

# Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol

Roberta Carolina Pelissari Rizzo-Domingues<sup>1\*</sup>, Mauricio Pereira Cantão<sup>2</sup> e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Instituto Tecnológico para o Desenvolvimento, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: robertacpr@hotmail.com

**RESUMO.** Catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram modificados pela incorporação de MgO ou K<sub>2</sub>O (redutores da acidez do suporte) ou Ni (um facilitador da quebra da ligação C-C) para serem utilizados na reforma do etanol em unidade de bancada com leito catalítico de 7 g a 573 K, variando-se a velocidade espacial e a razão molar dos reagentes de modo a otimizar o processo de produção de hidrogênio com conseqüente diminuição de subprodutos. Os catalisadores foram caracterizados por área superficial específica, difração de raios-X e redução à temperatura programada. Pôde-se verificar que a introdução de óxido dopante da acidez ou de um segundo metal provocou um aumento da porosidade e da temperatura de início de redução do cobre nos catalisadores, alterando dessa forma a superfície catalítica. A redução da acidez do suporte diminuiu a formação de subprodutos e aumentou a de hidrogênio. Níquel como segundo metal aumentou a produção de CO e CH<sub>4</sub>.

**Palavras-chave:** reforma de etanol com vapor d'água, produção de hidrogênio, catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**ABSTRACT.** Study of catalysts based on copper and niobium oxide in steam reforming of ethanol. Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts were modified by the incorporation of MgO or K<sub>2</sub>O (support acidity reducer) and Ni (a facilitator of the bond break C-C) to be used in the ethanol reforming in bench-scale unit with catalytic bed of 7 g at 573 K, varying the space velocity and the molar rate of the reagents in order to optimize the process of production of hydrogen with consequent decrease of by-products. The catalysts were characterized by specific superficial area, X-ray diffraction and temperature programmed reduction. Results showed that the introduction of the basic oxide or a second metal, nickel, lead to an increase in the porosity and in the temperature at the beginning of copper reduction in the catalyst. The acidity reduction of the support decreased the formation of by-products and increased the hydrogen formation. Nickel as a second metal increased the production of CO and CH<sub>4</sub>.

**Key words:** ethanol steam reforming, hydrogen production, Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## Introdução

O avanço do efeito estufa, alterações no clima, buraco na camada de ozônio, redução dos mananciais e aquecimento global são temas que, a cada dia, fazem com que mais e mais pessoas sejam levadas a considerar as necessidades de preservação do ambiente. A demanda de energia, crescente em todas as partes do mundo, vem fazendo com que, diariamente, milhões de toneladas de poluentes sejam lançados na atmosfera, sendo a maior parte de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), resultante da queima de carvão mineral e de derivados do petróleo, chamados combustíveis fósseis. Tais combustíveis, além dos efeitos nocivos da poluição, são finitos e, um dia, se esgotarão.

Em virtude de uma acentuada escassez das reservas petrolíferas mundiais e do aumento da importância dos processos ambientalmente corretos, estudos científicos foram direcionados para o desenvolvimento de novas tecnologias, como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível. Para tanto, tem-se estudado inúmeros processos catalíticos heterogêneos com vistas à geração de hidrogênio. A reação de reforma do etanol é uma das mais promissoras por utilizar-se de uma matéria-prima de baixo custo, de produção em larga escala no Brasil, e principalmente por tratar-se de uma fonte totalmente renovável e capaz de conduzir o processo a um balanço nulo de emissão de poluentes. Entretanto, o desafio tecnológico de utilização do etanol como fonte de

hidrogênio é muito grande.

O processo de reforma, ou seja, a produção de hidrogênio a partir da reação entre hidrocarbonetos ou álcoois com vapor d'água é utilizado industrialmente, tendo metano (principal constituinte do gás natural) ou metanol como matéria-prima. A reforma do etanol foi menos estudada, e até o momento não são conhecidos relatos de aplicações industriais. No entanto, nos últimos anos a pesquisa vem aumentando, tanto pela potencial aplicação em células a combustível como pela facilidade de utilização do etanol como matéria-prima.

