



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

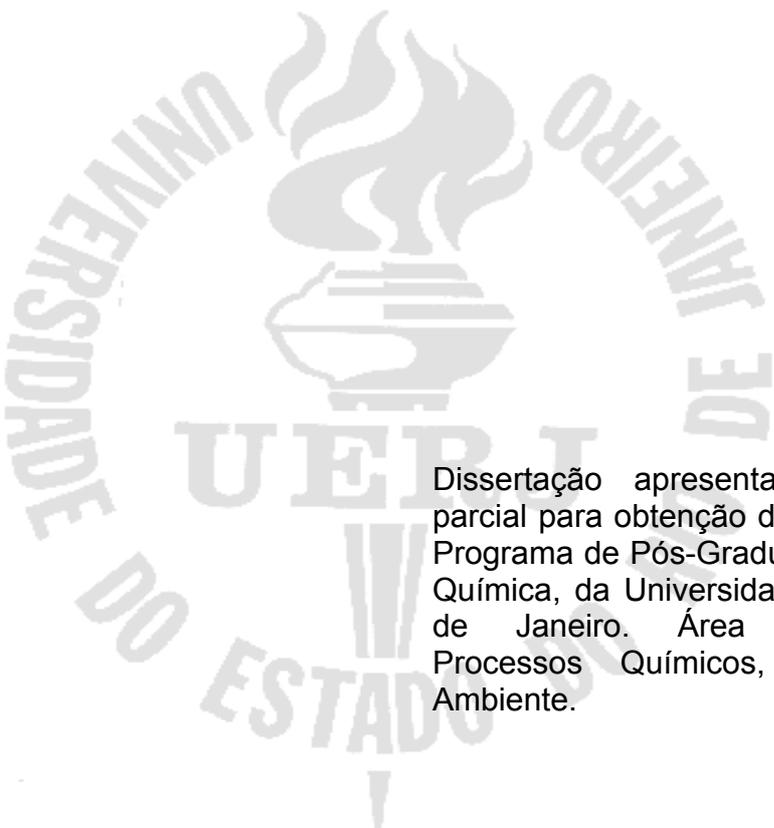
Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

**Catalisadores à base de platina frente a correntes de H₂
contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol**

Rio de Janeiro
2011

Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

Catalisadores à base de platina frente a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Fátima Maria Zanon Zotin

Dr^a. Lucia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro
2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

A663

Araujo, Adriana Fernandes Felix de Lima.

Catalisadores à base de platina frente a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol. / Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo. - 2011.

120 f.

Orientador: Fátima Maria Zanon Zotin

Orientador: Lucia Gorenstin Appel.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Acetaldeído - Teses. 2. Catalisadores de platina – Teses. 3. Células à combustível – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon. II. Appel, Lucia Gorenstin. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 661.727.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos ou científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Adriana Fernandes F. de L. Araujo

Assinatura

23 de maio de 2011

Data

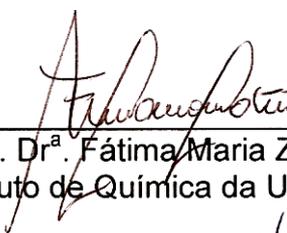
Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

Catalisadores à base de platina frente a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol

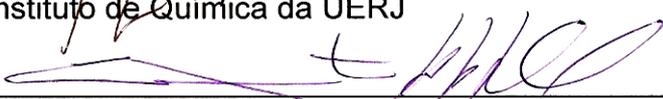
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação, do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 23 de maio de 2011.

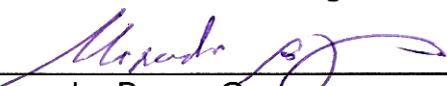
Banca Examinadora:



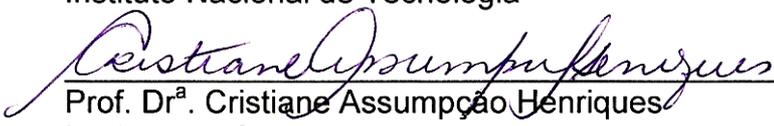
Prof. Dr.ª Fátima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ



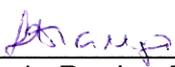
Dr.ª Lucia Gorenstin Appel (Orientadora)
Instituto Nacional de Tecnologia



Dr. Alexandre Barros Gaspar
Instituto Nacional de Tecnologia



Prof. Dr.ª Cristiane Assumpção Henriques
Instituto de Química da UERJ



Prof. Dr.ª Lucia Regina Raddi de Araújo
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro
2011

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e boas oportunidades;

Aos meus pais que sempre me motivaram a estudar mesmo em circunstâncias adversas e meus irmãos pela torcida;

Ao Solones pelo companheirismo, compreensão e infinito apoio na realização dos meus estudos;

À Dr^a. Lucia Appel pela amizade, apoio, confiança e ensinamentos transmitidos;

À Prof. Fátima Zotin pela orientação, incentivo e profissionalismo;

Aos servidores do LACAT/INT - Instituto Nacional de Tecnologia - pelo apoio e aprendizado adquiridos durante o curso de mestrado e por toda estrutura disponibilizada durante as análises e testes catalíticos;

Ao corpo técnico do LACAT pelas análises realizadas, em especial à Renata, Priscila, Marcus Vinicius e João;

À Dr^a Kátia Regina pela amizade e também pelas valiosas conversas e motivação que muito contribuíram para conclusão deste trabalho;

Às Dr^{as} Rita de Cássia, Adriana Maria e Priscila Zonetti pela amizade, aprendizado e dicas em diversas etapas dessa dissertação;

Aos Drs. Estevam V. Spinacé e Marcelo Linardi, IPEN-CNEN pelo fornecimento do eletrocatalisador;

Ao Dr. Otávio Gomes, CETEM, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e EDS;

Aos membros da banca pela disponibilidade de avaliar e contribuir para a melhora deste trabalho;

À FAPERJ pela concessão da bolsa de estudos.

“Quem não se movimenta não sente as correntes que o prendem.”

Rosa Luxemburgo

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

ARAUJO, Adriana Fernandes Felix de Lima. *Catalisadores à base de platina frente a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol*. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Devido ao efeito estufa, a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma do bioetanol tem se tornado um assunto de grande interesse em catálise heterogênea. Os catalisadores à base de Pt são empregados nos processos de purificação de H₂ e também em eletrocatalisadores das células a combustível do tipo membrana polimérica (PEMFC). O hidrogênio obtido a partir da reforma do etanol contém como contaminante o acetaldeído e pequenas quantidades de CO. Assim, pode-se prever que muitas reações podem ocorrer na presença de catalisadores de Pt durante o processo de purificação do H₂ e mesmo no próprio eletrocatalisador. Desta forma, este trabalho tem como objetivo descrever o comportamento do acetaldeído na presença de catalisadores de Pt. Para tanto foram preparados dois catalisadores, Pt/SiO₂ e Pt/USY, contendo 1,5% de metal em ambos. Também foi estudado um eletrocatalisador (comercial) de Pt suportado em carvão (Pt/C). Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de análise textural, difração de raios X (DRX), quimissorção de H₂, reação de desidrogenação do ciclohexano, espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida, dessorção a temperatura programada de n-butilamina (TPD de n-butilamina), dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD-CO₂), análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os testes catalíticos foram realizados entre as temperaturas de 50 e 350 °C em corrente contendo acetaldeído, H₂ e N₂. Foi observado que as propriedades ácido-básicas dos suportes promovem as reações de condensação com formação de éter etílico e acetato de etila. O acetaldeído em catalisadores de Pt sofre quebra das ligações C-C e C=O. A primeira ocorre em uma ampla faixa de temperaturas, enquanto a segunda apenas em temperaturas abaixo de 200 °C. A quebra da ligação C-C produz metano e CO. Já a quebra da ligação C=O gera carbono residual nos catalisadores, assim como espécies oxigênio, que por sua vez são capazes de eliminar o CO da superfície dos catalisadores. Nota-se que o tipo de suporte utilizado influencia na distribuição de produtos, principalmente a baixas temperaturas. Além disso, constatou-se que a descarbonilação não é uma reação sensível à estrutura do catalisador. Verificou-se também a presença de resíduos sobre os catalisadores, possivelmente oriundos não somente da quebra da ligação C=O, mas também de reações de polimerização.

Palavras-chave: Descarbonilação. Acetaldeído. Eletrocatalisador. Células a combustível.

ABSTRACT

Due to the greenhouse effect, hydrogen production from bioethanol reforming is a very important subject in heterogeneous catalysis research. Pt based catalysts are employed in H₂ purification processes and also as electrocatalysts of PEM ("Proton Exchange Membrane") fuel cells. Hydrogen obtained from ethanol reforming may contain acetaldehyde and small amounts of CO as contaminants. This very reactive aldehyde can interact with Pt based catalysts during purification process, and also with the electrocatalyst. Therefore, this work aims to study the acetaldehyde behavior in the presence of platinum based catalysts under hydrogen atmosphere. Two catalysts named Pt/SiO₂ and Pt/USY were prepared, containing 1,5% of Pt. A commercial Pt electrocatalyst supported on carbon (Pt/C) was also studied. The catalysts were characterized by textural analysis, XRD, H₂ chemisorption, cyclohexane dehydrogenation reaction, pyridine IR, n-butylamine TPD, CO₂ TPD, TGA/DTG, SEM and EDS. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor at temperature range of 50-350 °C, under acetaldehyde, H₂ and N₂ flow. It was observed that the acid-basic supports properties promoted condensation reactions with the formation of ethylic ether and ethyl acetate. Once in contact with Pt based catalysts, acetaldehyde undergoes C-C and C=O bond scissions. The former occurs at a wide temperature range, whereas the latter occurs only at low temperatures (< 200 °C). The C-C bond scission (decarbonylation) produces methane and CO. The C=O bond scission generates carbon residues on the catalyst, as well as oxygen species, which in turn eliminate CO from the catalytic surface. It was noticed that the type of support influences products distribution, mainly at low temperatures. The data also show that decarbonylation is not a structure-sensitive reaction. Residues were observed on Pt/USY which were generated not only from C=O bond rupture, but also from acetaldehyde polymerization.

Keywords: Decarbonylation. Acetaldehyde. Eletrocatalyst. Fuel Cell.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFC	Célula a Combustível Alcalina (<i>Alkaline Fuel Cells</i>)
ATG	Análise Termo Gravimétrica
DEFC	Célula a Combustível de Etanol Direto (<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DRIFTS	Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada Termo Gravimétrica
DV	Reação de deslocamento do vapor d'água
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
fcc	Cúbica de face centrada
FID	Detector de ionização de chama (<i>Flame Ionization Detector</i>)
LEED	Difração de elétrons de baixa energia
MCFC	Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MEA	<i>Conjunto de eletrodos com membrana (Membrane Electrode Assembly)</i>
MEV (SEM)	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>)
PEMFC ou PEM	Célula a Combustível de Membrana (Proton Exchange Membrane Fuel Cells)
Proálcool	Programa Nacional do Alcool
PROX	Reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono
PTFE	Politetrafluoretileno ou teflon
RV	Reação de reforma a vapor
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
TCD	Detector de condutividade térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TPD	Dessorção a Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
WGS	Reação de deslocamento do vapor d'água (<i>Water Gás Shift</i>)
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEMFC.....	24
Figura 2 - Seção transversal de um eletrodo poroso mostrando o limite de três fases (Adaptado de FERNANDAS, 2002).....	25
Figura 3 - Fontes de energia renovável e não-renovável, processamento de combustível e tecnologias de célula a combustível. (Adaptado de HOTZA, 2008). ..	27
Figura 4 - Mecanismo de reação para a reforma a vapor do etanol (Adaptado de VAIDYA, 2006).	32
Figura 5 - Esquema simplificado de uma separação por membrana. A permeabilidade é tipicamente usada para indicar a capacidade da membrana de processar o permeado.	36
Figura 6 - Esquema baseado no sistema tradicional de um processador para célula a combustível do tipo PEM. (Adaptado de MANZOLINI, 2008).....	37
Figura 7 - Esquema do sistema PEM baseado na reação de shift utilizando um reator de membrana. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)	37
Figura 8 - Esquema do sistema PEM baseado no reformador de membrana. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)	38
Figura 9 - Esquema conceitual de um reformador de etanol de membrana (parte superior) e um reator de membrana para a reação de deslocamento do vapor d'água. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)	38
Figura 10 - Esquema das reações do acetaldeído em CeO_2 e M/CeO_2 , onde M: Pd, Co ou Pd-Co (Adaptado de IDRIS, 1985)	40
Figura 11 - Esquema de reações propostas para a decomposição do etanol em Pt (1 1).....	41

Figura 12 - Diagrama esquemático do regime de temperaturas com as várias reações do acetaldeído sobre Pd (1 1 0).	42
Figura 13 - Passos para a reação de oxigenados do tipo C ₂ na superfície de Pd e Rh.....	44
Figura 14 - Intermediários oxigenados observados na superfície dos metais de transição.....	44
Figura 15 - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol geminal (1), silanol vicinal (2) e siloxano (3) (PRADO, 2005).....	46
Figura 16 - Representação esquemática da estrutura dos aluminossilicatos.....	47
Figura 17 - Estrutura da faujasita, ou zeólita Y, mostrando as cavidades sodalitas, supercavidades e prismas hexagonais (Adaptado de HENSEN, 2003 e GONÇALVES, 2006).....	48
Figura 18 - Esquema da estrutura de um carvão ativado (FRAGA, 2000).	50
Figura 19 - Esquema da unidade catalítica.	59
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a -196 °C para os catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C.....	62
Figura 21 - Distribuição do diâmetro de poros para os catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C.	63
Figura 22 - Difratogramas das amostras SiO ₂ e Pt/SiO ₂	64
Figura 23 - Difratogramas das amostras USY e Pt/USY.	65
Figura 24 - Difratogramas das amostras Vulcan XC-72 e Pt/C.	66
Figura 25 - Espectros na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 25, 150, 250 e 350 °C da USY.....	70
Figura 26 - Espectros na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 25 e 150 °C da SiO ₂	71

Figura 27 - ATG/DTG da amostra USY contendo n-butilamina adsorvida.	72
Figura 28 - Densidade de sítios básicos através da dessorção de CO ₂	74
Figura 29 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/SiO ₂	76
Figura 30 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/USY.	78
Figura 31 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/C.	79
Figura 32 - Conversão em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C.....	80
Figura 33 - Conversão de etanol e seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/SiO ₂	83
Figura 34 - Conversão do acetaldeído em função do tempo para os catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C.....	84
Figura 35 - Coloração dos catalisadores Pt/SiO ₂ (a) e Pt/USY (b), antes (esquerda) e após reação (direita).	85
Figura 36 - ATG/DTG do resíduo dos catalisadores Pt/USY e Pt/SiO ₂ após a reação.....	86
Figura 37 - Composição elementar do catalisador Pt/USY verificada por EDS antes da reação.	87
Figura 38 - Composição elementar do catalisador Pt/USY verificada por EDS, após a reação.	87
Figura 39 - Mecanismo proposto por McCabe (1985).....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Célula a Combustível (Adaptado de WENDT, 2000).....	21
Tabela 2 - Reações de purificação das correntes de hidrogênio.....	34
Tabela 3 - Resultados da Caracterização Textural.	62
Tabela 4 - Resultados de quimissorção e taxa de reação.....	67
Tabela 5 - Densidade dos sítios ácidos obtida por TPD de n-butilamina dos suportes SiO ₂ e USY, e dos catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C.....	71
Tabela 6 - Basicidade por TPD de CO ₂ para os catalisadores Pt/SiO ₂ , Pt/USY e Pt/C....	74

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1. Células a Combustível	20
1.2. O Hidrogênio Como Combustível	25
1.3. O Etanol	26
1.4. Geração de Hidrogênio	29
1.4.1. <u>Geração de Hidrogênio a partir do Etanol</u>	30
1.5. Purificação do Hidrogênio	33
1.6. A questão do acetaldeído	39
1.7. Catalisadores e suportes	45
i. Sílica (SiO ₂)	45
ii. Zeólita USY	46
iii. Carvão – C	49
1.7.1. <u>Eletrocatalisador comercial</u>	49
1.8. Considerações finais em relação à revisão bibliográfica	51
2. MATERIAIS E MÉTODOS	53
2.1. Catalisadores	53
2.1.1. <u>Seleção dos suportes</u>	53
2.1.2. <u>Preparo dos catalisadores</u>	53

2.2.	Caracterização dos Catalisadores	53
2.2.1.	<u>Caracterização Textural</u>	53
2.2.2.	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	54
2.2.3.	<u>Área Metálica</u>	54
i.	Quimissorção de H ₂ usando a técnica de pulso	54
ii.	Reação de desidrogenação do ciclohexano	55
2.2.4.	<u>Espectroscopia na região do Infravermelho: medida de acidez via adsorção de piridina</u>	56
2.2.5.	<u>Dessorção a Temperatura Programada de n-butilamina (TPD de n-butilamina)</u>	56
2.2.6.	<u>Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD-CO₂)</u>	57
2.2.7.	<u>Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)</u>	58
2.2.8.	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)</u>	58
2.3.	Testes Catalíticos	58
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1.	Caracterização dos Catalisadores	61
3.1.1.	<u>Propriedades Texturais</u>	61
3.1.2.	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	63
3.1.3.	<u>Área Metálica</u>	66
i.	Quimissorção de H ₂ usando a técnica de pulso	66
ii.	Reação de desidrogenação do ciclohexano	67

3.1.4. <u>Espectroscopia na região do Infravermelho: medida de acidez via adsorção de piridina</u>	69
3.1.5. <u>Dessorção a Temperatura Programada de n-butilamina (TPD de n-butilamina)</u>	71
3.1.6. <u>Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD - CO₂)</u>	73
3.2. Avaliação Catalítica	75
3.2.1. <u>Testes Catalíticos</u>	75
3.2.2. <u>Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)</u>	83
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	90
4.1. Conclusões	90
4.2. Sugestões para trabalhos futuros	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXO A – TRABALHO RECENTE PUBLICADO NO 15º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 5º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL – BÚZIOS, RIO DE JANEIRO, 2009.	104
ANEXO B – TRABALHO PUBLICADO NO XXII CICAT - CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE – CHILE, 2010.	106
ANEXO C – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY.	113

INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um determinado combustível em eletricidade. Estes artefatos são muito eficientes e pouco poluentes e podem ser empregados nos mais diferentes setores, tais como na produção distribuída e portátil de eletricidade, em equipamentos eletroeletrônicos e na indústria automotiva (Portal H₂, 2011).

