYO, B. et al. Characterization of pt and ba over alumina washcoated monolith for nox storage and reduction (nsr) by fib-sem. **Catalysis today**, Elsevier, v. 216, p. 50–56, 2013.
- PÉREZ-CADENAS, A. F. et al. High performance monolithic catalysts for hydrogenation reactions. **Catalysis today**, Elsevier, v. 105, n. 3-4, p. 623–628, 2005.
- PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 41, n. 1-3, p. 129–137, 1998.
- RODRIGUES, C. P.; SCHMAL, M. Nickel–alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 36, n. 17, p. 10709–10718, 2011.
- SADYKOV, V. et al. Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: design and performance. **international journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 40, n. 24, p. 7511–7522, 2015.
- SALGE, J.; DELUGA, G.; SCHMIDT, L. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 235, n. 1, p. 69–78, 2005.
- SANTOS, D. et al. Characterization of steam-reforming catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, SciELO Brasil, v. 21, n. 2, p. 203–209, 2004.
- ŠARAPATKA, T. Xps-xaes study of charge transfers at ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>/al systems. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 212, n. 1-2, p. 37–42, 1993.
- SCHMAL, M. Catálise heterogênea. **Rio de Janeiro: Synergia**, p. 33, 2011.
- SHANG, H. et al. Enhanced activity of supported ni catalysts promoted by pt for rapid reduction of aromatic nitro compounds. **Nanomaterials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 6, p. 103, 2016.
- SHANG, Z. et al. Highly active and stable alumina supported nickel nanoparticle catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 201, p. 302–309, 2017.

SONG, J. H. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over ni-sr-al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-zro<sub>2</sub> aerogel catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 424, p. 342–350, 2016.

TRAXEL, B.; HOHN, K. Partial oxidation of methanol at millisecond contact times. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 244, n. 1, p. 129–140, 2003.

UHLENBROCK, S. et al. The influence of defects on the ni 2p and o 1s xps of nio. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 4, n. 40, p. 7973, 1992.

VALENTINI, M. et al. The deposition of  $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. **Catalysis today**, Elsevier, v. 69, n. 1-4, p. 307–314, 2001.

VENEZIA, A.; LOXTON, C. Low pressure oxidation of ni<sub>3</sub>al alloys at elevated temperatures as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and auger spectroscopy. **Surface Science**, Elsevier, v. 194, n. 1-2, p. 136–148, 1988.

VERGUNST, T.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Monolithic catalysts—non-uniform active phase distribution by impregnation. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 213, n. 2, p. 179–187, 2001.

VILLEGAS, L.; MASSET, F.; GUILHAUME, N. Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on ni distribution and on autothermal reforming activity. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 320, p. 43–55, 2007.

VLACHOS, D. G.; CARATZOULAS, S. The roles of catalysis and reaction engineering in overcoming the energy and the environment crisis. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 18–29, 2010.

WANAT, E. C.; SUMAN, B.; SCHMIDT, L. D. Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 235, n. 1, p. 18–27, 2005.

WANG, H.; RUCKENSTEIN, E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 204, n. 1, p. 143–152, 2000.

WANG, W.; WANG, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 33, n. 19, p. 5035–5044, 2008.

---

WU, X. et al. Influence of an aluminized intermediate layer on the adhesion of a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  washcoat on fecral. **Surface and coatings technology**, Elsevier, v. 190, n. 2-3, p. 434–439, 2005.

XU, X.; MOULIJN, J. A. Transformation of a structured carrier into structured catalyst. **CHEMICAL INDUSTRIES-NEW YORK-MARCEL DEKKER-**, MARCEL DEKKER AG, p. 599–616, 1998.

XUE, Q.; GAO, L.; LU, Y. Sulfur-tolerant  $\text{Pt}/\text{gd}_2\text{o}_3\text{-ceo}_2\text{-al}_2\text{o}_3$  catalyst for high efficiency  $\text{H}_2$  production from autothermal reforming of retail gasoline. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 146, n. 1-2, p. 103–109, 2009.