Trabalhos recentes sobre reforma de etanol (Cavallaro *et al.*, 2003; Freni *et al.*, 2003; Liguras *et al.*, 2003) usando catalisadores a base de metais nobres e reações ocorrendo em altas temperaturas (773-1073 K) obtiveram bons resultados em seletividade ao hidrogênio. No entanto, ocorreram desativações muito rápidas dos catalisadores e, além disso, o sistema de reação utilizado é composto por reatores de vidro ou quartzo, o que dificulta o aumento de escala para o nível industrial.

Estudos anteriores (Rizzo, 2002; Marochio, 1999), utilizando sistema de microrreator catalítico de leito fixo, com temperatura de reação de 573 K, catalisador 5%Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e razão molar de reagentes, água/etanol, de 3/1 indicaram a viabilidade técnica da reforma de etanol a partir de catalisadores à base de cobre. Nesses trabalhos, os produtos de reação encontrados foram hidrogênio e dióxido de carbono (produtos de reforma), apresentando como principal subproduto éter etílico. A não detecção de monóxido de carbono (subproduto tradicional de reforma, prejudicial às células a combustível tipo PEM) indicou que o catalisador de cobre suportado em nióbia tem potencial para gerar hidrogênio com poucas impurezas, o que garante a sua utilização em células a combustível de baixa temperatura, evitando sistemas de purificação e, portanto, custos adicionais. A alta vazão de alimentação dos reagentes, cerca de 800 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> gcat para a velocidade espacial, representou uma dificuldade na ampliação de escala. Trabalhava-se com 100 mg de catalisador. Dessa forma, procedeu-se a um aumento gradual de escala, com redução da vazão de alimentação e conseqüente aumento do tempo de contato dos reagentes no reator.

Os estudos seguintes (Fernandes Machado *et al.*, 2003) foram realizados em reator integral com 16 g de catalisador 5% Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em leito empacotado, com uma velocidade espacial de 5 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> gcat, ou seja, 160 vezes menor. Isso, aliado a efeitos de transferência de massa interna à partícula que também teve seu tamanho aumentado pela

necessidade de empacotamento de um leito com 10 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno, levou a uma alteração substancial na distribuição de produtos. Com o aumento do tempo de contato, a acidez do catalisador (gerada pela presença de pentóxido de nióbio não interagido com o cobre) provocou desidratação indesejada do etanol, formando etileno, que por sua vez sofreu oligomerização, produzindo hidrocarbonetos com variado número de átomos de carbono. Na fase gasosa apareceram: etileno, etano, propano, propeno, monóxido de carbono e metano, além do dióxido de carbono e hidrogênio. Na fase líquida, além dos reagentes não reagidos, etanol e água, foram encontrados: éter etílico, acetato de etila, ácido acético e baixos teores de hidrocarbonetos de maior massa molecular, variando de C5 a C23. Testes de atividade catalítica mostraram que as reações paralelas também levaram à formação de coque na superfície catalítica, desativando-o após 65 horas de operação, com a conversão sendo reduzida de 40% para cerca de 10%. Esses resultados revelaram a necessidade de alterações no catalisador para reduzir sua acidez e facilitar a quebra da ligação carbono-carbono da molécula de etanol.

Deste modo, o presente trabalho dedicou-se à avaliação do desempenho de catalisadores 5% Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com a incorporação de MgO ou K<sub>2</sub>O (redutores da acidez do suporte) e com a incorporação de Ni (um facilitador da quebra da ligação C-C) para serem utilizados na reação de reforma do etanol a 573 K, variando-se a velocidade espacial e a razão molar dos reagentes, de modo a otimizar o processo de produção de hidrogênio com conseqüente diminuição da formação de subprodutos indesejados.

## Material e métodos

Foram preparados os seguintes catalisadores: Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CN); Cu-Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CNN) e Cu/MgO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (CMN) por impregnação úmida. O catalisador Cu/K<sub>2</sub>O/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi preparado de dois modos distintos, impregnação simultânea (SI), em que os dois metais foram simultaneamente impregnados, e impregnação sucessiva (SU), sendo que primeiramente foi impregnado o cobre no suporte pentóxido de nióbio, logo após o material foi calcinado e, então, foi impregnado o K<sub>2</sub>O. A nomenclatura utilizada neste trabalho para dois catalisadores diferentes foi a seguinte: CKNSI e CKNSU. Os catalisadores CNN e CMN foram preparados por impregnação simultânea. O teor de

cobre em todos os catalisadores foi de 5% e o teor de Ni, Mg e K foi de 2%.