As células a combustível diferem com relação às condições de operação, tipo de combustível, eletrólito, aplicação, entre outros parâmetros. As do tipo membrana polimérica (PEMFC) têm se revelado sistemas muito promissores, seja em veículos urbanos, seja em fontes estacionárias de pequeno porte. Vale destacar que, essas células empregam, exclusivamente, hidrogênio como combustível. Como este gás ao queimar gera somente água, esta tecnologia pode contribuir para diminuir os graves problemas ambientais atuais, através da redução do efeito estufa e, conseqüentemente, do aquecimento global.

O hidrogênio pode ser gerado a partir de diferentes matérias-primas. Neste contexto o hidrogênio gerado a partir do etanol se destaca, pois além de não gerar poluentes, é efetivamente um combustível renovável, ou seja, contribui para minimizar o aquecimento global (DAUENHAUER, 2006).

Outra vantagem da célula a combustível, em comparação com outros sistemas de energia, vem do fato de que sua eficiência é muito maior que a de outros sistemas convencionais, já que a energia química é convertida em eletricidade sem a perda de calor observada nos motores a combustão. Isto ocorre, pois as células não são submetidas ao ciclo Carnot (BENITO, 2007; CARRERO, 2007).

A geração de hidrogênio a partir da reforma do etanol é um processo promissor. Isto se deve ao seu custo de produção e a ampla malha de distribuição do etanol no Brasil. Em termos mundiais, a produção de etanol a partir de resíduos celulósicos poderá vir a ser bastante significativa em muitos países nas próximas décadas. Como conseqüência, o etanol poderá ser usado como substituto da gasolina ou aditivo e até mesmo como matéria-prima para diversos processos químicos. Considerando esta provável disponibilidade, a produção de hidrogênio a partir do etanol para aplicações em células a combustível tem sido proposta por

vários grupos (JACOBS, 2007; FATSIKOSTAS, 2004; LIMA, 2009a). Uma das principais limitações da tecnologia de células a combustível está ligada ao fato dos anodos serem rapidamente envenenados pelo CO presente no combustível, quando este se encontra em concentrações superiores a 50 ppm. Vale lembrar que se a obtenção de hidrogênio ocorrer via reações de reforma, estas geram esse combustível associado ao CO (FARRAUTO, 2005; DAGLE, 2007).

Assim, a mistura gasosa produzida na reforma, antes de ser empregada nas células a combustível, deve ser submetida a um processo de purificação visando reduzir o CO a concentrações inferiores a 50 ppm. O objetivo é evitar a contaminação dos eletrocatalisadores das células a combustível do tipo PEM. De modo geral, duas etapas são necessárias para eliminar o CO da corrente de H₂. A primeira reduz a quantidade de CO para cerca de 1%, empregando a reação de deslocamento do vapor d'água, ou reação *shift*. Já para a segunda, podem ser consideradas três opções: a reação de oxidação preferencial do CO (PROX), a reação de metanação e ainda a separação por membranas. Ao final do processo a concentração de CO deve estar abaixo de 50 ppm (BERNAY, 2002).

Vale salientar, no entanto, que a produção de hidrogênio a partir do etanol gera, além do CO, o acetaldeído (CARRERO, 2007). Usando ceria, Lima e colaboradores (2009a) obtiveram hidrogênio com uma concentração de CO menor que 200 ppm, o que tornou a reação de *shift* desnecessária. Porém, esta corrente de hidrogênio também continha cerca de 1% de acetaldeído. Estes autores verificaram que este aldeído em determinadas condições pode ser descarbonilado gerando metano e CO.

A presença de acetaldeído residual é de fato indesejada, principalmente devido à possibilidade de formação de compostos de condensação e também por ser conhecido que o acetaldeído, em determinadas condições, é capaz de se decompor ou descarbonilar gerando CO e CH₄, conforme observado por Lima e col. (LIMA, 2009a). Conforme é facilmente previsível, esta reação pode impactar severamente os processos de purificação do hidrogênio, bem como intervir no comportamento dos eletrocatalisadores (FRISTRUP, 2008).

Sem dúvida, novos desafios deverão ser enfrentados quando se considera a purificação de hidrogênio oriundo de processos de reforma do etanol. Isto se deve à presença do acetaldeído e à reação de descarbonilação, esta última ainda pouco descrita no âmbito da catálise heterogênea.

Catalisadores de platina suportados em diferentes óxidos são freqüentemente empregados nas reações associadas à purificação do hidrogênio (BOWKER, 2007). Este metal puro ou agregado a outros elementos é também empregado na composição dos eletrocatalisadores.

Vale destacar que, apesar da importância do tema, a literatura técnica é bastante limitada com relação a estudos que associem a descarbonilação do acetaldeído às condições de purificação e uso das correntes de reformado de etanol.

Considerando o exposto, o presente estudo tem como objetivo contribuir para a descrição do comportamento do acetaldeído presente em correntes ricas em H₂ frente a catalisadores à base de platina, empregando suportes com diferentes propriedades físico-químicas.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Células a Combustível

Uma célula a combustível pode ser definida como um dispositivo eletroquímico que transforma continuamente energia química em energia elétrica (com certa liberação de calor) uma vez fornecido o combustível e o oxidante. Como oxidante, normalmente se utiliza o oxigênio. Combustíveis fósseis (petróleo, óleo, gás natural,...), hidrogênio, biomassa, etc., podem ser utilizados como combustível. Devido à sua alta reatividade, o hidrogênio é considerado hoje em dia, a escolha mais apropriada. Vale destacar que o hidrogênio pode ser produzido via reforma de diferentes compostos ou ainda por eletrólise da água (energia vinda de fontes renováveis como sol, o vento e a água).

Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação. Na Tabela 1 estão representados os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características principais.

As células do tipo alcalina AFC (*Alkaline Fuel Cell*) foram as precursoras das células mais modernas. Atualmente, elas têm papel importante somente em projetos de aeronaves espaciais, não apresentando aplicações mais comuns, devido ao fato de utilizarem somente hidrogênio e oxigênio ultra-puros. Além disso, apesar de funcionarem a baixas temperaturas de operação elas necessitam de um processo relativamente complicado para a remoção da água do eletrólito (WENDT, 2000).

A célula a combustível do tipo membrana eletrolítica polimérica ou, também denominada, membrana trocadora de prótons, PEMFC, é uma das mais promissoras para aplicações que envolvam mobilidade, como em veículos e eletrônicos portáteis. Devido a isso, é grande o número de pesquisas que abordam o assunto (YANG, 2011; KIM, 2010; SUN, 2004). Elas são de alta potência e oferecem a vantagem de apresentar volume reduzido e baixo peso, comparadas às outras células combustíveis.

Tabela 1 - Tipos de Célula a Combustível (Adaptado de WENDT, 2000)

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	- Alta Eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade - Operação flexível	- Custo da membrana, potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias de 100 kW a alguns MW - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	- Altas eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré- reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

A PEMFC apresenta uma estrutura diferenciada, utilizando como eletrólito uma membrana polimérica derivada do PTFE (politetrafluoretileno, ou teflon), o *Nafion*®. O conjunto dos eletrodos com a membrana recebe o nome de MEA (*Membrane Electrode Assembly*). Ela opera em baixas temperaturas (entre 80 e 90 °C), mas tem como principal limitação o elevado custo da membrana bem como do eletrocatalisador.

No caso de sua utilização em veículos, a questão da estocagem de hidrogênio é determinante. O hidrogênio deve ser estocado “*on-board*” em cilindros pressurizados. Devido à baixa densidade de energia do H₂, é difícil estocá-lo o suficiente para garantir uma autonomia de 500 a 600 km. A utilização de combustíveis de maior densidade energética, como metanol, gás natural, gasolina, entre outros seria interessante, mas envolve a necessidade de um reformador para a geração de hidrogênio, elevando os custos de projeto e de manutenção.

O funcionamento dessas células é ilustrado na Figura 1 e consiste no fluxo de hidrogênio em direção ao anodo, onde o catalisador de platina promove a sua separação em prótons e elétrons. Enquanto isso o oxigênio flui em direção ao catodo. A membrana permite que apenas íons positivamente carregados passem através dela em direção ao catodo. Os elétrons se deslocam em direção ao circuito externo gerando corrente elétrica. No catodo, cátions hidrogênio, oxigênio e elétrons se unem formando água que sai da célula.

É utilizado um polímero sólido como eletrólito e eletrodos de carvão contendo catalisadores à base de platina e outros aditivos. O fato dessas células trabalharem em temperaturas relativamente baixas, ao redor de 80 °C, permite que o aquecimento inicial seja rápido além da vantagem de promover um menor desgaste aos componentes do sistema, resultando em maior durabilidade. Entretanto, elas necessitam de catalisadores à base de metais nobres (normalmente platina) para realizar a ionização das moléculas de hidrogênio. Além do custo elevado, os catalisadores de platina são muito sensíveis ao envenenamento por CO, o que exige tratamentos adicionais de forma a reduzir o teor desse composto, caso o hidrogênio seja oriundo de rotas envolvendo álcoois ou hidrocarbonetos. Como esquematizado na Figura 1, nesse tipo de célula o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons, segundo a reação:



No eletrodo oposto, também de difusão gasosa, considerando-se células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:

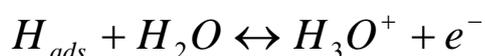
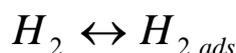


Assim, nessas células gera-se corrente contínua pela combustão eletroquímica, a frio, do hidrogênio. A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:

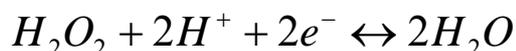
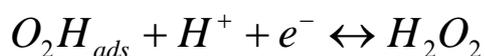
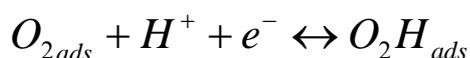
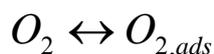


As reações acima são catalisadas na superfície dos eletrodos, que apresentam uma fina camada de eletrocatalisador à base de platina. As reações que ocorrem no anodo (ruptura por adsorção química da molécula de H_2) e no catodo (enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O_2) seguem os seguintes mecanismos (WENDT, 2000).

No anodo:



No catodo:



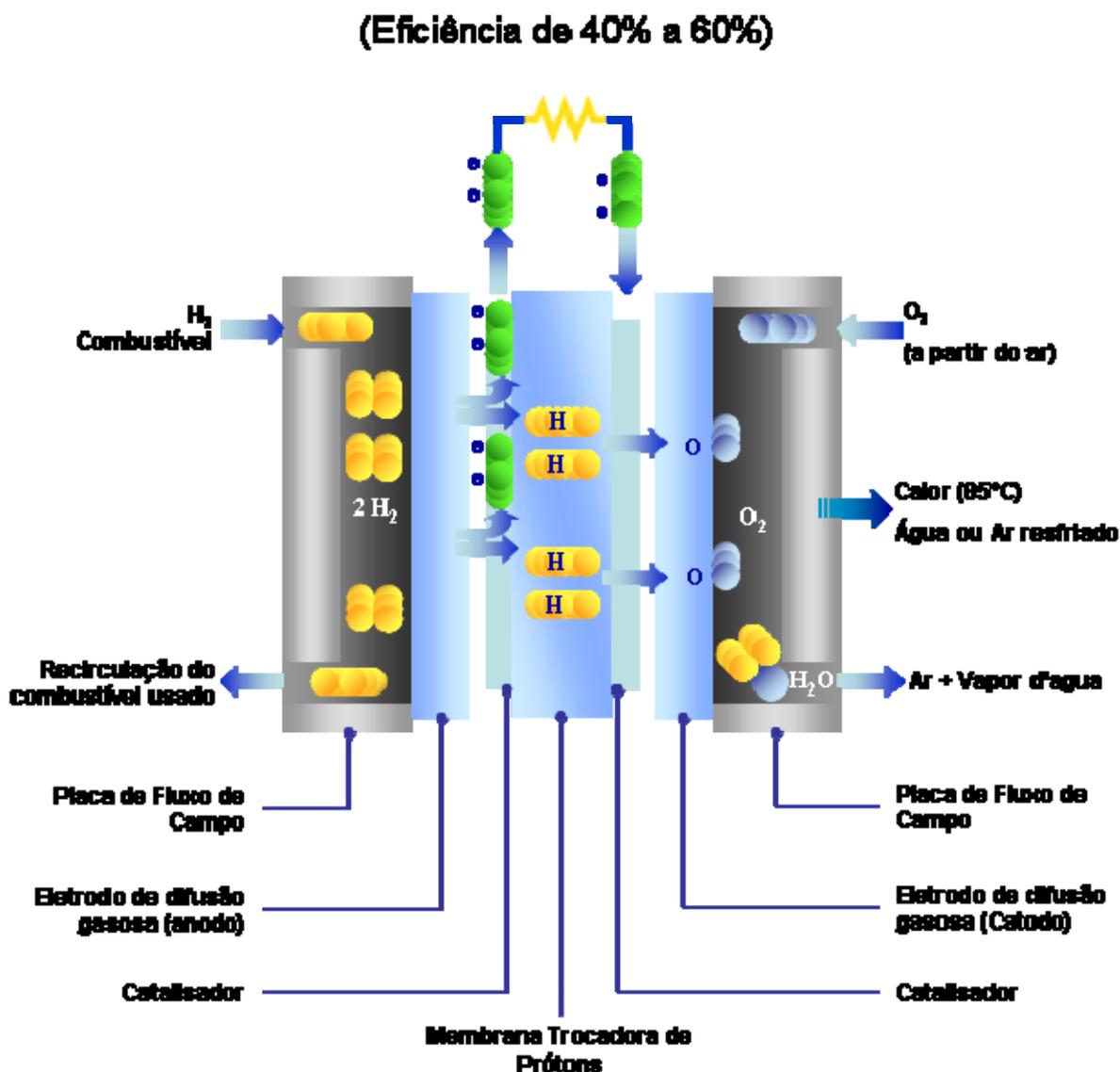


Figura 1 - Esquema simplificado de uma célula a combustível do tipo PEMFC

(Adaptado de

http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/How_Fuel_Cells_Work.htm)

Normalmente, o eletrocatalisador é constituído de partículas nanométricas de platina dispersas na superfície de carvão ativo. Esse material é colocado em contato com soluções de Nafion® (por exemplo, em álcool isopropílico). Após a evaporação do solvente, a superfície do carvão ativo contendo nanocristais de platina, fica em contato com o eletrólito (Nafion®) e pode, então, atuar como catalisador, já que os gases reagentes se dissolvem no eletrólito e, por difusão, alcançam os cristais de platina, conforme mostra a Figura 2.