YANG, W. et al. Mesoscale combustion of ethanol and dimethyl ether over  $\text{Pt}/\text{zsm-5}$ : Differences in combustion characteristics and catalyst deactivation. **Fuel**, Elsevier, v. 165, p. 1–9, 2016.

YANHUI, W.; DIYONG, W. The experimental research for production of hydrogen from n-octane through partially oxidizing and steam reforming method. **International journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 26, n. 8, p. 795–800, 2001.

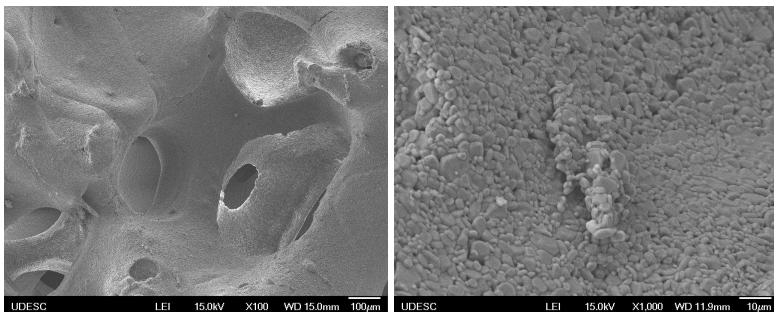
ZAPF, R. et al. Detailed characterization of various porous alumina-based catalyst coatings within microchannels and their testing for methanol steam reforming. **Chemical Engineering Research and Design**, Elsevier, v. 81, n. 7, p. 721–729, 2003.



## APÊNDICE A – IMAGENS EM MEV DOS MONOLITOS PRODUZIDOS

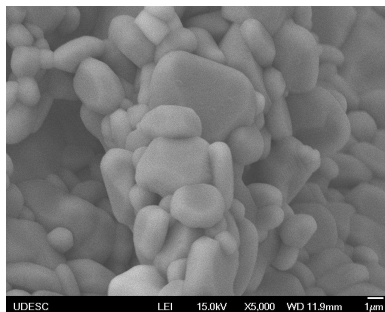
A seguir serão apresentados as imagens em MEV dos monolitos produzidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura A.01 – Imagens de MEV de monolito comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