Inicialmente,  $Nb_2O_5$  foi preparado a partir de  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  (CBMM), segundo metodologia descrita por Fernandes Machado (1995), que consistiu em lavagem com água deionizada na temperatura ambiente e calcinação do óxido a 673 K por 3h e 773 K por 4 horas.

Para as soluções metálicas foram utilizados sais de nitrato. Após secagem em evaporador rotatório, os precursores foram aglomerados, calcinados a 500°C por 5h e peneirados.

A granulação dos catalisadores obedeceu à regra estabelecida por Trimm (1980), na qual o diâmetro da partícula catalítica deve ser pelo menos 1/30 do diâmetro do reator, sendo, portanto, o diâmetro de cada pellet igual a 0,5 mm para o reator utilizado neste trabalho, que possui 1,5 cm de diâmetro. Através de peneiras foi obtida a apropriada granulometria dos catalisadores.

Para um melhor conhecimento da textura e das interações relativas entre os diferentes componentes dos catalisadores, foram realizadas análises de área superficial específica através de isoterma de adsorção de  $N_2$  em equipamento NOVA 1200 da Quantachrome, e redução à temperatura programada, em um equipamento construído no DEQ/UEM, com mistura  $H_2/Ar$ , 1,75% e programação de aquecimento a  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ . Foi também realizada análise de difração de raios-X nos catalisadores em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000 para verificar a influência da incorporação dos metais dopantes e a influência do método de preparação nos catalisadores  $Cu/K_2O/Nb_2O_5$ .

A unidade de reação é composta por um reator em aço inox, com dimensões 15 cm x 1,5 cm, com saída acoplada a um cromatógrafo gasoso TRACE GC ThermoFinnigam, equipado com coluna Porapak N e peneira molecular 13x para análise do produto gasoso, onde foi realizada uma rampa de temperatura na coluna do cromatógrafo para análise dos produtos iniciando a uma temperatura de  $45^\circ C$ , permanecendo por 7 minutos e depois aumento até  $120^\circ C$  a uma rampa de  $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ , foi utilizado argônio como gás de arraste. O produto líquido é armazenado e depois analisado em um cromatógrafo gasoso Varian-3300, equipado com coluna Carbowax, utilizando hélio como gás de arraste, a uma temperatura de  $100^\circ C$  na coluna.

No início de cada teste catalítico foi realizada a ativação do catalisador, que consistiu em aumento

gradativo da temperatura, sendo o patamar de aquecimento o seguinte: iniciava-se da temperatura ambiente até alcançar 373 K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos; aquecimento até 473 K permanecendo por 1 hora; e, 773 K por 4 horas com um fluxo de mistura  $N_2-H_2$  (40% de  $H_2$ ), para garantir a redução do metal impregnado.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura constante de 573 K. Foram variadas a razão molar  $H_2O:C_2H_5OH$  (3:1, 5:1, 10:1), foram estipulados esses valores partindo do valor estequiométrico e valores com excesso de água no meio reacional, pois favorece a reação de reforma de etanol (Mariño *et al.*, 2003), e a velocidade espacial horária mássica (WHSV: 12,60 e  $19,90 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ gcat}$ ), determinada a partir de testes iniciais para ajustes dos parâmetros operacionais. Não foi utilizado nenhum tipo de planejamento de experimentos neste trabalho.

## Resultados e discussão

Na Tabela 1 encontra-se um resumo da análise textural realizada nos catalisadores preparados. Todos os catalisadores são mesoporosos. Tendo como base a área superficial do  $Nb_2O_5$  puro ( $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) pode-se verificar uma grande influência do metal suportado, bem como a adição do óxido dopante da acidez. A presença do cobre, catalisador CN, reduz drasticamente a área superficial. O catalisador CKNSI tem uma área quatro vezes maior que o catalisador CN, fator que certamente favorece o aumento da atividade desse catalisador. Em relação ao catalisador CNN pode-se observar um aumento da porosidade em cerca de cinco vezes, isso provavelmente devido a introdução do segundo metal, níquel, modificando as características estruturais.