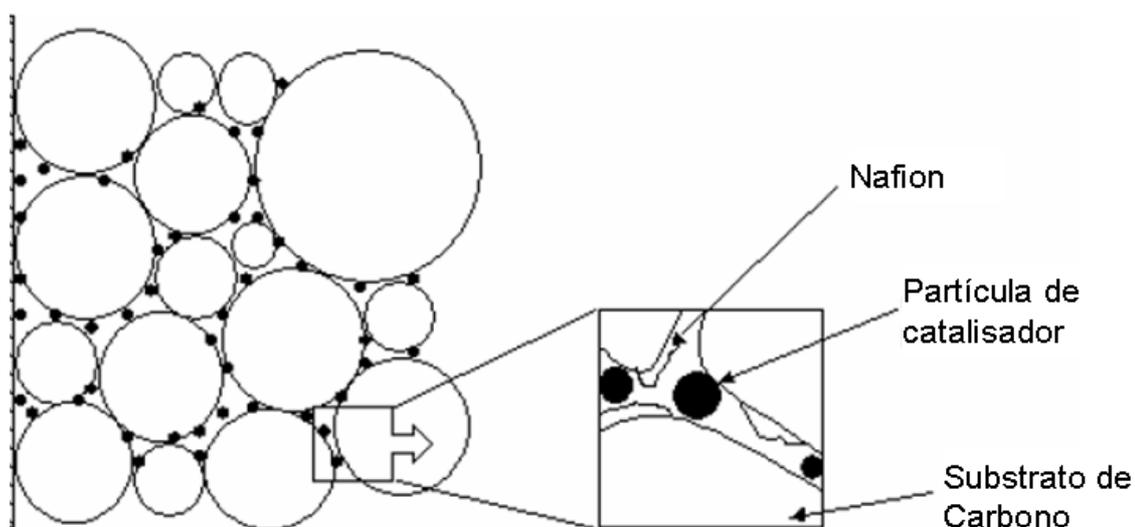


Figura 2 - Seção transversal de um eletrodo poroso mostrando o limite de três fases (Adaptado de FERNANDAS, 2002).

1.2. O Hidrogênio Como Combustível

Em uma economia baseada em combustíveis fósseis, limitada pela diminuição de suas reservas e pressionada por órgãos ambientais, as energias renováveis associadas ao uso de biomassa, energia solar, hidráulica e eólica têm ganhado cada vez mais importância. Nesse contexto, o hidrogênio tem um papel especial por ser considerado um combustível limpo, com grande aplicação em células a combustível.

O hidrogênio pode ser obtido a partir de uma ampla gama de combustíveis, variando-se as tecnologias de conversão e processamento dos mesmos, como pode ser observado na Figura 3, que também ilustra a flexibilidade do hidrogênio e dos sistemas de célula a combustível.

O hidrogênio tem se mostrado uma alternativa como fonte energética para substituir os recursos convencionais não-renováveis baseados em combustíveis fósseis, podendo resultar da integração de diversas fontes de energia. Conforme já citado, existem várias opções para sua produção, das quais quatro trajetórias tecnológicas “verdes” principais estão em destaque na Figura 3.

A produção de hidrogênio através de eletrólise da água (rota I) é uma alternativa viável, especialmente partindo das energias hidráulica, solar ou eólica,

uma vez que essas fontes são abundantes e renováveis. O Brasil, por exemplo, já apresenta uma extensa rede de hidrelétricas que abastece o país como um todo.

Ao redor do mundo, outras fontes renováveis de energia têm tido destaque. Essas fontes energéticas podem ser utilizadas como matéria prima na produção do hidrogênio, conforme indicado de forma resumida, na Figura 3. Destacam-se as opções tecnológicas que incluem a obtenção de hidrogênio a partir de biodiesel (rota II) e bioetanol (rota III) ou utilizando o etanol diretamente como combustível para células a combustível (rota IV) (HOTZA, 2008).

No Brasil, o etanol da cana de açúcar é uma alternativa muito interessante por ser produzido em larga escala, contando com uma ampla malha de distribuição e apresentando um preço competitivo. Assim, a partir da glicose, através de um processo fermentativo, chega-se ao etanol e deste, baseando-se em processos físico-químicos, posteriormente discutidos em detalhes, obtém-se o hidrogênio.

Além do etanol, o Brasil tem outras opções de energias renováveis, tendo potencial para diversificar sua matriz de combustíveis pela utilização de grãos na produção de biocombustíveis, esse último já sendo aplicado em grande escala. Nesse caso, parte-se de óleo vegetal, gordura animal, rejeitos oleosos de produção alimentícia industrial, entre outros, e através de reações de transesterificação e/ou esterificação obtêm-se os ésteres que darão origem ao biodiesel.

Os países com grande potencial de energias renováveis como o Brasil podem desempenhar um papel importante no desenvolvimento e uso dessas tecnologias para a produção de hidrogênio e aplicações em células a combustível (HOTZA, 2008). Associado a esse desenvolvimento, rotas de captura do CO₂, gerado durante o processo de produção de H₂, devem também ser elaboradas de forma a viabilizar a utilização de células a combustível.

1.3. O Etanol

O Brasil tem a maior safra de cana-de-açúcar e é o maior produtor e exportador de açúcar do mundo, sendo o segundo maior produtor de etanol, estando atrás apenas dos Estados Unidos. Sua produção de etanol em 2009 foi de 27.582.737 m³ (Anuário Estatístico da Agroenergia, 2009).

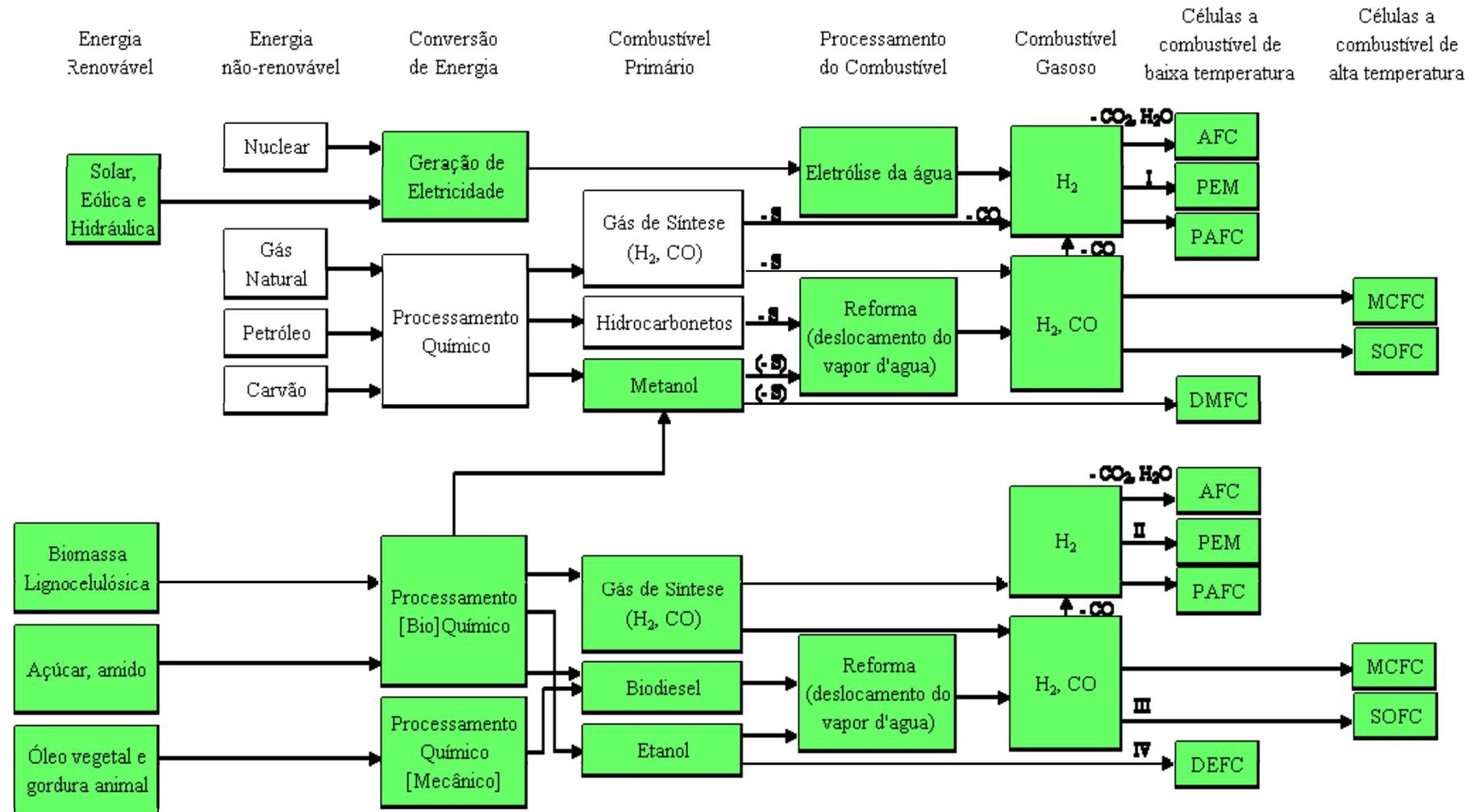


Figura 3 - Fontes de energia renovável e não-renovável, processamento de combustível e tecnologias de célula a combustível. (Adaptado de HOTZA, 2008).

Com o advento da crise do petróleo de 1973, em 1975 o governo brasileiro iniciou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Este foi um programa de âmbito nacional financiado pelo governo para eliminar gradualmente os automóveis movidos por derivados de combustíveis fósseis em favor do etanol. O programa reduziu em 10 milhões o número de carros movidos a gasolina no Brasil, diminuindo assim a dependência do país em importações de petróleo. Em 1984, 94,5% dos carros usados no Brasil utilizavam o etanol como combustível. Atualmente mais da metade de todos os carros no país são equipados com a tecnologia *flex*, o que significa que eles podem funcionar seja usando 100% de etanol seja utilizando qualquer mistura etanol-gasolina (HOTZA, 2008).

Como o etanol é um recurso renovável a partir da biomassa, a produção líquida de CO₂ é muito baixa. Naturalmente, deve se considerar neste âmbito o processamento, transportes agrícolas e adubos fósseis envolvidos em sua produção. Assim, o etanol pode ser considerado como um meio praticamente neutro em liberação de carbono e não contribui para agravar o efeito estufa.

Uma das principais razões do sucesso brasileiro no programa Proálcool está relacionado a grandes melhorias agrícolas. Os produtores vêm investindo em novas técnicas agrícolas e de mecanização. Além disso, nos últimos 30 anos, foram verificadas melhorias genéticas na cana de açúcar através da utilização da biotecnologia, associadas às pesquisas realizadas em muitas universidades e institutos. Além disso, o governo e os produtores de cana têm feito consideráveis esforços para diminuir os impactos ambientais das atividades da cana, como o uso ambientalmente menos prejudicial dos métodos de colheita e controle da liberação de subprodutos.

No início do programa Proálcool, muitos subprodutos da produção de etanol a partir da cana, como bagaço e melaço eram indesejáveis e, normalmente, descartados. No entanto, o bagaço tem se tornado um combustível valioso para queima em fornos e co-geração enquanto o melaço tem encontrado aplicação como um adubo líquido, apresentando, assim, certo valor comercial.

O uso do etanol como combustível na chamada “célula a combustível de etanol direto” (DEFC, do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*) supera o desafio de armazenamento e infra-estrutura do uso do hidrogênio. A DEFC emprega o etanol ao invés do metanol, mais tóxico, usado em uma célula combustível de metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*). O etanol é uma alternativa

interessante ao metanol, porque tem uma maior densidade energética (8,0 kWh/kg) em comparação com o metanol (6,1 kWh/kg). Além disso, o bioetanol é atrativo, já que o cultivo de culturas para biocombustíveis absorve CO₂ emitido para a atmosfera (HOTZA, 2008).

1.4. Geração de Hidrogênio

O hidrogênio é o produto final do processamento de outros combustíveis (BROWN, 2001) e fontes de energia, tais como combustíveis fósseis ou de biomassa ou eletrólise da água usando energia térmica, solar, eólica ou hídrica, conforme discutido anteriormente (Figura 3). A escolha da fonte mais indicada para a produção do hidrogênio no Brasil dependerá do desenvolvimento tecnológico disponível, da infra-estrutura, da eficiência do processo selecionado, da localização da usina e da adequação do abastecimento local (HOTZA, 2008).

No entanto, apesar do hidrogênio puro ser uma excelente alimentação para as células a combustível, sua utilização em veículos associa-se a dificuldades na distribuição e no armazenamento (BROWN, 2001).

As tecnologias disponíveis para a conversão de hidrocarbonetos e álcoois em hidrogênio baseiam-se na reforma catalítica a vapor e na reforma auto-térmica. A reforma a vapor de biocombustíveis pode ser realizada externa ou internamente, o que é economicamente mais interessante, no caso de células a combustível de alta temperatura. Desenvolvimentos recentes incluem a oxidação catalítica parcial desses compostos.

A integração do processamento do combustível com a célula a combustível depende de cada tipo de célula e sua aplicação, mas é desejável principalmente para aplicações automotivas (HOTZA, 2008).

A principal via comercial de obtenção de hidrogênio consiste na reforma a vapor do gás natural para a produção de monóxido de carbono e hidrogênio (BROWN, 2001). Contudo, a infra-estrutura para o gás natural não se estende a todas as áreas. Para aplicações automotivas os dois combustíveis mais promissores são a gasolina e o metanol (MATTOS, 2005). Além disso, existem ainda outras rotas de produção de hidrogênio como as que utilizam a reforma a vapor de hidrocarbonetos, de biocombustíveis e do etanol.

1.4.1. Geração de Hidrogênio a partir do Etanol

Podem-se citar três processos diferentes para a geração de hidrogênio a partir do etanol:

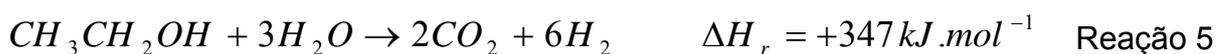
1. Reforma a vapor;
2. Oxidação parcial não catalítica
3. Reforma auto-térmica;

A reforma a vapor do etanol é a tecnologia mais utilizada para produzir H₂ a partir do gás natural, carvão, metanol e frações leves do petróleo. A gaseificação e os processos de pirólise são empregados quando se usam cargas sólidas (como carvão, madeira e outras biomassas) ou semi-sólidas (como óleos pesados ou resíduos). A reforma a vapor do etanol consiste na associação deste reagente com a água para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono (SILVA, 2007).

A reação de reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio é termodinamicamente viável, mas possui ainda um desafio que está associado ao desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta estabilidade e atividade com alto rendimento de hidrogênio e resistência à formação de coque (LIGURAS, 2003). Além disso, as reações de reforma a vapor parcial:



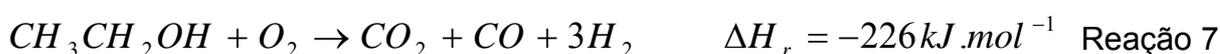
e completa, onde o rendimento máximo a hidrogênio da reforma a vapor do etanol pode ser fixado em 6 moles de H₂/mol de etanol:



são endotérmicas, ou seja, estão associadas a um elevado consumo energético.

Na literatura são encontradas referências sobre o uso de catalisadores óxidos e de metais suportados (DELUGA, 2004; LLORCA, 2001; FATSIKOSTAS, 2004; COMAS, 2004). Entre os catalisadores metálicos, níquel, cobalto, cobre e metais

nobres como platina, rutênio e paládio (LIGURAS, 2003), são os mais estudados. Como esperado, os resultados são influenciados pelo tipo de suporte, pelo precursor metálico, pelo método de preparação (AKANDE, 2005) e pelas condições de reação, por exemplo, temperatura e razão etanol/água (SILVA, 2007). A oxidação parcial é, como indicado pelo nome, a oxidação incompleta dos gases de alimentação. Esta oxidação incompleta gera calor e fraciona em pequenas moléculas a corrente de alimentação:



À medida que o teor de oxigênio na corrente de alimentação aumenta, ela é completamente oxidada e a máxima produção de calor é alcançada, conforme a Reação 9.



Esse processo apresenta como vantagem, um reator de menor dimensão quando comparado ao utilizado na reforma a vapor, uma vez que não necessita de aquecimento, eliminando assim, os trocadores de calor, porém gera menos H₂ que a anterior.