(a) Aproximação de 100x

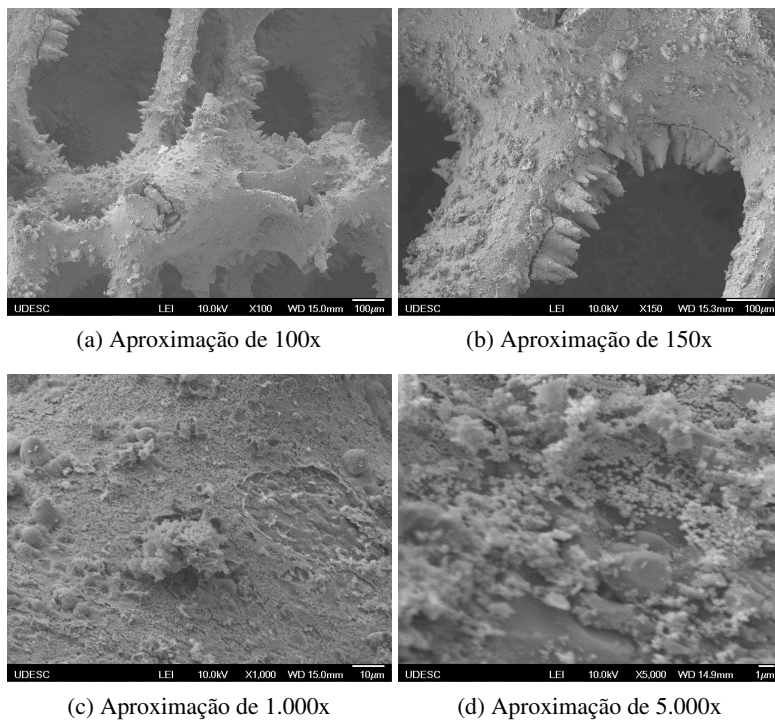
(b) Aproximação de 1.000x



(c) Aproximação de 5.000x

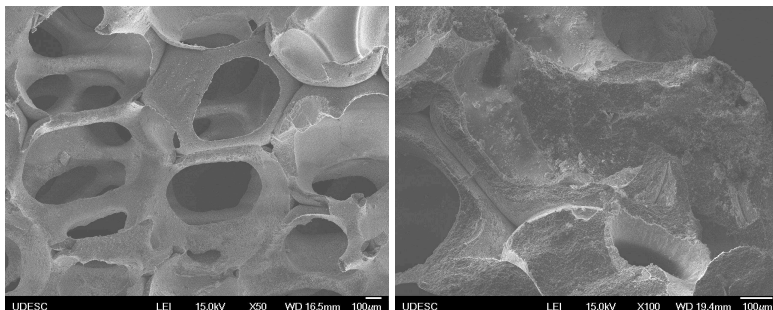
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Figura A.02 – Imagens de MEV de monolito comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnado com Ni.



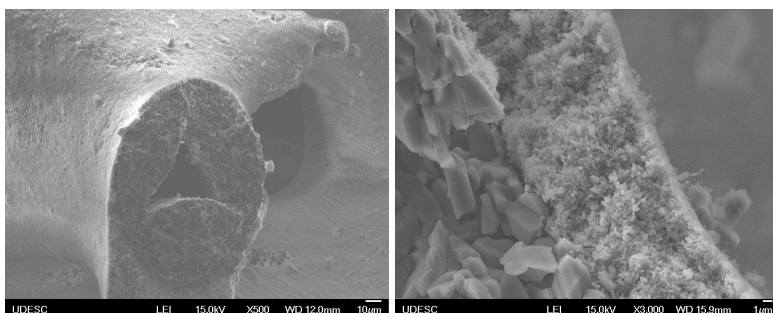
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Figura A.03 – Imagens de MEV de monolito comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com recobrimento de partículas de  $2\ \mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