**Tabela 1.** Análise textural dos catalisadores.

Catalisador	CN	CKNSU	CKNSI	CMN	CNN
Área Superficial Específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	9	38	43	11	50
Área Superficial Externa ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	5	15	22	6	32
Área Superficial de Microporos ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	4	23	21	5	18
Volume Total de Poros ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	0,011	0,037	0,048	0,012	0,065
Volume de Microporos* ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	0,002	0,011	0,010	0,002	0,009
Diâmetro médio de Poros (Å)	45,8	38,8	44,38	44,6	52,26

Foi realizada a análise de difração de raios - X em todos os catalisadores; a Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras. Os catalisadores CN e

CMN apresentaram boa cristalinidade, já os demais catalisadores (CKNSI, CKNSU e CNN) apontaram amorficidade, sem identificação de picos, que também pode ser sinal de cristaltos muito pequenos, não detectados pelo DRX. A não-detecção de cristalinidade nos catalisadores preparados com os metais K e Ni evidencia a possível formação de compostos mistos entre CuO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, gerados na etapa de calcinação, sendo a formação desses compostos influenciada pela presença desses metais, produzindo pequenos tamanhos de partícula, confirmado pelo resultado encontrado na análise textural desses catalisadores, que apresentaram suas áreas maiores que a dos catalisadores CN e CMN, além do volume total de poros ter sido aumentado cerca de três a cinco vezes com a introdução de níquel ou de potássio nos catalisadores, independente do método de introdução desses metais.

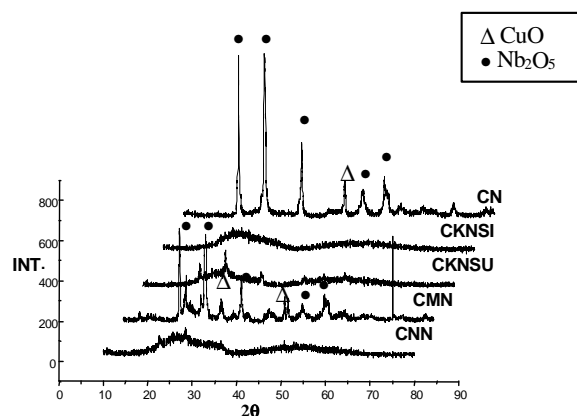


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores.

Na Figura 2 são indicados os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores preparados. Nota-se que a introdução do dopante K<sub>2</sub>O ou MgO aumentou a temperatura de início da redução do cobre, sem no entanto provocar a redução do dopante (apenas um máximo de redução). Devido a esse aumento da temperatura de início da redução do cobre pode-se constatar a interação do óxido com o catalisador, ou seja, a interação metal-suporte influenciando na temperatura de redução. O catalisador bimetálico CNN tem dois picos de redução, mostrando que ambos os metais, Cu e Ni, são reduzidos. Apesar de cada catalisador possuir uma temperatura de máximo de redução característica (Tabela 2) foi escolhida 773 K como temperatura do patamar de redução para todos os catalisadores, de modo a uniformizar o procedimento.

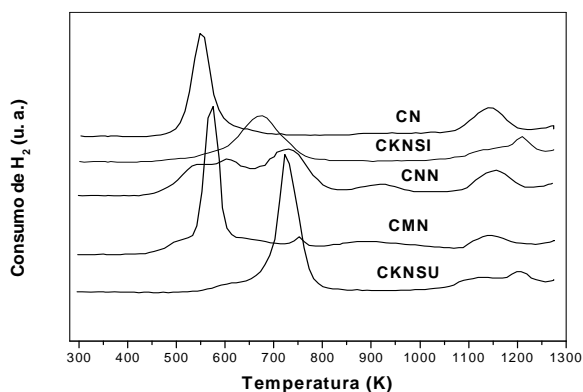


Figura 2. Perfis de redução à temperatura programada.

Tabela 2. Temperatura máxima de redução dos catalisadores.

Catalisador	Temperatura (K)
CN	557
CKNSU	722
CNN	730
CMN	575
CKNSI	676

Com a meta de produção máxima de hidrogênio por etanol consumido, a reação desejada entre todas as possíveis termodinamicamente é a seguinte:



Na Tabela 3 estão os resultados de conversão dos testes catalíticos realizados nas diferentes condições de operação. Nota-se que a introdução de um agente redutor da acidez do pentóxido de nióbio, como K<sub>2</sub>O ou MgO, aumentou a conversão do etanol, sendo que o catalisador dopado com K<sub>2</sub>O gera um catalisador mais ativo. Esses resultados dos testes estão de acordo com as análises de caracterização dos catalisadores, os que têm alta atividade foram os que apresentaram as maiores áreas superficiais e sinal de amorficidade. Esses dois fatores contribuíram para que os catalisadores apresentassem um bom desempenho frente à reação de reforma de etanol.