A reforma auto-térmica, também chamada de reforma a vapor oxidativa, é a combinação desses dois processos: reforma a vapor e oxidação parcial. Trata-se do processo mais interessante do ponto de vista energético, pois a contribuição exotérmica da oxidação do etanol leva a um menor consumo específico de reagentes, com maior flexibilidade na razão H₂/CO (RABENSTEIN, 2008). Isso pode ser feito através da manipulação das quantidades relativas de O₂ e H₂O na alimentação. Além disso, a utilização combinada das reações de reforma e oxidação permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos

quentes (AYABE, 2003). A presença de oxigênio na mistura de alimentação também promove a remoção eficiente de carbono formado durante o curso da reação, minimizando assim a desativação térmica catalítica (CAI, 2008). O processo auto-térmico tem sido também apontado como o mais adequado para a geração de H_2 para células combustíveis automotivas, devido à maior capacidade e eficiência energética (CHAN, 2000; AHMED, 2001).

Do ponto de vista formal, a geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol parece ser um processo análogo à reforma a vapor do gás natural. Porém, diferenças significativas entre a reforma a vapor do etanol e do metano são observadas em função da estrutura mais complexa da molécula de etanol por conta da presença da ligação C-C e do átomo de oxigênio, o que induz um maior número de subprodutos formados (DENIS, 2008).

Diversos autores vêm estudando a reação de reforma a vapor do etanol e propondo mecanismos para a mesma, como Frusteri e col. (2006) que investigaram o desempenho do catalisador MgO-suportado com diversos metais e verificaram que o H_2 pode ser eficientemente produzido a partir do etanol em Rh/MgO a $650\text{ }^\circ\text{C}$ (VAIDYA, 2006). Eles propuseram ainda um mecanismo para a reforma a vapor do etanol, como pode ser visto na Figura 4. A partir deste esquema verifica-se que primeiramente o etanol é desidrogenado a acetaldeído com subsequente decomposição a CH_4 e CO. Isso leva à formação de H_2 , CO_2 e CO pelas reações de reforma a vapor (RV) do CH_4 e deslocamento do vapor d'água (DV) – *water gas shift*.

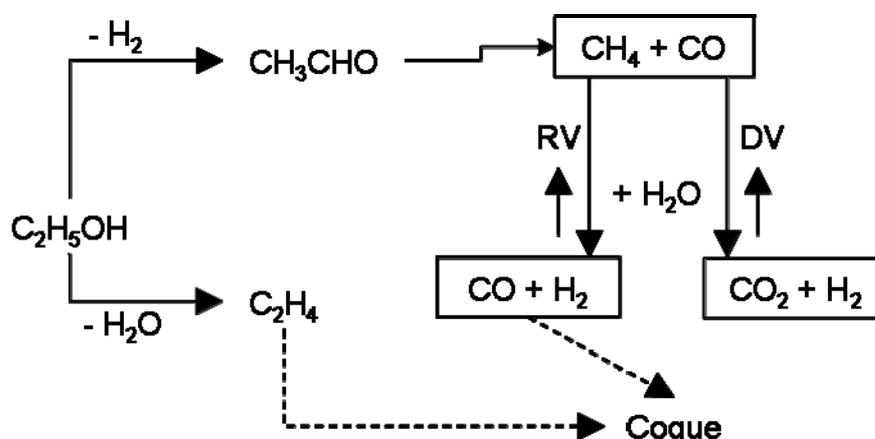


Figura 4 - Mecanismo de reação para a reforma a vapor do etanol (Adaptado de VAIDYA, 2006).

Deluga e col. (2004) desenvolveram um reator com tempo de residência menor do que 10^{-2} s para uma melhor eficiência na reforma auto-térmica do etanol usando o catalisador Rh/CeO₂, e conseguiram uma alta atividade e seletividade.

Kugai e col. (2006) concluíram que a adição de Ni ao Rh/CeO₂ melhora muito a dispersão das partículas de Rh, levando a uma maior atividade catalítica para a reação de reforma auto-térmica.

Cai e col. (2008) estudaram a reforma auto-térmica do etanol em Rh/CeO₂ e verificaram uma alta estabilidade e seletividade do catalisador durante as 70 h de operação, usando composição estequiométrica de alimentação e faixa de temperatura de 550 a 650 °C, sem a observação de desativação. Estes autores também observaram que o etanol, assim como os intermediários da reação, como acetaldeído e acetona, foram inteiramente convertidos a hidrogênio e compostos do tipo C₁ a 400 °C. A reforma a vapor do metano e a reação de *shift* reversa foram as reações dominantes em 550 °C.

Lima e col. (2009a) estudaram o desempenho dos catalisadores Pt/CeO₂, com diversos teores de Pt, e Pt/Al₂O₃ na conversão do etanol a hidrogênio em um sistema combinado incluindo a reação de reforma a vapor e oxidação preferencial do CO. A reação de reforma a vapor do etanol foi investigada através da técnica de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS) nas condições de reação no estado estacionário. O principal mecanismo identificado por estes autores procede através dos seguintes passos: 1) adsorção dissociativa do etanol em espécies etóxido; 2) desidrogenação das espécies etóxido a acetaldeído adsorvido; 3) oxidação do acetaldeído pelos grupos OH da céria a acetato; 4) desmetanação do acetato a metano e carbonato; 5) decomposição do carbonato a CO₂.

1.5. Purificação do Hidrogênio

Como é de conhecimento amplo, a mistura gasosa que contém H₂, antes de ser empregada nas células a combustível do tipo membrana polimérica, deve ser submetida a um processo de purificação visando reduzir o CO a concentrações menores que 50 ppm. O objetivo é evitar o envenenamento dos eletrocatalisadores presentes na célula (CARRERO, 2007).

O envenenamento por CO ocorre devido à forte adsorção do monóxido de carbono ao eletrodo de platina e é responsável pela grande diminuição de desempenho das células a combustível tipo PEMFC, DMFC e DEFC. A diminuição do desempenho da célula ocorre devido à competição entre duas reações simultâneas, descritas na Reação 10.



Uma análise da referida reação revela uma competição entre as moléculas de CO e de H₂ pelos sítios ativos de Pt. Ticianelli e col. (1988) afirmam que o envenenamento do catalisador ocorre através do ataque a um sítio de Pt livre. A etapa limitante do processo toma-se a oxidação do CO adsorvido nos cristalitos de platina que acaba bloqueando os sítios de platina disponíveis para a oxidação do hidrogênio.

Com o objetivo de conduzir a purificação das correntes de H₂ algumas tecnologias têm sido desenvolvidas ou melhoradas. Dentre os diferentes procedimentos utilizados vale destacar o processo de conversão do monóxido de carbono através da reação de deslocamento de água (reação *de shift* - WGS), seguida da oxidação preferencial (PROX) ou reação de metanação. Além deste procedimento existe ainda o uso das membranas separadoras de hidrogênio.

Tabela 2 - Reações de purificação das correntes de hidrogênio

<i>Shift</i>	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Reação 11
PROX	$2 CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	Reação 12
Metanação	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Reação 13

A reação de deslocamento do vapor d'água (Reação 11) é um dos processos utilizados para reduzir as concentrações de CO das correntes de H₂. Trata-se de um processo exotérmico, sendo, portanto favorecido a baixas temperaturas, o que limita a conversão de equilíbrio do monóxido de carbono (BATISTA, 2006).

Os catalisadores para esta reação devem apresentar atividade a baixas temperaturas entre 200-400 °C, dependendo das concentrações de entrada do CO

no reator. A reação é moderadamente exotérmica, então a conversão máxima no equilíbrio é atingida em temperaturas baixas, embora a cinética da reação seja favorável a temperaturas elevadas.

A reação é conduzida basicamente em dois estágios sendo que no primeiro a reação ocorre entre 350-400 °C; o nível de CO é reduzido de 8-10% para níveis menores que 3-5%. O segundo estágio reduz este nível para 0,3-1% de CO, operando a temperaturas de 180-240 °C (MATTOS, 2010).

É importante lembrar também que a oxidação preferencial do monóxido de carbono, também conhecida como PROX, é utilizada em associação com a da reação WGS, pois esta não é capaz de reduzir o monóxido de carbono da corrente de hidrogênio aos níveis exigidos pela tecnologia em questão. Através desta reação é possível remover, da corrente rica em hidrogênio, pequenas quantidades de CO provenientes do processo a vapor antes de alimentá-lo para a célula a combustível do tipo PEM. Este processo consiste na oxidação preferencial do CO em relação ao H₂, segundo a Reação 12 na Tabela 2. O CO é levado a CO₂ mesmo em presença de H₂. Quanto mais baixa for a temperatura de oxidação do CO a CO₂, menor será o consumo de H₂, insumo que se quer purificar, com formação de água. Por outro lado, a eliminação de monóxido de carbono na presença de hidrogênio exige sistemas catalíticos que propiciem, naturalmente, a oxidação do monóxido de carbono com o mínimo de consumo de hidrogênio.

São vários os sistemas estudados para a reação de PROX. O metal tanto pode ser de transição, como Cu, Cr, Ni, Zn (MARIÑO, 2005; OH, 1993) ou um do grupo da platina (MARIÑO, 2005; OH, 1993; WOOTSCH, 2004) ou ouro (SANCHEZ, 1997; COSTELLO, 2003; SOUZA, 2007; SOUZA, 2008; TABAKOVA, 2006)

Diversos autores têm estudado a reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono. Mariño e col. (2004) testaram catalisadores à base de metais nobres, como Pt, Ir e Pd, suportados em vários óxidos (CeO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃ e MgO), para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono entre as temperaturas de 50 e 300 °C. Tanto a influência da natureza do metal quanto as propriedades químicas dos suportes foram avaliadas, assim como as condições de reação e atividade dos catalisadores. Os metais Pt e Ir se mostraram mais ativos e seletivos em todas as temperaturas estudadas quando comparados ao Pd. Além disso, os metais nobres suportados sobre óxidos básicos de Ce se mostraram mais ativos e seletivos, especialmente a baixas temperaturas (< 100 °C).

A reação de metanação (Reação 13 da Tabela 2), estudada por Batista e col. (2005) compreende a purificação de correntes de H_2 , geradas a partir da reforma do etanol, através da metanação do CO utilizando o catalisador $Co/\gamma-Al_2O_3$. Estes pesquisadores verificaram que quando uma corrente de H_2/CO (1000 ppm) é alimentada no reator sem a presença de água, a reação de metanação ocorre, enquanto que na presença de água o CO é removido através da reação de *shift*. Em ambos os casos, a conversão de CO ficou em torno de 90%. Eles verificaram também que estas reações são fortemente influenciadas pela presença de dióxido de carbono, particularmente na ausência de água, onde a metanação de CO_2 é evidente.

Outro importante procedimento para purificar as correntes de H_2 é o uso da separação por membranas. A separação de hidrogênio a partir de gases supercríticos como metano, monóxido de carbono e nitrogênio pode ser facilmente alcançada a partir de membranas poliméricas, devido ao elevado coeficiente de difusão do hidrogênio em relação a todas as outras moléculas, exceto o gás hélio. Vários tipos de membranas a partir de constituintes poliméricos inorgânicos com fase metal densa, incluindo ligas metálicas, e materiais porosos são aplicados para purificação de H_2 (LU, 2007). A Figura 5 mostra o esquema do processo de separação por membrana, no qual a força motriz é a pressão ou o gradiente de concentração entre os lados da membrana.

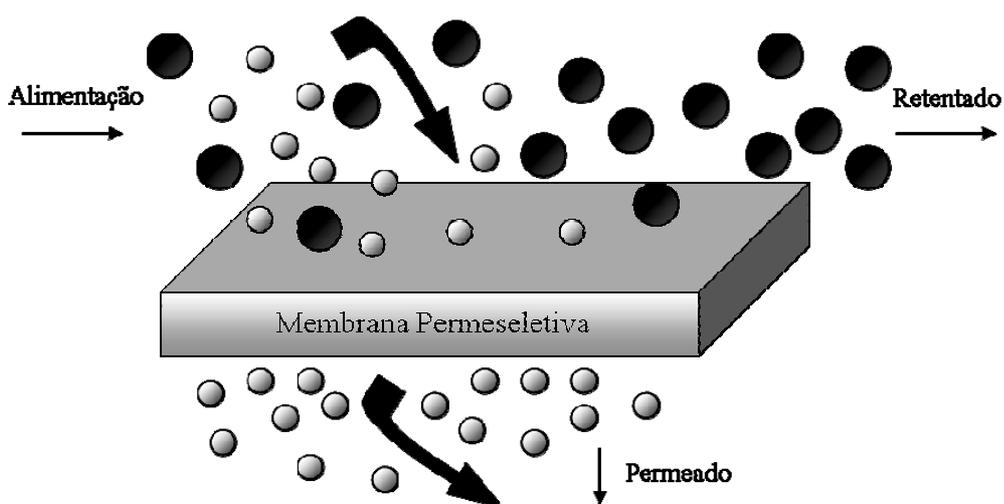


Figura 5 - Esquema simplificado de uma separação por membrana. A permeabilidade é tipicamente usada para indicar a capacidade da membrana de processar o permeado.

Manzolini e Tosti (2008) estudaram a reação de reforma a vapor do etanol a fim de produzir hidrogênio puro para ser usado na alimentação de uma célula a combustível do tipo PEM de 4 kW. Neste estudo foram propostos dois processos usando membranas de Pd-Ag, que foram comparados com o processo tradicional de produção de hidrogênio.

O processo tradicional considerado neste estudo consiste em um reformador de etanol seguido por dois reatores para a reação de deslocamento de água (WGS), operando a alta e baixa temperaturas. A purificação de hidrogênio foi realizada através da oxidação preferencial (PROX) de forma a reduzir a concentração de CO para 10 ppm antes de alimentar a célula a combustível do tipo PEM. A Figura 6 mostra o esquema deste processo.

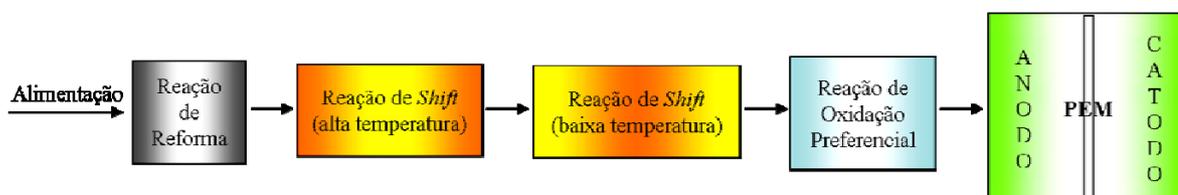


Figura 6 - Esquema baseado no sistema tradicional de um processador para célula a combustível do tipo PEM. (Adaptado de MANZOLINI, 2008).

Os processos utilizando a membrana de Pd-Ag operaram com uma alimentação H_2O /etanol. O primeiro processo, cujo esquema está apresentado na Figura 7, utilizou o reformador tradicional e o reator de membrana Pd-Ag onde a reação de WGS e a separação de hidrogênio ocorrem simultaneamente, ou seja, o hidrogênio puro é recuperado no lado permeado do reator de membrana e enviado ao anodo da célula a combustível.



Figura 7 - Esquema do sistema PEM baseado na reação de shift utilizando um reator de membrana. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)

No segundo processo um reformador com membrana Pd-Ag realiza a reforma a vapor do etanol com a separação de hidrogênio. Também neste caso, o hidrogênio puro recuperado no lado do permeado do reator de membrana é enviado diretamente ao ânodo da célula a combustível do tipo PEM, conforme mostrado na Figura 8.

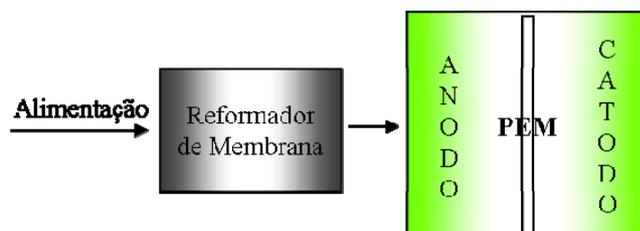


Figura 8 - Esquema do sistema PEM baseado no reformador de membrana. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)

A representação esquemática abaixo mostra o funcionamento do reformador de membrana para a reação de WGS e para a reforma do etanol.