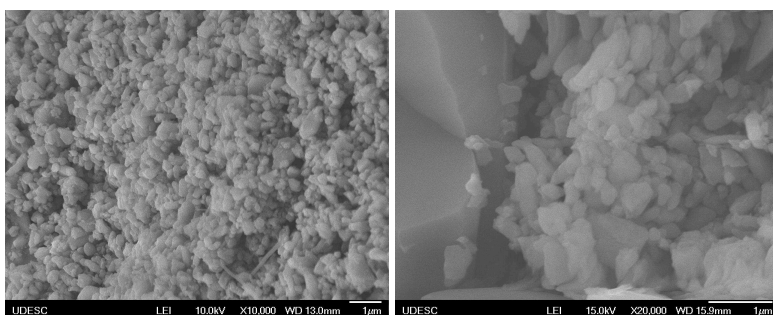
(a) Aproximação de 50x

(b) Aproximação de 100x



(c) Aproximação de 500x

(d) Aproximação de 3.000x

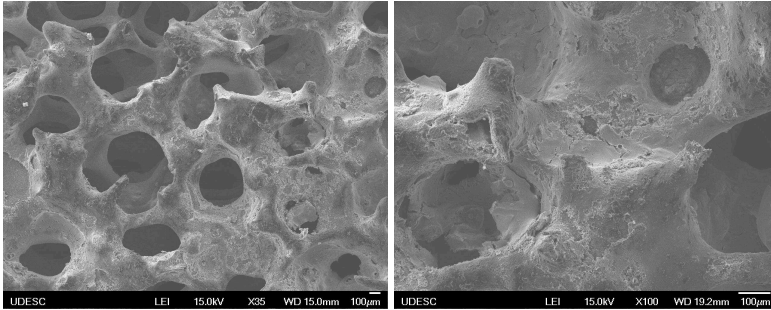


(e) Aproximação de 10.000x

(f) Aproximação de 20.000x

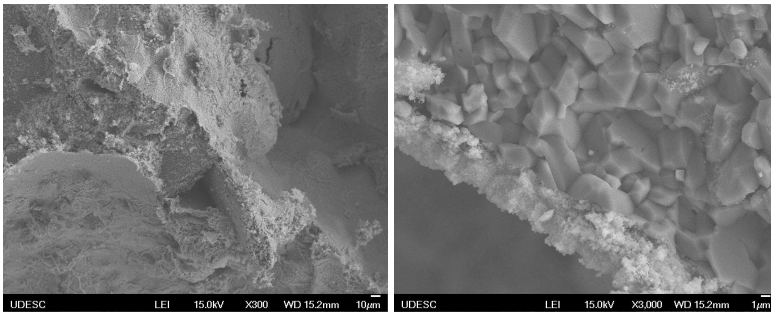
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura A.04 – Imagens de MEV de monolito comercial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com recobrimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e impregnação de Ni.



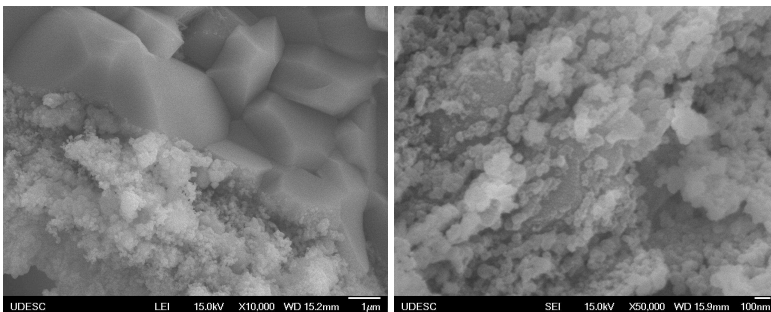
(a) Aproximação de 35x

(b) Aproximação de 100x



(c) Aproximação de 300x

(d) Aproximação de 3.000x



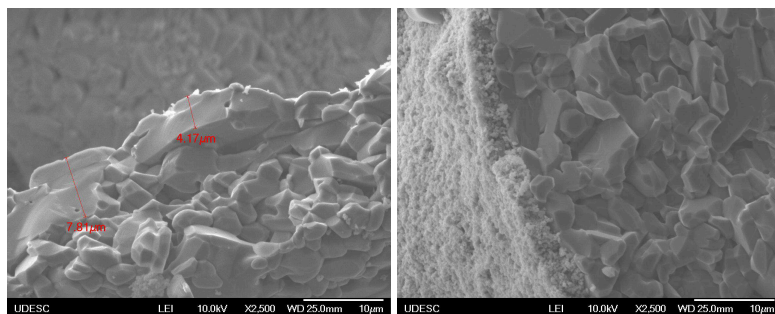
(e) Aproximação de 10.000x

(f) Aproximação de 50.000x

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

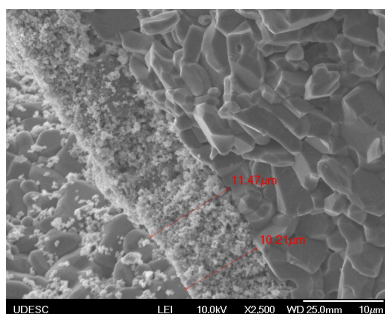


Figura A.05 – Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 1x na pasta de 40 %.