Tabela 3. Conversão total de etanol.

Catalisador	WHSV (dm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> gcat)	12,6			19,9		
		3:1	5:1	10:1	3:1	5:1	10:1
	<sup>1</sup> H <sub>2</sub> O:EtOH						
	CN	34	40	42	33	40	42
	CKNSU	27	58	45	18	27	55
	CNN	23	20	47	---	---	22
	CMN	61	52	60	59	40	---
	CKNSI	72	93	91	74	80	85

A utilização do procedimento de impregnação simultânea, ao invés da impregnação sucessiva, mostrou ser mais efetiva. Para uma mesma velocidade espacial, razões molares mais altas dão

maior conversão, como pode ser confirmado pelos resultados dos testes com o catalisador CKNSI. Esses resultados evidenciam também que um grande tempo de contato acaba dificultando a reação, o que está em conformidade com estudos anteriores realizados em microrreator (Rizzo, 2002; Marochio, 1999). Para a mais alta velocidade espacial houve uma ligeira redução na conversão para alguns catalisadores na razão 10:1.

A análise cromatográfica tanto dos produtos líquidos como gasosos indicou que a introdução de  $K_2O$  no catalisador reduziu os subprodutos, eliminando a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida, encontrados quando o catalisador é somente  $Cu/Nb_2O_5$ . Foi encontrado ácido acético, acetato de etila e éter etílico, além de água e etanol não reagidos na fase líquida; no entanto, foi registrado o aparecimento de metano e CO na fase gasosa, que não ocorria com o catalisador  $Cu/Nb_2O_5$ . A incorporação de níquel, gerando um catalisador bimetálico, não aumentou a conversão quando comparado com o catalisador CN e aumentou a produção de CO e  $CH_4$ . Esses resultados comprovaram que a introdução de um dopante para a acidez do pentóxido de nióbio é fator fundamental para uma alta atividade com boa produção de hidrogênio, enquanto que a introdução de um segundo metal (Ni) mostrou que a quebra da ligação C-C não é a etapa decisiva da reação superficial.

As Figuras 3, 4, 5 e 6 ilustram comparações dos catalisadores quanto a sua capacidade de produzir hidrogênio. A Figura 3 apresenta a produção absoluta de hidrogênio para o catalisador mais ativo, CKNSI. Nota-se que a produção de  $H_2$  aumenta com o aumento da velocidade espacial e diminui com a razão molar água-etanol. Na velocidade espacial mais baixa,  $12,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ gcat}$ , os valores são próximos, mas para a maior velocidade espacial, a menor razão molar leva a uma produção de hidrogênio 10 vezes maior que as demais razões utilizadas. O maior valor observado na Figura 3 ( $3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) equivale a uma produção de  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ gcat}$ . Se a produção fosse a mesma para 1 kg de catalisador, ela seria suficiente para alimentar uma célula de 1 kW de potência. Essa constatação se faz usando o poder calorífico do hidrogênio e estimando a eficiência da célula em 50% relativa ao PCI do  $H_2$  (poder calorífico inferior do hidrogênio). Esse resultado, aliado com a alta conversão desse catalisador e menor produção de subprodutos, torna esse catalisador promissor para a reação de reforma do etanol.

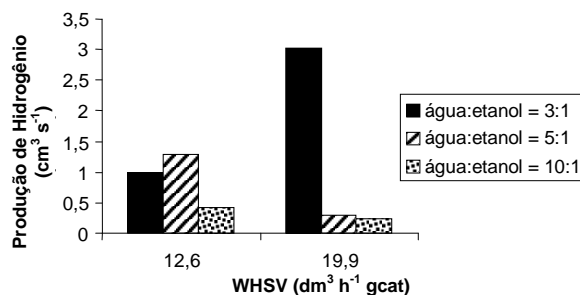


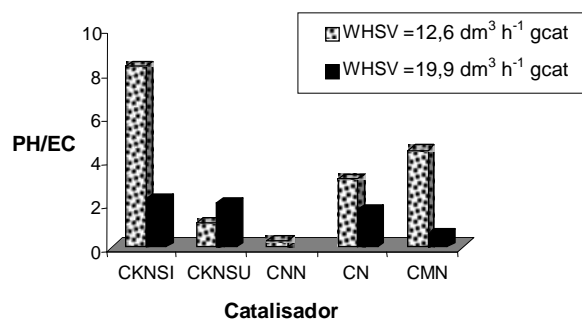
Figura 3. Produção de  $H_2$  em função da razão molar e da velocidade espacial para o catalisador CKNSI.