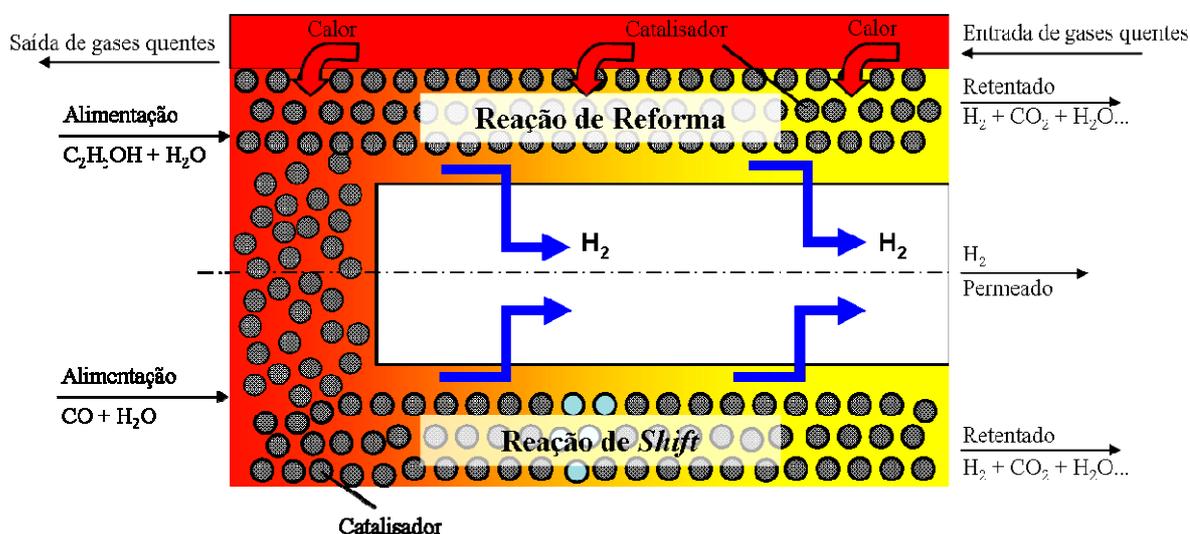


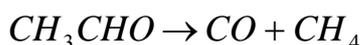
Figura 9 - Esquema conceitual de um reformador de etanol de membrana (parte superior) e um reator de membrana para a reação de deslocamento do vapor d'água. (Adaptado de MANZOLINI, 2008)

Os autores verificaram que o processo usando o reformador de membrana apresentou uma eficiência elétrica 9% maior do que o processo tradicional.

1.6. A questão do acetaldeído

A análise da literatura indica que a eliminação do CO de correntes de reformados via reação de shift associada à reação de PROX ou metanação, ou ainda através de membranas são alternativas viáveis. Por outro lado, surgem novos desafios e a necessidade de novos estudos devido à presença de acetaldeído no fluxo de hidrogênio, associado à ocorrência da reação de desidrogenação do etanol quando se utiliza esse composto como fonte de geração de hidrogênio.

O acetaldeído é um composto muito reativo. Segundo McCabe e col. (1985) que usaram monocristais de platina, o acetaldeído pode ser decomposto ou se descarbonilar, gerando metano e CO, conforme a reação 14.



Reação 14

A descarbonilação do acetaldeído pode ser associada à quebra da ligação C–C levando à formação equimolecular de metano e monóxido de carbono. A ligação C=O pode também ser quebrada produzindo carbono residual, hidrocarbonetos, hidrogênio e CO.

Idriss e col. (1995), utilizando catalisadores de CeO₂ e M/CeO₂ suportado (onde M = Pd, Co e Pd-Co), evidenciaram que a partir do acetaldeído e destes catalisadores é possível obter diferentes compostos. Eles verificaram, dentre outras reações, a decomposição do acetaldeído a metano e CO. Um esquema destas diferentes reações é apresentado na Figura 10.

No estudo realizado por Lima e col. (2009b), foi verificado o desempenho dos catalisadores CeZrO₂ e Pt/CeZrO₂ para a reação de decomposição do etanol e reforma a vapor do etanol a 500 °C. Os autores verificaram que o catalisador CeZrO₂ foi bastante estável enquanto que o catalisador Pt/CeZrO₂ desativou nas duas reações estudadas, porém a decomposição de desidrogenados e espécies acetato se mostraram facilitadas pela presença do metal e resultam em alta seletividade a hidrogênio, metano, CO e CO₂. Com a perda do limite interfacial causado pela formação de resíduos carbonáceos, a desmetanação de acetato torna-se, no entanto, dificultada, resultando no aumento da seletividade a acetaldeído com o tempo de reação.

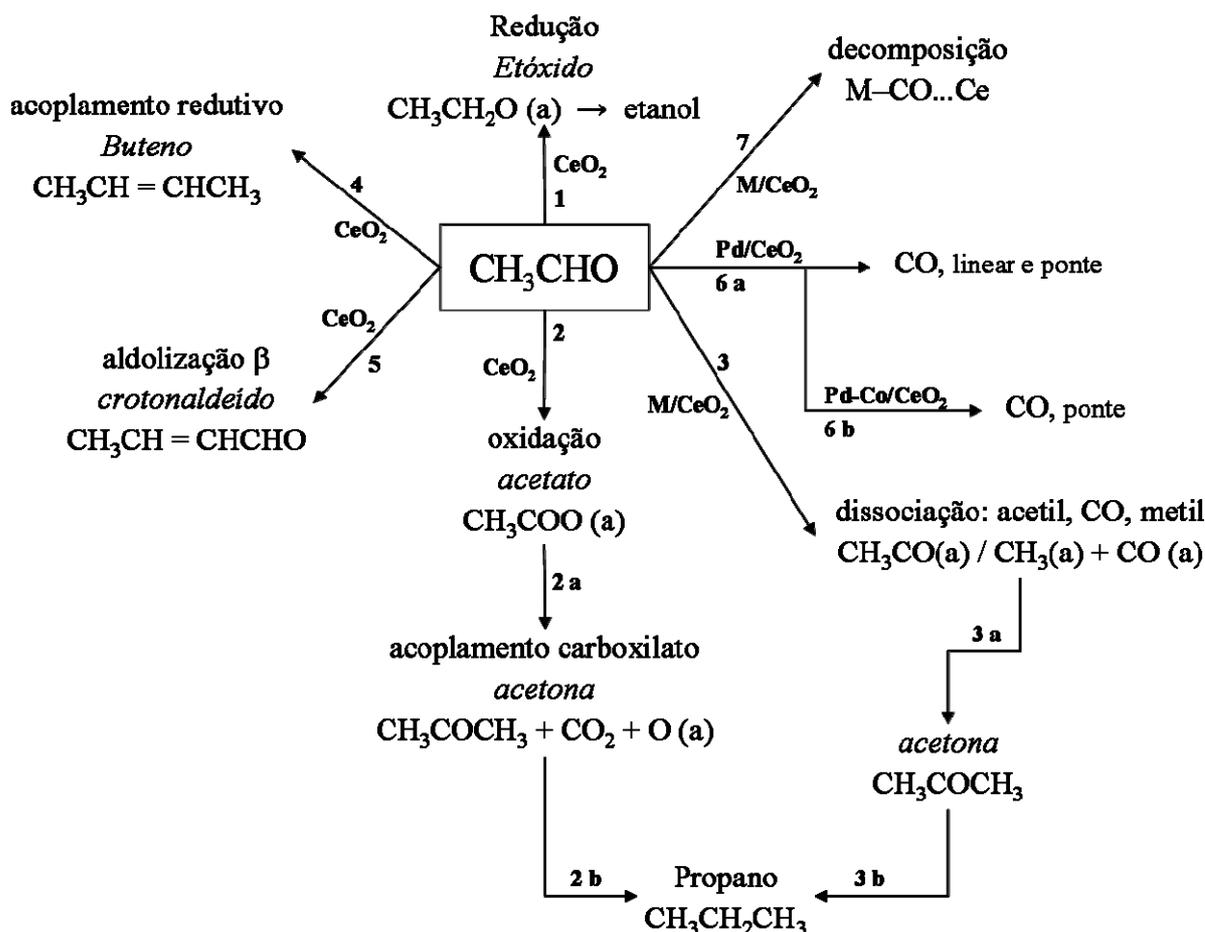


Figura 10 - Esquema das reações do acetaldeído em CeO_2 e M/CeO_2 , onde M: Pd, Co ou Pd-Co (Adaptado de IDRIS, 1985)

Lima e col. (2009a) também identificaram a formação de acetaldeído em seu estudo utilizando CeO_2 como catalisador, para a reação de reforma do etanol. Este catalisador se mostrou muito promissor para esta reação, produzindo H_2 com pequena quantidade de CO (< 200 ppm) e formação insignificante de depósitos de carbono. Sendo assim, a reação de *shift* neste caso seria desnecessária, podendo esta corrente ser enviada diretamente para o sistema de limpeza de correntes de H_2 utilizando a reação de PROX, com catalisadores que pudessem remover simultaneamente CO e acetaldeído. Em continuidade, estes autores estudaram a reação de PROX com o catalisador Pt/CeO_2 em diferentes porcentagens de metal impregnado. Eles também investigaram o efeito da presença do acetaldeído nas correntes de reformados na reação de PROX. O CO_2 produzido por esta reação foi até 8 vezes maior do que a concentração de CO na corrente de entrada, o que pode

ser atribuído ao deslocamento do equilíbrio da decomposição do acetaldeído em favor dos produtos.

Lee e col. (2004) estudando a adsorção e reação do etanol na superfície da Pt (1 1 1) por XPS e TPD, relataram que a descarbonilação do acetaldeído ocorre via intermediário acetil, em Pt (1 1 1) e Pd (1 1 1). Eles também propuseram um esquema de reações para a decomposição do etanol em Pt (1 1 1) como mostrado na Figura 11. Este esquema apresenta a desidrogenação do etanol a acetaldeído e posterior liberação de CO e CH₄ com o aumento da temperatura.

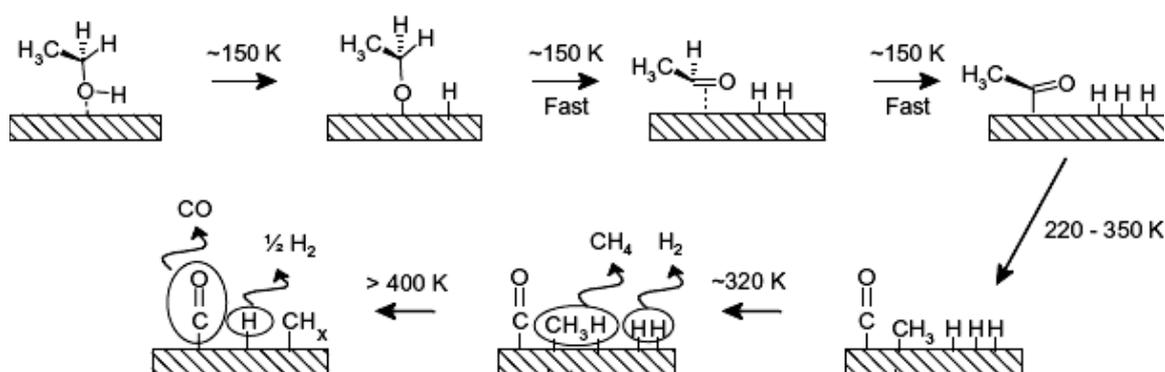


Figura 11 - Esquema de reações propostas para a decomposição do etanol em Pt (1 1 1).

A reação de decomposição do acetaldeído na superfície de Pd (1 1 0) foi estudada por Bowker e col. (2007) através de TPD (dessorção a temperatura programada) e LEED (difração de elétrons de baixa energia). Estes pesquisadores esquematizaram o comportamento do acetaldeído na superfície do Pd, como pode ser observado na Figura 12, que também inclui o limite de temperatura das várias reações envolvidas. Os autores relatam que a decomposição do acetaldeído procede via 2 rotas, dependendo da temperatura da superfície, e verificaram que a descarbonilação ocorre a baixas temperaturas, produzindo metano e CO, enquanto que em altas temperaturas ocorre a desidrogenação total do acetaldeído produzindo apenas hidrogênio, CO e carbono residual.

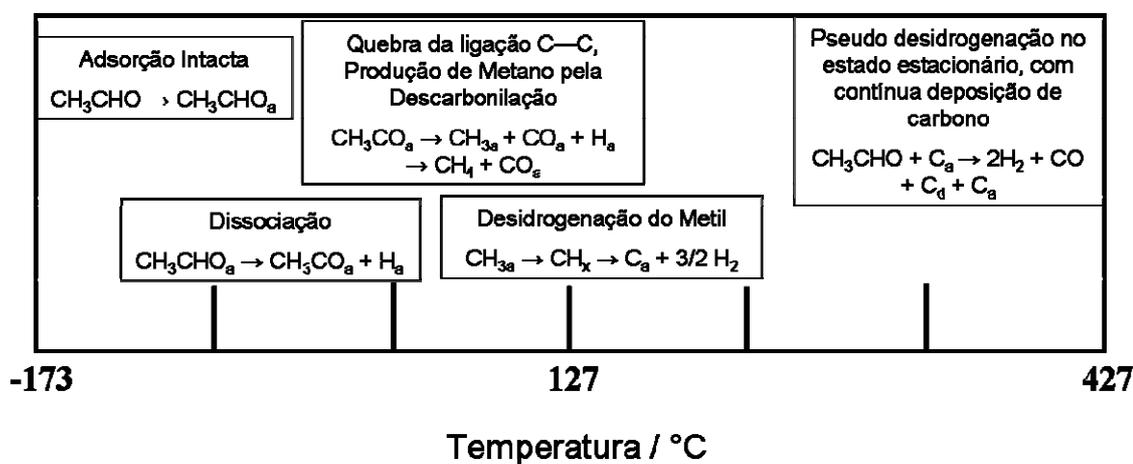


Figura 12 - Diagrama esquemático do regime de temperaturas com as várias reações do acetaldeído sobre Pd (1 1 0).

Segundo Comás e col. (2004), foi verificada a formação de acetaldeído na reforma do etanol sobre o catalisador Ni-Cu/Al₂O₃ através da reação de desidrogenação. Este aldeído foi transformado em metano, via reação de descarbonilação, que sofreu reação de reforma, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono. Já Mariño e col. (2003) estudaram a interação dos íons Cu²⁺, Ni²⁺ e Al³⁺ durante a impregnação no suporte K/γ-Al₂O₃ para a formação do catalisador Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ e seu uso na reação de reforma a vapor do etanol a 300 °C e pressão atmosférica. Estes autores reportaram que o papel da fase cobre é promover a reação de desidrogenação do etanol e o do níquel é ativar a quebra da ligação C-C para produzir metano e monóxido de carbono. A seqüência dos passos da cisão das ligações C-H e C-C na decomposição de oxigenados do tipo C₂, como etanol e acetaldeído, pode variar significativamente com mudanças na composição dos metais do grupo VIII na superfície do catalisador. A descarbonilação do acetaldeído ocorre via liberação de grupos CH₂ em Pd (111), e via CH₃ em Pd (110) e Rh (111).

Mavrikakis e Barteau (1998) verificaram que a quebra da ligação C-C e C-H na decomposição dos oxigenados do tipo C₂, como etanol e acetaldeído, pode variar significativamente com a mudança da composição da superfície de alguns metais, como Pd e Rh. A descarbonilação do acetaldeído ocorre via liberação dos

grupos CH₂ em Pd (1 1 1), mas via CH₃ em Pd (1 0 0) e Rh (1 1 1), como pode ser observado na Figura 13. Estes autores relatam que as espécies carboxilatos podem ser formadas a partir de aldeídos na presença de uma superfície com oxigênio ou pela adsorção dissociativa de ácidos carboxílicos. Então, as superfícies intermediárias precisam ser levadas em conta, o que inclui os alcóxidos e as espécies η^1 - e η^2 -aldeídos como mostrado esquematicamente na Figura 14.

No estudo da reação PROX em presença de acetaldeído, utilizando o catalisador Pt/CeO₂, Lima e col. (2009a) mostraram que, além de o acetaldeído poder ser descarbonilado gerando CO e metano, a hidrogenação do acetaldeído também ocorre produzindo etanol, assim como o CO é oxidado a CO₂.

Conforme é facilmente previsível, esta reação pode impactar severamente os processos de purificação do hidrogênio, bem como intervir no comportamento dos eletrocatalisadores (FRISTRUP, 2008). A presença deste contaminante na corrente de H₂ gera a necessidade do desenvolvimento de tecnologias específicas de purificação.

Vale destacar que, apesar da importância do tema, a literatura técnica é bastante limitada com relação a estudos que associem a descarbonilação do acetaldeído às condições de purificação e uso das correntes de reformado de etanol.