(a) Aproximação de 2.500x

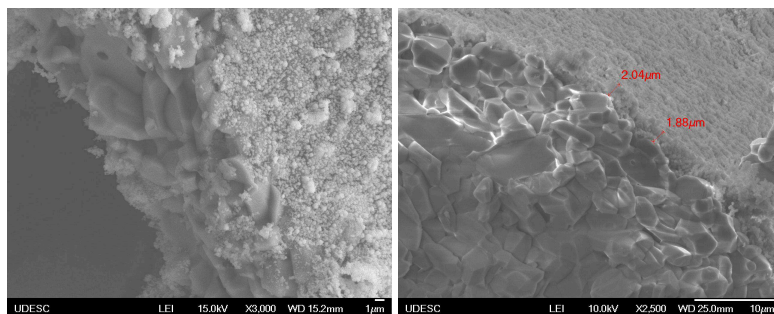
(b) Aproximação de 2.500x



(c) Aproximação de 2.500x

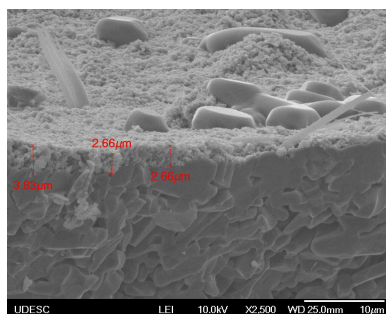
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura A.06 – Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 1x na pasta de 30 %.



(a) Aproximação de 3.000x

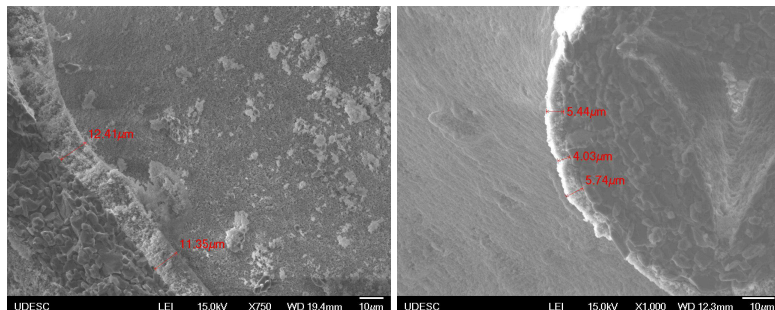
(b) Aproximação de 2.500x



(c) Aproximação de 2.500x

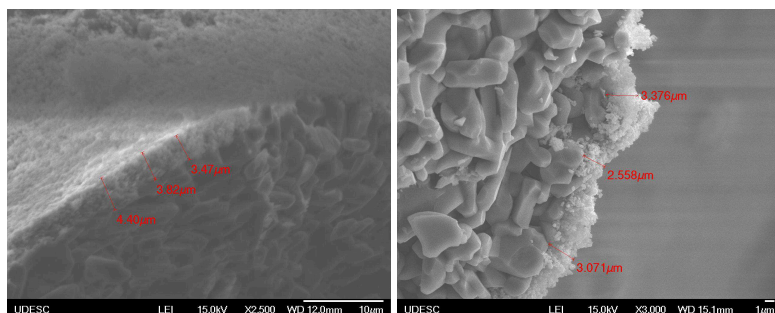
Fonte: Elaborado pela autora (2017).

Figura A.07 – Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 2x na pasta de 30 %.