Nas Figuras 4, 5 e 6 encontram-se dados relativos da produção de hidrogênio por etanol consumido na reação (PH/EC) em função do catalisador utilizado. Analisando-se globalmente as três Figuras verifica-se que a menor velocidade espacial, 12,6, produz maior quantidade de hidrogênio por etanol consumido, independente do catalisador e da razão molar utilizada, mostrando que um maior contato favorece o rendimento em hidrogênio.

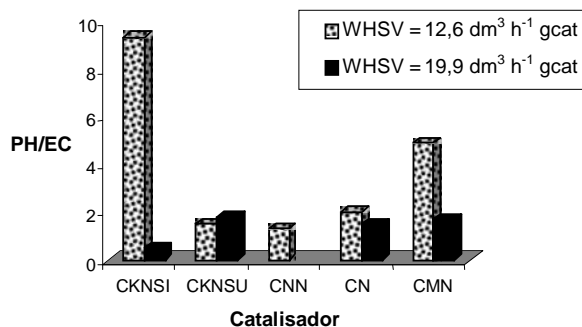
Na Figura 4 pode-se notar que o catalisador CKNSI é o mais efetivo para a produção de  $H_2$ , mas que o aumento da velocidade espacial reduz drasticamente a produção, enquanto que para os demais catalisadores a influência da velocidade espacial é menor. No caso do catalisador CKNSU há uma inversão; na maior velocidade espacial houve uma maior produção de  $H_2$ , mostrando que o procedimento de incorporação do dopante influencia no seu comportamento em relação à reação de reforma de etanol. Quando os dois metais são impregnados simultaneamente deve ocorrer uma competição entre eles formando interações tanto do cobre quanto do potássio com o suporte pentóxido de nióbio, já na impregnação sucessiva primeiramente há a interação do suporte com o sítio ativo, cobre, sendo posteriormente impregnado o potássio, que deve, além de interagir com o nióbio restante, encobrir os sítios ativos formados entre cobre e suporte. Os resultados também evidenciam a superioridade do  $K_2O$  como dopante em relação ao  $MgO$ . O comportamento é semelhante entre CKNSI e CMN, sendo CKNSI o mais ativo. Os catalisadores impregnados simultaneamente possuem uma maior atividade em velocidade espacial menor, semelhante ao comportamento do catalisador CN.

Na Figura 5, fica mais evidente que o dopante aumenta a produção de  $H_2$ , sendo  $K_2O$  mais eficiente que  $MgO$ , mostrando o mesmo comportamento em relação a velocidade espacial,

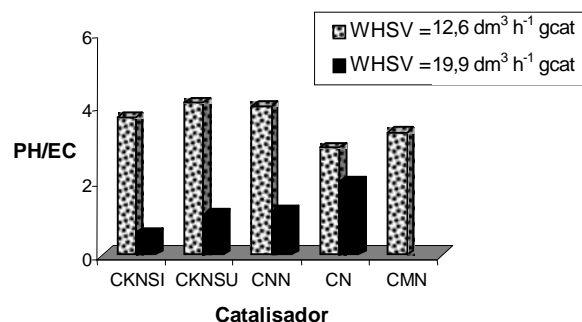
maior atividade na menor velocidade espacial. O catalisador CNN, bimetálico Cu-Ni não produziu o efeito observado na literatura por outros autores (Mariño *et al.*, 2003), onde o níquel em combinação com o cobre tornava o catalisador mais eficiente na produção de hidrogênio pela facilidade de quebra da ligação carbono-carbono. Com a maior vazão, para a razão molar 5:1, a produção de hidrogênio anula-se. Provavelmente a presença de níquel nas condições desse trabalho acaba provocando uma maior coqueificação do catalisador por causa da facilidade de quebra da ligação C-C.