Colman e col. (2009) utilizaram um sistema de reator de leito duplo, onde a primeira camada, composta de Ni/SiO₂, decompõe o acetaldeído produzindo metano e CO (Reação 14), e a segunda camada, composta por Ru/Al₂O₃ elimina o CO gerado através da reação de metanação (Reação 13). Estes autores verificaram que ambos os catalisadores promovem a hidrogenação e a descarbonilação de acetaldeído gerando etanol, metano e CO. Também foi observado que o acetaldeído se comporta como um veneno para o catalisador de Ru/Al₂O₃, diminuindo a atividade deste para as reações de metanação, hidrogenação e descarbonilação.

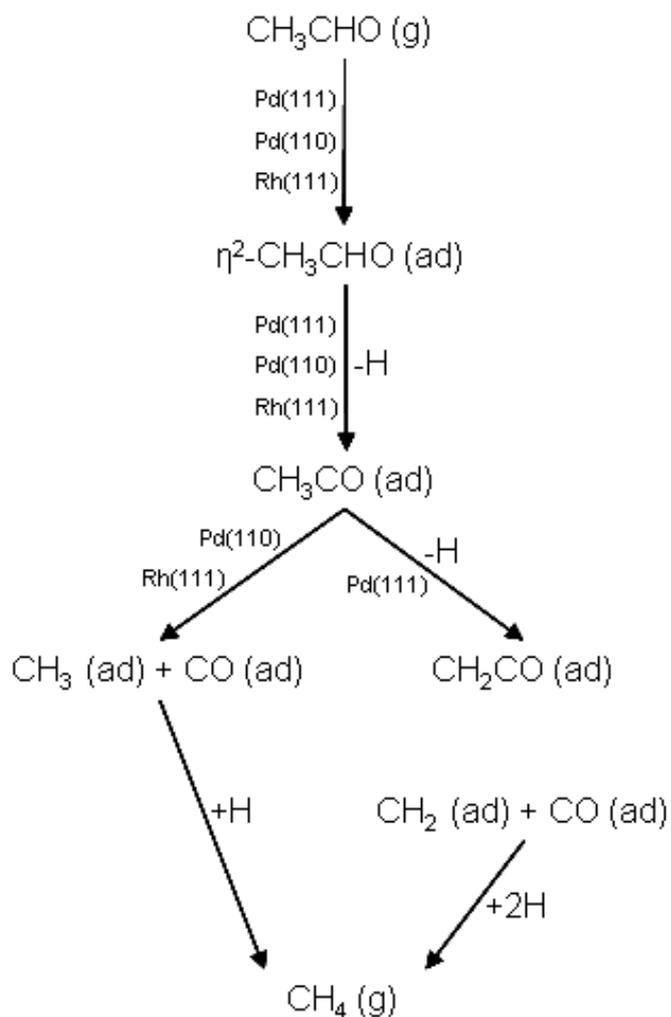


Figura 13 - Passos para a reação de oxigenados do tipo C_2 na superfície de Pd e Rh.

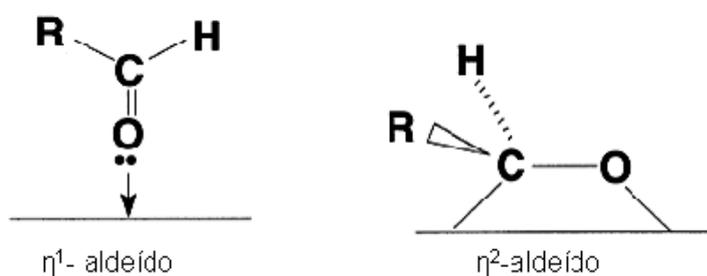


Figura 14 - Intermediários oxigenados observados na superfície dos metais de transição.

1.7. Catalisadores e suportes

Como observado na revisão bibliográfica, no estudo de catalisadores à base de platina, seja para as reações de reforma, seja para a purificação de correntes de hidrogênio, ou ainda como componente de um eletrocatalisador, um amplo conjunto de suportes são utilizados, os quais podem alterar as propriedades do metal.

A seguir, apresenta-se um resumo sobre três suportes muito empregados na área de catálise e que serão utilizados nos catalisadores estudados nesta dissertação, bem como maiores detalhes com relação ao eletrocatalisador utilizado em células a combustível.

i. Sílica (SiO_2)

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (NASSAR, 2002).

A sílica é amplamente utilizada como suporte, devido à estabilidade química da matriz inorgânica e por manter as propriedades químicas da molécula que é imobilizada no suporte. Em temperaturas ordinárias é quimicamente resistente a muitos dos reagentes comuns. Além disso, ela pode suportar uma ampla variedade de transformações sob condições severas como, por exemplo, temperaturas altas. A reatividade da sílica depende fortemente do pré-tratamento utilizado e estado de subdivisão da amostra específica em estudo.

A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de um átomo de silício centralizado, silício tetraédrico, SiO_4 . Pequenas variações na orientação da cela de silício tetraédrico resultam no desenvolvimento de nova simetria, produzindo os diferentes polimorfos da sílica, como o quartzo, a tridimita, a cristobalita, a coesita e a stishovita. Uma orientação totalmente aleatória destas unidades resulta nas variedades amorfas do material.

Esse arranjo tetraédrico possibilita a formação de uma rede cristalina tridimensional infinita por meio do compartilhamento de todos os átomos de oxigênio de um tetraedro com os grupos vizinhos. Quando alguns dos vértices do tetraedro não se ligam, os átomos de oxigênio ficam livres e uma ampla faixa de possibilidades estruturais se abre como são encontradas nos silicatos.

Em seu interior, a sílica apresenta-se em unidades tetraédricas SiO_4 distribuídas aleatoriamente (Figura 15) e unidas por pontes de siloxanos, Si-O-Si (3). Além disso, a superfície da sílica contém grupos silanóis vicinais, Si-OH (1), e geminais, HO-Si-OH (2), dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz.

A superfície da sílica praticamente não apresenta sítios ácidos e em termos de força, a acidez é normalmente fraca ou no máximo moderada (MORENO, 2009).

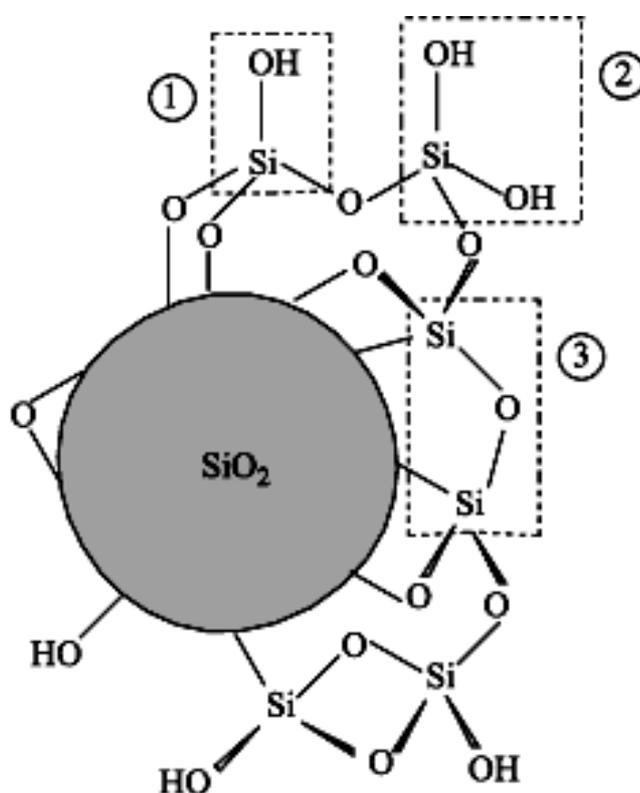


Figura 15 - Esquema da estrutura da sílica gel. Em destaque os grupos silanol vicinal (1), silanol geminal (2) e siloxano (3) (PRADO, 2005).

ii. Zeólita USY

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura forma uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 , onde os átomos de silício e alumínio,

chamados de átomos T, ocupam a posição central e os oxigênios, os vértices, formando canais regulares com um diâmetro na faixa de 0,3 a 0,8 nm. Esses tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. A representação esquemática dos aluminossilicatos é mostrada na Figura 16 (GONÇALVES, 2006).

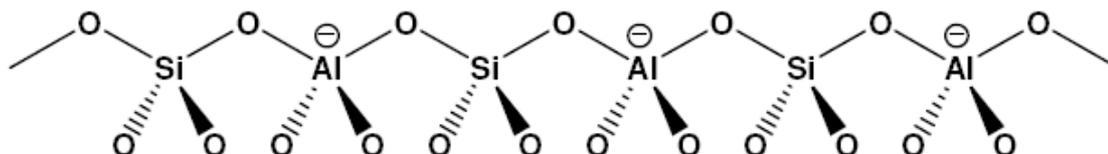


Figura 16 - Representação esquemática da estrutura dos aluminossilicatos

A zeólita Y é um membro altamente versátil da família das faujasitas, tendo um grande papel na indústria petroquímica. A estrutura da zeólita Y, mostrada na Figura 17, é composta por tetraedros de silício e alumínio conectados através do oxigênio resultando em cavidades sodalitas (octaedros truncados) conectados entre si por meio de prismas hexagonais e supercavidades com aberturas máximas de 2,6, 2,6, e 7,4 Å e de diâmetros de 6,6, 2,6 e 11,8 Å, respectivamente. A carga negativa introduzida pela substituição do silício tetravalente pelo alumínio trivalente é tipicamente compensada pela presença dos cátions. Quando os cátions de compensação são prótons, é gerada uma zeólita fortemente ácida. Os cátions são localizados em posições discretas, nos prismas hexagonais (local I), nas cavidades sodalitas (locais I' e II') e nas supercavidades (locais II, III e III'). Geralmente, há uma preferência no emprego de materiais zeolíticos como a Y ultraestabilizada (USY) ou a Y muito ultraestabilizada (VUSY) devido apresentarem estabilidades térmica e química mais elevadas.

A zeólita Y apresenta uma vantagem sobre muitas outras zeólitas que é o fato dela contar com a supercavidade α que é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. É esta característica da Y que justifica o seu grande uso industrial como catalisador em processos de refino (BARSI, 2005).

A zeólita Y ultra-estabilizada (USY) se obtém quando a desaluminização da zeólita Y, na forma amoniacal, ocorre em presença de vapor de água, em condições de calcinação que permita uma grande interação entre a água, a amônia

desprendida e a zeólita. A remoção da amônia é acompanhada de desaluminização, o que conduz a um aumento da relação Si/Al intrarreticular ocorrendo assim um aumento da resistência térmica da zeólita (BARSÍ, 2009). O aumento da estabilidade de zeólitas desaluminizadas pode ser explicado pela migração do átomo de silício para vacâncias deixadas pelo alumínio extraído e uma posterior reorganização da estrutura a alta temperatura, eliminando-se os defeitos estruturais, mas mantendo a estrutura e tamanho das cavidades (BARSÍ, 2009).

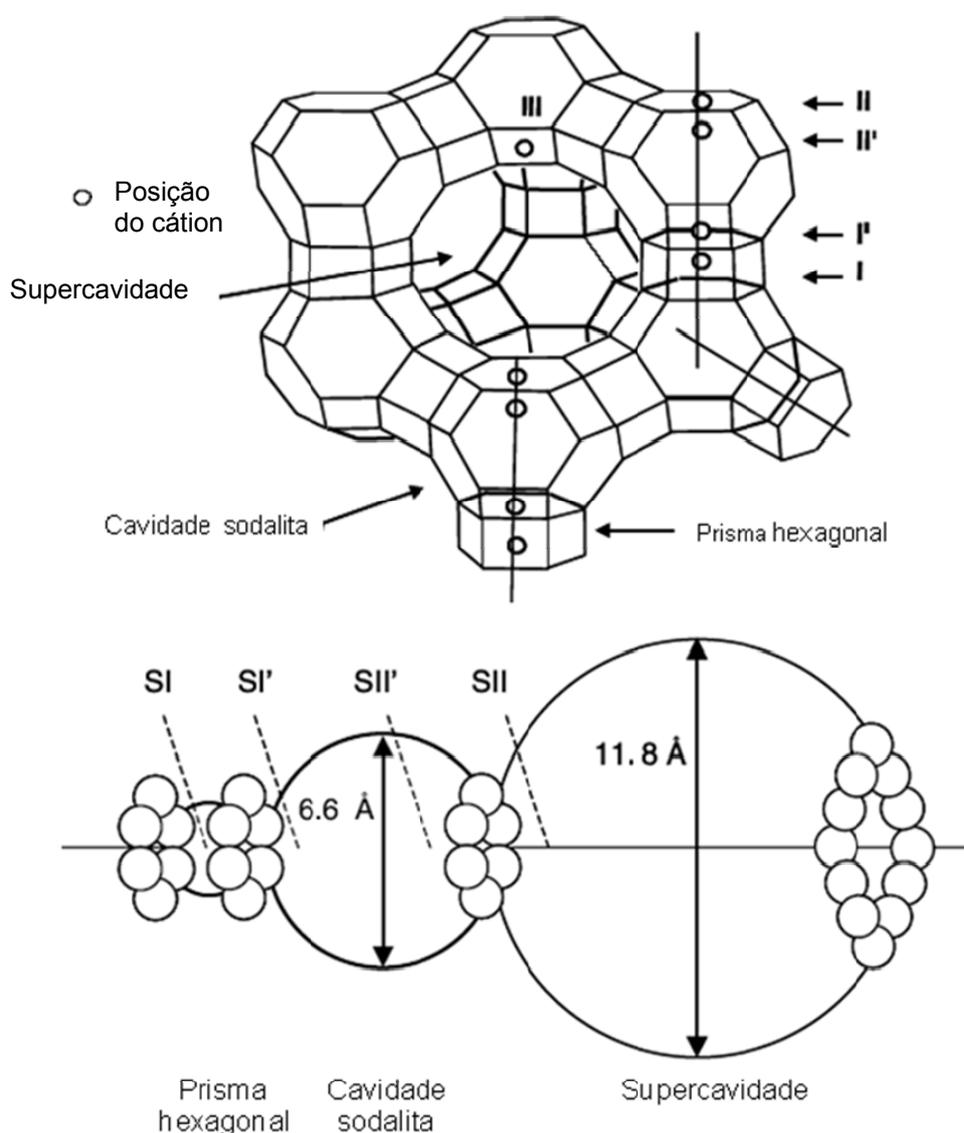


Figura 17 - Estrutura da faujasita, ou zeólita Y, mostrando as cavidades sodalitas, supercavidades e prismas hexagonais (Adaptado de HENSEN, 2003 e GONÇALVES, 2006).

A zeólita ultraestabilizada Y é uma zeólita ácida comumente utilizada como catalisador no hidrotreamento e craqueamento catalítico (FCC), sendo amplamente estudada por diversos autores (CHEN, 2004; ZHENG, 2008; WANG, 2008), que também verificam a formação de coque e desativação desta zeólita sozinha ou impregnada por algum metal nas referidas reações (ZHENG, 2008).

iii. Carvão – C

O carvão é usado como suporte de catalisadores de células a combustível por causa de sua alta condutividade eletrônica, baixo custo, comparado com outros suportes como alumina e sílica e superior estabilidade mecânica e química etc.

1.7.1. Eletrocatalisador comercial

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, mas não é consumido durante a reação global. No caso de um eletrocatalisador a reação global envolve pelo menos uma reação eletroquímica, na qual ocorre transferência de elétrons.

Um eletrocatalisador contém um substrato metálico que possui a capacidade de adsorver o reagente aumentando consideravelmente a probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga, em temperaturas não muito acima da ambiente (GONZALEZ, 2000).

O material do suporte pode ter uma participação fundamental, não apenas cedendo ou recebendo elétrons, mas também fornecendo sítios ativos disponíveis para a adsorção (FRANCO, 2005). Em sistemas eletroquímicos, o suporte que forma parte do eletrodo, deve ter alta condutividade eletrônica sendo comum o uso de pó de grafite (carvão).

Atualmente, se aceita que a estrutura dos carvões ativados é constituída pelo empilhamento aleatório de camadas planas de átomos de carbono em arranjos hexagonais, ou planos basais, sendo abundante a existência de átomos de carbono insaturados. Esses planos apresentam defeitos estruturais, tais como distorções ou espaços vazios, que geram átomos de carbono com valências livres, ou seja, aumentam a concentração de elétrons desemparelhados. O esquema utilizado para ilustrar a estrutura dos carvões é apresentado na Figura 18.