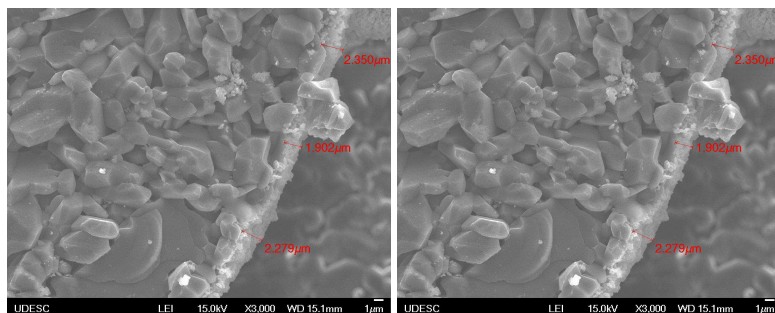
(a) Aproximação de 750x

(b) Aproximação de 1.000x



(c) Aproximação de 2.500x

(d) Aproximação de 3.000x

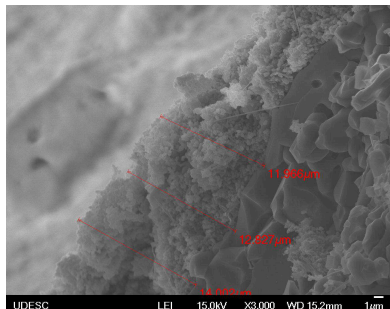


(e) Aproximação de 3.000x

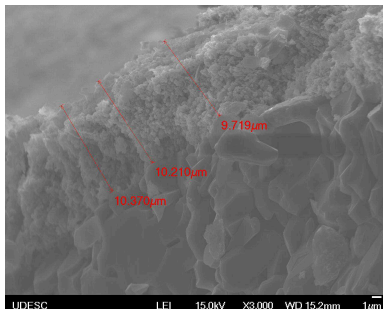
(f) Aproximação de 3.000x

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

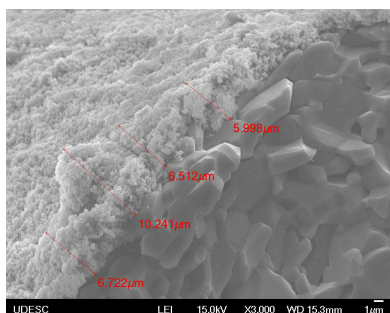
Figura A.08 – Imagens de MEV para determinação da espessura do recobrimento de monolito imerso 3x na pasta de 30 %.



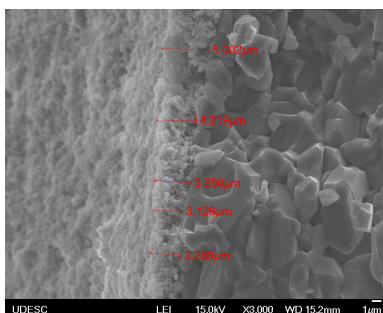
(a) Aproximação de 3.000x



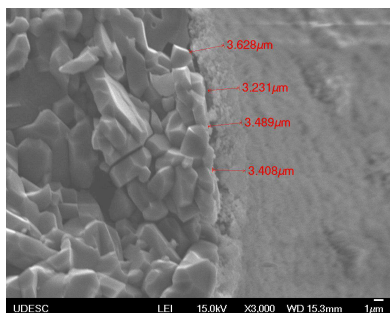
(b) Aproximação de 3.000x



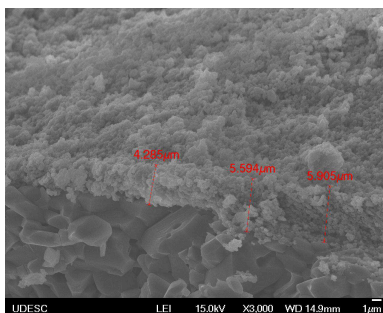
(c) Aproximação de 3.000x



(d) Aproximação de 3.000x



(e) Aproximação de 3.000x



(f) Aproximação de 3.000x

Fonte: Elaborado pela autora (2017).

## APÊNDICE B – VALIDAÇÃO DA TEMPERATURA DENTRO DO FORNO

A Tabela B.01 apresenta a relação entre a temperatura programada no forno e a temperatura efetiva dentro do forno. Para verificar se a temperatura efetiva dentro do forno era próxima da temperatura programada, foi colocado um termopar do tipo K logo após os monolitos, na saída do reator. Com a variação de temperatura apresentada na Tabela B.01, observa-se que a temperatura efetiva da reação era em média  $60 \pm 2$  °C.

Tabela B.01 – Relação entre a temperatura programada e a temperatura efetiva dentro do forno.

Temperatura programada (°C)	Temperatura efetiva (°C)	Varição (°C)
400	337	63
450	389	61
500	469	59
550	492	58
600	543	57

Fonte: Elaborada pela autora (2018).