**Figura 4.** Produção de Hidrogênio por Etanol Consumido em função do Catalisador, razão molar 3:1



**Figura 5.** Produção de Hidrogênio por Etanol Consumido em função do Catalisador, razão molar 5:1.



**Figura 6.** Produção de Hidrogênio por Etanol Consumido em função do Catalisador, razão molar 10:1.

Os resultados da maior razão molar estudada, apresentados na Figura 6, mostraram uma alta

produção de hidrogênio para todos os catalisadores, inclusive com valores próximos, para a menor velocidade espacial. Isso mostra que as diferenças entre as propriedades catalíticas dos catalisadores são quase normalizadas para uma alta razão molar. Tal fato ocorre porque a grande quantidade de água presente facilita a limpeza da superfície catalítica, via reação de deslocamento (shift) e/ou de Boudouard, reduzindo o tempo de permanência dos compostos orgânicos e com isso evitando polimerizações e promovendo a reforma. Já para a  $WHSV = 19,9 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ gcat}$  tem-se uma modificação no comportamento dos catalisadores, agora o catalisador mais ativo é o CN, talvez pela combinação de alta velocidade espacial com alta razão molar, que tanto mantém a superfície catalítica limpa, como reduz a ação dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio na promoção da reação de desidratação do etanol.

## Conclusão

A introdução de um óxido básico para a redução da acidez do pentóxido de nióbio foi eficiente na redução de subprodutos. No entanto, o tipo de óxido utilizado influi, assim como o modo de preparo. A impregnação simultânea mostrou-se mais eficiente no sentido de produzir um catalisador mais ativo. Da mesma forma,  $K_2O$  é melhor dopante que  $MgO$ . Foi observada também a importância do excesso de água no meio reacional para promover a reforma dos compostos orgânicos na superfície catalítica e com isso aumentar a atividade dos catalisadores testados de modo global.

Os resultados são promissores para o desenvolvimento de reformadores adequados à produção de hidrogênio para alimentação de células a combustível. O catalisador  $Cu/K_2O/Nb_2O_5$  (CKNSI), obtido por impregnação simultânea, apresentou o melhor desempenho na reação de reforma de etanol, sendo, portanto, o catalisador mais promissor dentre os estudados. Um aumento da razão molar provoca uma redução do teor de etanol no meio reacional, o que reduz a primeira parte da reação, a decomposição do etanol. No entanto, a alta porcentagem de água é fundamental para garantir atividade do catalisador, uma vez que o mesmo promove uma constante limpeza na superfície catalítica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Copel pelo auxílio financeiro.

**Referências**

- CAVALLARO, S. *et al.* Performance of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the steam reforming of ethanol: H<sub>2</sub> production for MCFC. *Appl. Catal. A: Gen.*, Amsterdam, v. 249, p. 119-128, 2003.
- FERNANDES MACHADO, N.R.C. *Estudo da interação de cobre com os suportes ZnO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e efeitos sobre a reforma do metanol.* 1995. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- FERNANDES MACHADO, N.R.C. *et al.* Hydrogen generation from bioethanol reforming: bench-scale unit performance with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst. In: TOWARDS A GREENER WORLD – HYDROGEN AND FUEL CELLS – CONFERENCE AND TRADE SHOW, 2003, Vancouver. *Anais...* Vancouver: Canadian Hydrogen Association, 2003. p. 8-11.
- FRENI, S. *et al.* Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catal. Commun.*, Amsterdam, v. 4, p. 259-268, 2003.
- LIGURAS, D.K. *et al.* Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.*, Amsterdam, v. 43, p. 345-354, 2003.
- MARIÑO, F. *et al.* Cu-Ni-K/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Appl. Catal. A: Gen.*, Amsterdam, v. 238, p. 41-54, 2003.
- MAROCHIO, I. *Efeito dos métodos de preparação de catalisadores Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: caracterização e reatividade catalítica na produção de H<sub>2</sub> a partir de etanol.* 1999. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1999.
- RIZZO, R.C.P. *Produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma do etanol: Avaliação do método de preparação do catalisador Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e da razão molar água-etanol.* 2002. Dissertação (Mestrado)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.
- TRIMM, D.L. *Design of industrial catalysts.* New York: Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

Received on February 15, 2006.

Accepted on February 05, 2007.