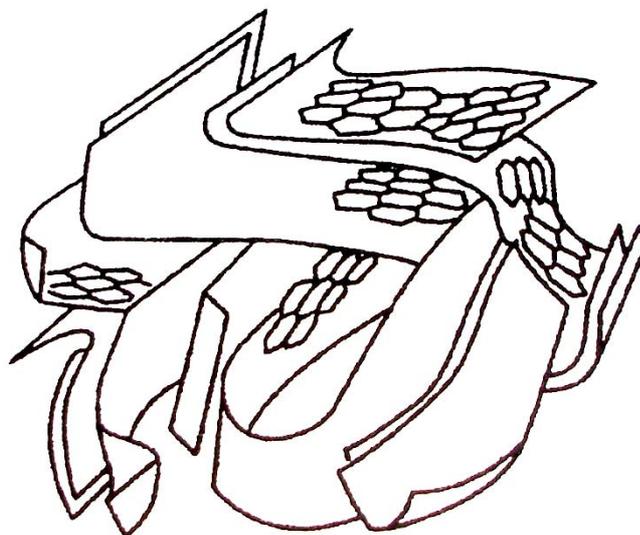


Figura 18 - Esquema da estrutura de um carvão ativado (FRAGA, 2000).

Essa heterogeneidade estrutural dos carvões gera centros ativos que são responsáveis pela grande capacidade de adsorção deste material, e onde são formados grupos superficiais quando reagem com heteroátomos. O espaço entre as camadas aromáticas forma a estrutura microporosa, embora macro e mesoporos façam-se igualmente presentes (FRAGA, 2000).

Métodos adequados permitem fabricar esses catalisadores suportados com partículas de platina de 2 a 6 nm de diâmetro ancoradas em partículas de carvão de 20 a 50 nm. Exceto pelos materiais diferentes, os princípios seguidos são análogos aos empregados na catálise heterogênea (GONZALEZ, 2000).

A fase metálica é dispersa na superfície do suporte e compreende porcentagens entre 10 e 90% (LAKSHMI, 2006).

A platina é um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica (GONZALEZ, 2000; SPINACÉ, 2004). A platina é dispersa, aleatoriamente, em partículas nanométricas na superfície interna de carvão ativo. O efeito catalítico no anodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de H_2 , enquanto no catodo ocorre o enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de O_2 (WENDT, 2000).

Os eletrocatalisadores também podem ser formados por partículas finas de Pt-Ru suportados em carbono de alta área superficial (PtRu/C), que são materiais muito promissores para o desenvolvimento de anodos tolerantes a CO para o sistema PEMFC (BATISTA, 2005). Este tipo de catalisador também pode ser composto de partículas de outros metais como o estanho (PtSn/C), que aumenta significativamente a atividade da platina no que se refere à eletrooxidação do etanol e ainda contribui para reduzir a quantidade de metal nobre no anodo das células a combustível de etanol direto (PURGATO, 2009).

1.8. Considerações finais em relação à revisão bibliográfica

Os catalisadores à base de platina são de grande importância no que se refere a tecnologias de células a combustível (PEM), não apenas por serem empregados nas reações PROX (LIMA, 2009a), mas também porque é o componente mais importante dos eletrocatalisadores.

A literatura, no entanto, apresenta poucas informações sobre a interação do acetaldeído com esses catalisadores, como verificado anteriormente, e todos baseados em catalisadores modelo.

Mesmo assim, do que já se apresentou, constatam-se algumas divergências. Por exemplo, Lee e col. (2004) que estudaram a descarbonilação de acetaldeído sobre catalisadores de platina usando a técnica de XPS, observaram apenas CO e CH₄ como produtos e concluíram que a cisão C=O é pouco provável de ocorrer. Por outro lado, segundo McCabe e col. (1985) que utilizaram sistemas LEED, o acetaldeído em contato com a platina se desidrogena gerando espécies acetil adsorvidas (CH₃CO_(a)), que se decompõem gerando CO e metano. Além disso, os autores sugerem a ocorrência da dissociação da ligação C=O via etilidina (C₂H_{3(a)}) gerando CO, H₂, O_(a) e C_(a).

Além desses, Rajumon e col. (1998) também usando XPS, observaram apenas a formação de hidrocarbonetos quando acetaldeído é colocado em contato com catalisadores de platina.

Dessa forma, nota-se que não há um consenso com relação à decomposição de acetaldeído sobre catalisadores de platina.

Diante do cenário observado, este trabalho tem como objetivo descrever o comportamento do acetaldeído presente em correntes ricas em H₂ (oriundas dos

processos de reforma a vapor do etanol), entre temperaturas baixas e moderadas (50 a 350°C), utilizando catalisadores de platina (1,5%) suportados em sílica (Pt/SiO₂) e em zeólita Y ultraestabilizada (Pt/USY), suportes esses que possuem diferentes propriedades físico-químicas. Tendo como referência os resultados obtidos com os catalisadores sintetizados, será analisado o comportamento do acetaldeído utilizando um eletrocatalisador comercial (Pt/C) que utiliza carvão ativo como suporte. Nesse caso, o teor de platina utilizado é de 20%.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Catalisadores

2.1.1. Seleção dos suportes

Neste trabalho optou-se por empregar dois suportes com características físico-químicas diferenciadas (SiO_2 e USY) de forma a verificar como estas interferem no comportamento do acetaldeído.

2.1.2. Preparo dos catalisadores

Foram preparados catalisadores de platina, com teor nominal de 1,5% em peso, suportados em zeólita comercial ultraestabilizada, USY (Pt/USY) e sílica (Pt/ SiO_2). Os catalisadores foram sintetizados através do método de impregnação seca utilizando uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8% (m/m) (Sigma-Aldrich). Antes da impregnação os suportes foram secos em estufa a 110 °C por 1 h e após a impregnação os catalisadores foram novamente secos em estufa a 110 °C por 24 h e calcinados em mufla a 400 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹, sem fluxo de gás. A sílica utilizada foi fornecida pela NORPRO e a USY pela PETROBRAS.

Neste trabalho, como forma de comparação, foi também estudado um eletrocatalisador comercial Pt/C E TEK, 20% (m/m) de platina.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

2.2.1. Caracterização Textural

Na caracterização textural dos catalisadores foi utilizada a adsorção/dessorção física de nitrogênio a -196 °C, usando um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Esta técnica baseia-se no fato das moléculas de um gás serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. A este

enriquecimento na superfície é dado o nome de adsorção física. Este fenômeno é útil na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas na temperatura do nitrogênio líquido. Estes dados possibilitam a obtenção de diversas informações tais como área específica (método de Brunauer - Emmett - Teller - BET), volume de microporos (método t-plot) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH).

Na realização da análise foram utilizadas massas de aproximadamente 120 mg de catalisador, previamente tratadas em estufa a 100 °C por 24 h. O pré-tratamento *in situ* que antecedeu a análise consistiu no aquecimento da amostra a 150 °C sob vácuo.

2.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A fim de verificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores foi realizada a análise de difração de raios X. O equipamento utilizado nesta técnica foi um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex com radiação CuK α , operando a 30 kV e 15 mA. As análises foram efetuadas variando o ângulo de difração na faixa de 0 a 90° com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 1 s.

2.2.3. Área Metálica

i. Quimissorção de H₂ usando a técnica de pulso

Esta técnica consiste na adsorção de H₂ pelas partículas metálicas do catalisador, usando pulsos de volumes conhecidos, até completa saturação da superfície de Pt⁰. Para isso foram utilizados pulsos com volume inferior à capacidade de adsorção da amostra. A quantidade de H₂ não retida pelo catalisador foi acompanhada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados.

As amostras foram submetidas primeiramente a uma secagem com aquecimento até 350 °C e taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹, sob vazão de 20 mLmin⁻¹ de He ultra-puro (Linde). Depois de atingida a temperatura de 350°C, os catalisadores permaneceram nesta por 30 min e logo após foram reduzidos com H₂

ultra-puro (Linde) durante 30 min. Ao terminar a redução, as amostras foram purgadas a 350 °C por 30 min com He para retirar todo o H₂ que pudesse estar fisissorvido na superfície do suporte.

Durante o resfriamento do forno até a temperatura ambiente foram realizados pulsos do gás H₂ no “*by pass*” para a quantificação. Na temperatura ambiente iniciou-se então a admissão de pulsos de 5% de H₂/He (Linde) nas amostras de Pt/USY e Pt/SiO₂ em intervalos regulares de tempo, até se observar uma resposta constante do detector, que é o indicativo da saturação da amostra. Para o catalisador Pt/C esta técnica não pode ser realizada já que este sólido apresenta o fenômeno de *spillover* de H₂.

ii. Reação de desidrogenação do ciclohexano

A reação de desidrogenação do ciclohexano é uma técnica de medida indireta da dispersão metálica e da área metálica. Isto é possível, pois a taxa desta reação depende apenas da área de metal disponível na superfície do catalisador. A desidrogenação do ciclohexano é uma reação insensível a estrutura. De fato, a taxa desta reação não é alterada em função da morfologia da partícula, nem através do emprego de diferentes suportes.

A conversão de ciclohexano a benzeno foi estudada em um microreator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e à temperatura de 250 °C.

Para a reação de desidrogenação do ciclohexano foi utilizada uma massa de aproximadamente 10 mg de catalisador e 40 mg de diluente (carbetto de silício) para que a temperatura no interior do reator se mantivesse homogênea. A secagem do material foi realizada a 150 °C, a uma taxa de 10 °Cmin⁻¹, durante 30 min, sob vazão de N₂ ultra-puro (Linde), a 30 mLmin⁻¹. A redução ocorreu na temperatura de 350 °C, sob vazão de 90 mLmin⁻¹ de H₂ ultra-puro (Linde) por 1h. Após este procedimento foi dado início à reação que ocorreu à temperatura de 250 °C, sob vazão de 90 mLmin⁻¹ de H₂ ultra-puro, passando pelo saturador contendo ciclohexano P.A. (Merck) à temperatura de 12 °C. Os gases foram conduzidos através de linhas aquecidas a 120 °C e analisados em um cromatógrafo a gás Agilent GC-6880 equipado com detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD), operando com uma coluna HP-Al/KCl (50 m e diâmetro de 0,32 mm) na temperatura de 180 °C.

2.2.4. Espectroscopia na região do Infravermelho: medida de acidez via adsorção de piridina

A adsorção de bases como a piridina permite distinguir os sítios ácidos de Brønsted dos sítios ácidos de Lewis, a força ácida e a quantidade relativa de sítios.

Os espectros de piridina adsorvida nos suportes USY e SiO₂ foram adquiridos em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo System 2000 FTIR. Foi utilizado, aproximadamente, 25 mg de amostra no preparo de uma pastilha contendo também 50% (m/m) de α -Al₂O₃. Inicialmente, a pastilha foi submetida a um tratamento a 400 °C, sob vácuo, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, durante 1 h. Em seguida, foram realizados 5 pulsos de ar sintético (Linde) nesta mesma temperatura, a fim de oxidar alguma impureza ainda presente e após este procedimento a amostra foi submetida a mais 30 min de vácuo a 400 °C. A amostra foi, então, resfriada à temperatura ambiente e, em seqüência, registrou-se um espectro de referência. Em seguida, ela foi exposta a piridina por 30 min, à temperatura ambiente, submetida a vácuo e registro de um segundo espectro. Ao final, foram realizadas dessorções de piridina nas temperaturas de 25, 150, 250 e 350 °C, com a obtenção dos respectivos espectros da piridina que permaneceu adsorvida.

2.2.5. Dessorção a Temperatura Programada de n-butilamina (TPD de n-butilamina)

As propriedades ácidas dos suportes foram determinadas através da adsorção/dessorção da n-butilamina, como já realizado anteriormente por Melo e colaboradores (2003). Essa metodologia caracteriza-se pela utilização da termogravimetria e a partir desta são obtidos dados relativos ao número e força dos sítios ácidos.

Através das curvas termogravimétricas das amostras adsorvidas com n-butilamina sugere-se que a dessorção dos compostos ocorre em quatro estágios: a) dessorção da n-butilamina fisissorvida (30-110 °C), dessorção da n-butilamina adsorvida em (b) sítios fracos (110-210 °C), c) sítios médios (210-330 °C) e d) sítios fortes (330-900 °C) (MELO, 2003).

A acidez total foi estimada considerando que 1 mol de n-butilamina quimissorvida nas amostras corresponde a 1 mol de sítios ácidos. Conhecendo-se a massa inicial de catalisador é possível representar a acidez em mmol de sítios por grama de catalisador.

Nessa análise as amostras de, aproximadamente, 10 mg foram secas a 400 °C por 1 h, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, o material foi resfriado a 100 °C e o fluxo de nitrogênio foi desviado para um saturador, mantido em um banho a 0 °C, contendo n-butilamina P.A. (Acros), permanecendo por 1 h nestas condições. Após a adsorção, a amostra foi purgada com nitrogênio por 30 min a 100 °C para remover as moléculas de n-butilamina fisissorvidas. A seguir, os sólidos foram rápida e cuidadosamente transferidos para um *ependorf*, de modo que houvesse o mínimo de contaminação com o meio externo (umidade) e posteriormente foram submetidos à termodessorção (TPD) de n-butilamina quimissorvida num analisador simultâneo TA Instruments modelo SDT Q600, numa faixa de temperatura de 30 a 900 °C, sob fluxo de nitrogênio de 100 mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹.

2.2.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

A análise de dessorção a temperatura programada de CO₂ permite a avaliação das propriedades básicas do catalisador e foi realizada em um reator de quartzo.

O pré-tratamento consistiu em submeter os catalisadores (Pt/SiO₂ e Pt/USY) a um processo de limpeza conduzido a 400 °C por 1 h em O₂/He (Linde) a uma vazão de 40 mLmin⁻¹, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹. Logo após foi realizada uma purga com He até o resfriamento completo do reator.

A adsorção de CO₂ puro foi realizada à temperatura ambiente, por 1 h, com vazão de 12 mLmin⁻¹. Após a adsorção, o catalisador foi submetido a purga com He ultra-puro (Linde), visando a remoção do CO₂ fisissorvido, de forma a restar apenas as moléculas de CO₂ quimissorvidas nos sítios básicos. Feita a limpeza, iniciou-se a dessorção do CO₂ com fluxo de He ultra-puro na vazão de 80 mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹ até a temperatura máxima de 600 °C permanecendo nesta por 30 minutos. O CO₂ dessorvido foi acompanhado através da massa 44 em um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um

computador para aquisição de dados. A análise com o eletrocatalisador não foi efetuada já que na ocasião não se dispunha de material para análise.

2.2.7. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

A análise ATG/DTG dos catalisadores foi feita antes e após a reação de forma a se verificar indícios de deposição de resíduos na superfície dos catalisadores. Esta análise foi conduzida em um analisador TA Instruments modelo SDT Q600, nas seguintes condições: faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹ em fluxo de ar sintético de 100 mLmin⁻¹. A massa de catalisador utilizada em todas as análises foi de, aproximadamente, 10 mg. As análises realizadas com os catalisadores frescos foram realizadas com a mesma diluição dos catalisadores usados.

2.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura também tiveram por objetivo verificar indícios de depósitos formados na superfície dos catalisadores após a reação. Antes da análise os catalisadores foram colocados em água destilada e essa suspensão foi gotejada sobre o suporte do microscópio, sendo posteriormente secas sob fluxo de ar sintético em estufa e recobertas com uma camada de prata. Os catalisadores foram também analisados por espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

2.3. **Testes Catalíticos**

Os testes catalíticos empregando acetaldeído e etanol (este último, apenas para o catalisador Pt/SiO₂) em presença de H₂ foram realizados em um microreator de leito fixo, à pressão atmosférica e temperaturas entre 50 e 350 °C. Os produtos obtidos, assim como os reagentes não convertidos, foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent 6890 GC equipado com metanador e detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) operando com uma coluna HAYESEP-Q (aço inox com 6 ft de comprimento e diâmetro de 1/8 in) na

temperatura de 250 °C. Para evitar a condensação de produtos e reagentes, a linha foi mantida aquecida a, aproximadamente, 120 °C. Um esquema da unidade catalítica é mostrado na Figura 19.

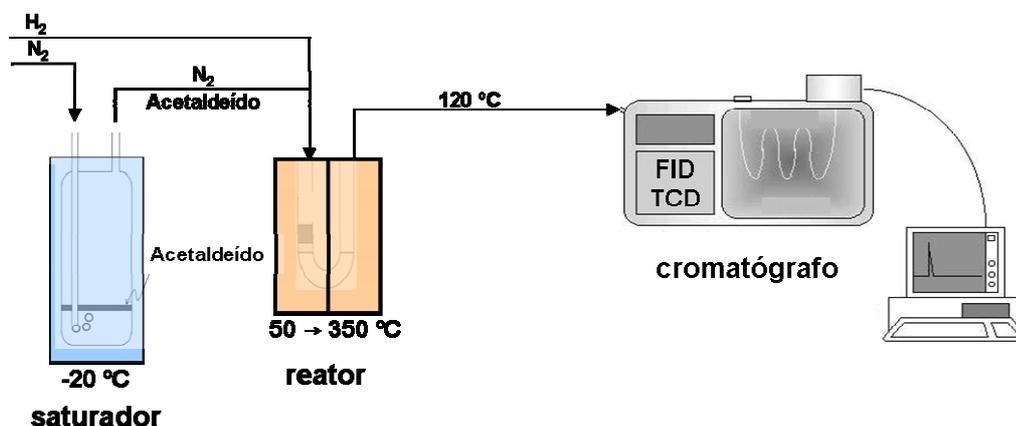


Figura 19 - Esquema da unidade catalítica.

Inicialmente, os catalisadores Pt/USY e Pt/SiO₂ foram submetidos a um processo de secagem conduzido a 350 °C por 30 min em N₂ ultra-puro (Linde), empregando uma taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos com H₂ ultra-puro (Linde) por 30 min na mesma temperatura citada acima. A secagem do catalisador Pt/C foi realizada a partir do mesmo procedimento empregado para os outros catalisadores, porém o tempo de redução foi de 1 h e 30 min, a fim de garantir que todo o metal presente no catalisador pudesse ser reduzido. As massas de catalisador e diluente (pó de quartzo) utilizadas foram de 50 e 100 mg, respectivamente. Os testes foram conduzidos entre 50 e 350 °C, empregando-se para análise intervalos de 25 °C e permanecendo 2 h em cada temperatura, permitindo que fossem realizadas, em média, quatro análises dos produtos obtidos. Nos testes foi utilizada a composição molar de 3,7% de acetaldeído com 99,5% de pureza (Fluka), 63% de H₂ ultra-puro (Linde) e 33,3% de N₂ ultra-puro (Linde), aproximadamente. A admissão de acetaldeído foi realizada via saturador a uma temperatura de -20 °C, mantida utilizando-se um banho criostático, e vazão total do sistema de 60 mLmin⁻¹. No teste utilizando etanol como reagente, foi utilizado o mesmo sistema reacional, porém para se obter a concentração de etanol igual à de acetaldeído foi necessário manter o saturador a 39 °C.

Foi também conduzido um teste com o reator vazio de forma a avaliar a decomposição térmica do acetaldeído. O resultado mostrou conversões inferiores a 8 % na temperatura de 350 °C.

A conversão e as seletividades foram calculadas a partir das equações 1 e 2 respectivamente.

$$X = \frac{P_{AceHO_0} - P_{AceHO}}{P_{AceHO_0}} \quad \text{Equação 1}$$

$$S_Z = \frac{P_Z}{(P_{AceHO_0} - P_{AceHO})} \quad \text{Equação 2}$$

onde X é a conversão de acetaldeído, P_{AceHO_0} é a pressão parcial inicial de acetaldeído, P_{AceHO} é a pressão parcial de acetaldeído na temperatura de reação analisada, S_Z é a seletividade do produto de interesse e P_Z a pressão parcial do produto de interesse.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira parte deste tópico apresentam-se os resultados de caracterização relativos aos catalisadores preparados Pt/SiO₂ e Pt/USY, bem como os do eletrocatalisador (comercial) Pt/C. Em seguida, os resultados de avaliação catalítica serão descritos e discutidos tendo em vista as propriedades físico-químicas dos citados catalisadores.

3.1. Caracterização dos Catalisadores

3.1.1. Propriedades Texturais

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados referentes às características texturais dos suportes e catalisadores estudados. Nota-se que após a impregnação do metal as áreas dos dois catalisadores, Pt/SiO₂ e Pt/USY, mantiveram-se praticamente iguais às do suporte, considerando o erro experimental associado à técnica. Isso pode ser explicado pelo baixo teor de Pt utilizado (1,5%). O catalisador Pt/C é comercial, não se dispondo da amostra de seu suporte (Vulcan XC-72) para caracterização. Por outro lado, apresentam-se os valores de área específica (S), área de microporos (S_{micro}), área externa (S_{ext}), volume de microporos (V_{micro}), volume de mesoporos (V_{meso}) e diâmetro de poros (D_{poros}) do referido suporte, presentes nos trabalhos de Li e col. (2006) e Kumar e col. (2010). Comparando-se esses valores com os obtidos para o Pt/C, observa-se uma queda significativa (44%) após a introdução da platina. O maior impacto foi na área de microporos cujo valor no Pt/C foi 49% inferior ao do observado para o suporte. Isso se explica com base no teor de platina usado que, para o Pt/C é da ordem de 20%, provavelmente bloqueando os poros.

Na Figura 20 apresentam-se as isotermas obtidas para os catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C. Nota-se que a isoterma obtida para o catalisador Pt/SiO₂ é do tipo IV, na classificação IUPAC, típica de muitos sólidos mesoporosos comerciais. Ela se caracteriza pela presença de *loop* de histerese que está associado com a condensação capilar que ocorre nos mesoporos. O referido *loop* é do tipo H3, ou seja, envolve poros do tipo fenda. Para o catalisador Pt/USY a isoterma é do tipo I característica de sólidos microporosos tendo a área externa pequena, como é o caso

das zeólitas, carvões e alguns óxidos. Para o catalisador comercial Pt/C, onde o carvão é o suporte, a isoterma é um intermediário entre a do tipo I e a do tipo IV.

Tabela 3 - Resultados da Caracterização Textural.

	SiO ₂	USY	C (Vulcan XC-72)	Pt/SiO ₂	Pt/USY	Pt/C
S (m ² /g _{cat})	87	562	222*	86	556	150
S _{micro} (m ² /g _{cat})	n.d.	n.d.	68*	13	509	35
S _{ext} (m ² /g _{cat})	n.d.	n.d.	154*	73	47	115
V _{micro} (cm ³ /g)	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,25	0,02
V _{meso} (cm ³ /g)	n.d.	n.d.	0,57**	0,40	0,05	0,25
D _{poros} (nm)	n.d.	n.d.	11,8*	17,2	2,1	6,4

baseado nos dados de: * KUMAR, 2010 e ** LI, 2006

n.d. – não disponíveis

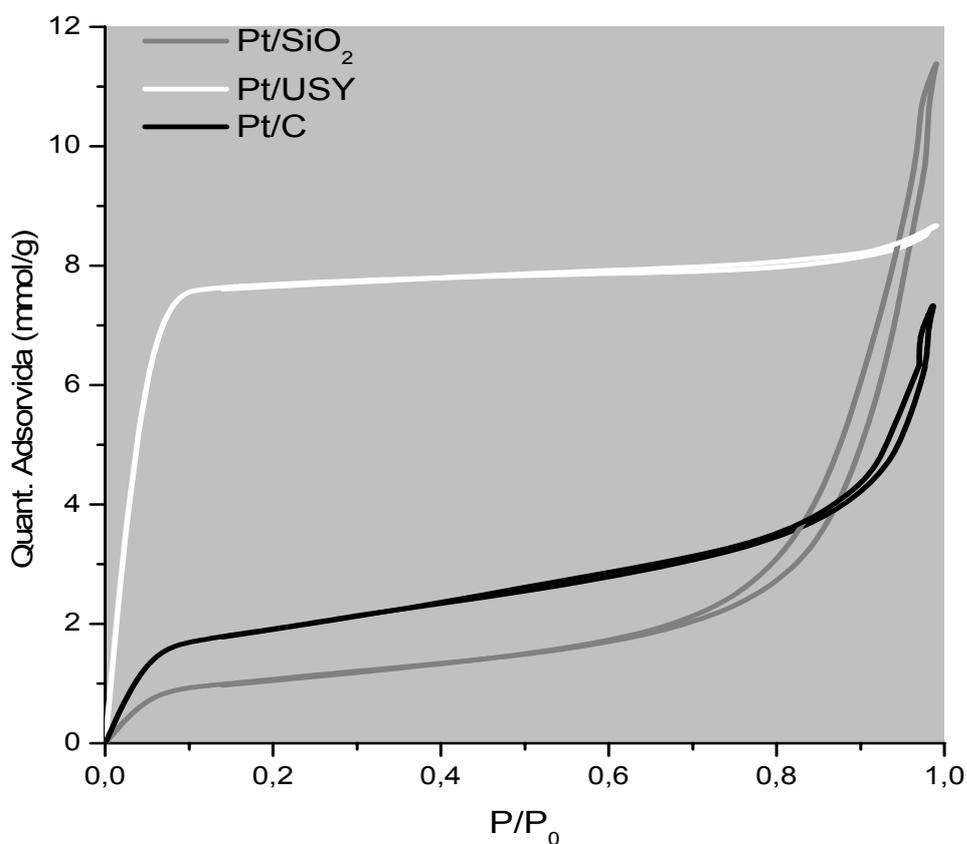


Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C para os catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

A distribuição de poros dos catalisadores é apresentada na Figura 21. Os três catalisadores estudados apresentam diferenças na distribuição do volume de poros. A Pt/SiO₂ possui principalmente mesoporos, a maioria entre 100 e 300 Å; a Pt/USY tem poros que se encontram muito próximos à classificação de microporos (< 20 Å) e mesoporos entre 100 e 200 Å; já o Pt/C possui mesoporos em duas faixas, uma ao redor de 30 Å e outra a 500 Å, com indícios da presença de macroporos.

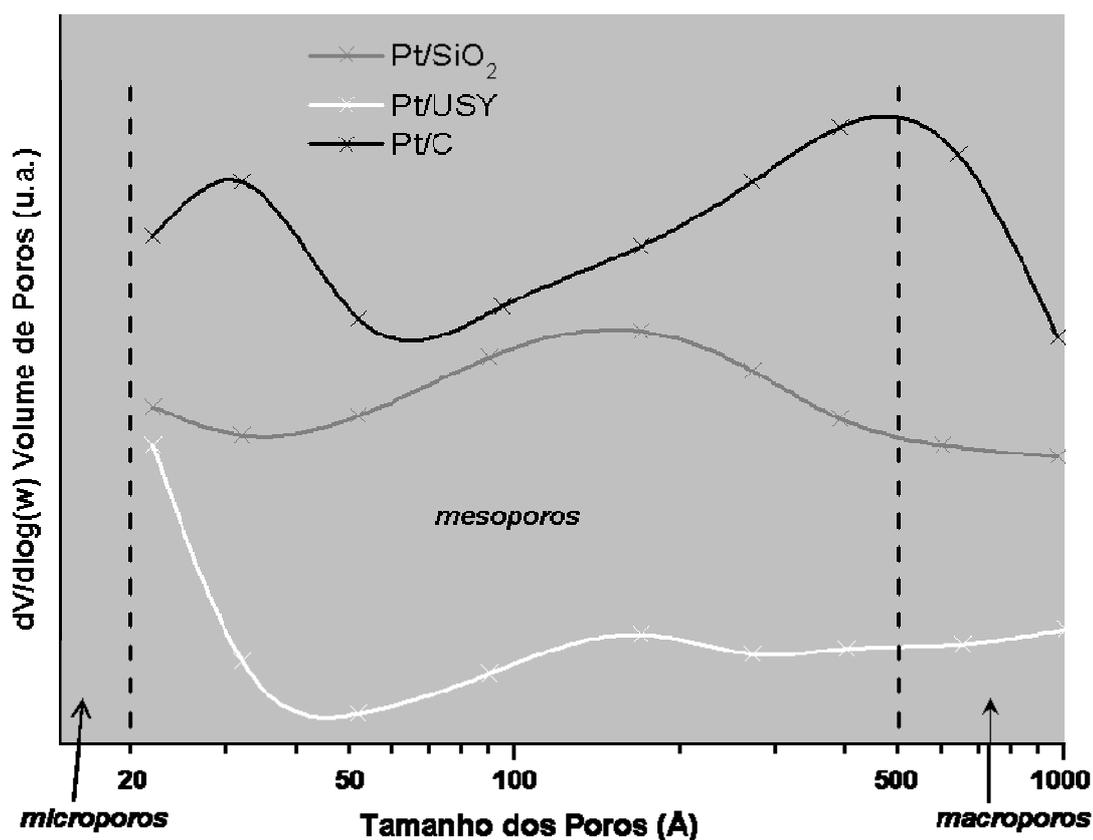


Figura 21 - Distribuição do diâmetro de poros para os catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

3.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 22 mostra-se os difratogramas do suporte SiO₂ e do catalisador Pt/SiO₂, onde pode ser observada, além de uma larga ondulação entre 15° < 2θ < 30°, típico de sílica amorfa (BOGDANCHIKOVA, 2008).

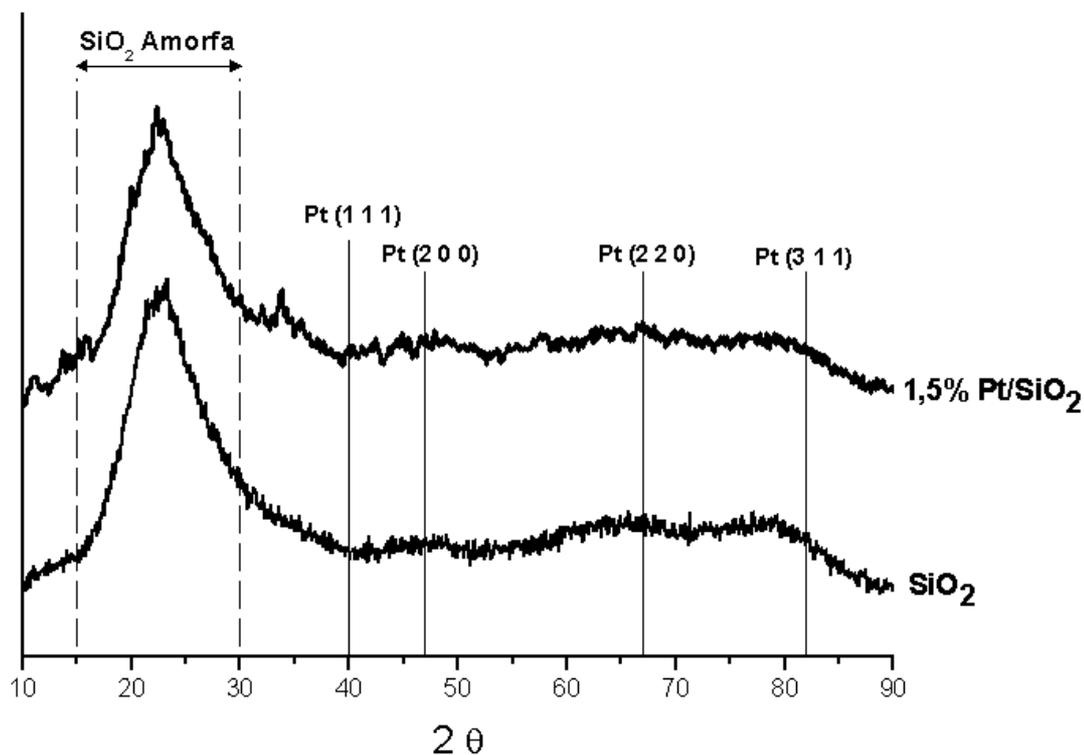


Figura 22 - Difratomogramas das amostras SiO_2 e Pt/SiO_2 .

Na Figura 23 apresentam-se os difratogramas do suporte USY e do catalisador Pt/USY . O catalisador Pt/USY apresentou, além dos picos característicos da zeólita (TREACY, 2001), pequenos picos relativos à Pt na forma cúbica de face centrada (fcc), estrutura típica da platina metálica, representada pelos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), $2\theta = 40, 47, 67$ e 82° , respectivamente (SPINACÉ, 2008), apesar da porcentagem de Pt impregnada ter sido a mesma utilizada no catalisador Pt/SiO_2 , ou seja, 1,5% (m/m). Assim, apesar da zeólita apresentar maior área específica comparada à sílica, não houve aumento na dispersão metálica. Como se procurou utilizar o mesmo precursor e a mesma metodologia de adição de platina em todos os catalisadores, esse resultado não é de se estranhar tendo em conta que o ácido cloroplátinico é adequado para se dispersar metal na superfície de sólidos amorfos. No caso de zeólitas, o ideal seria utilizar o método da troca iônica, o que garantiria uma boa dispersão, porém com outro precursor (por exemplo, à base de sais de amina), já que em solução, o ácido cloroplátinico gera ânions negativos $(\text{PtCl}_6)^{2-}$, que certamente não trocarão com os cátions da zeólita.

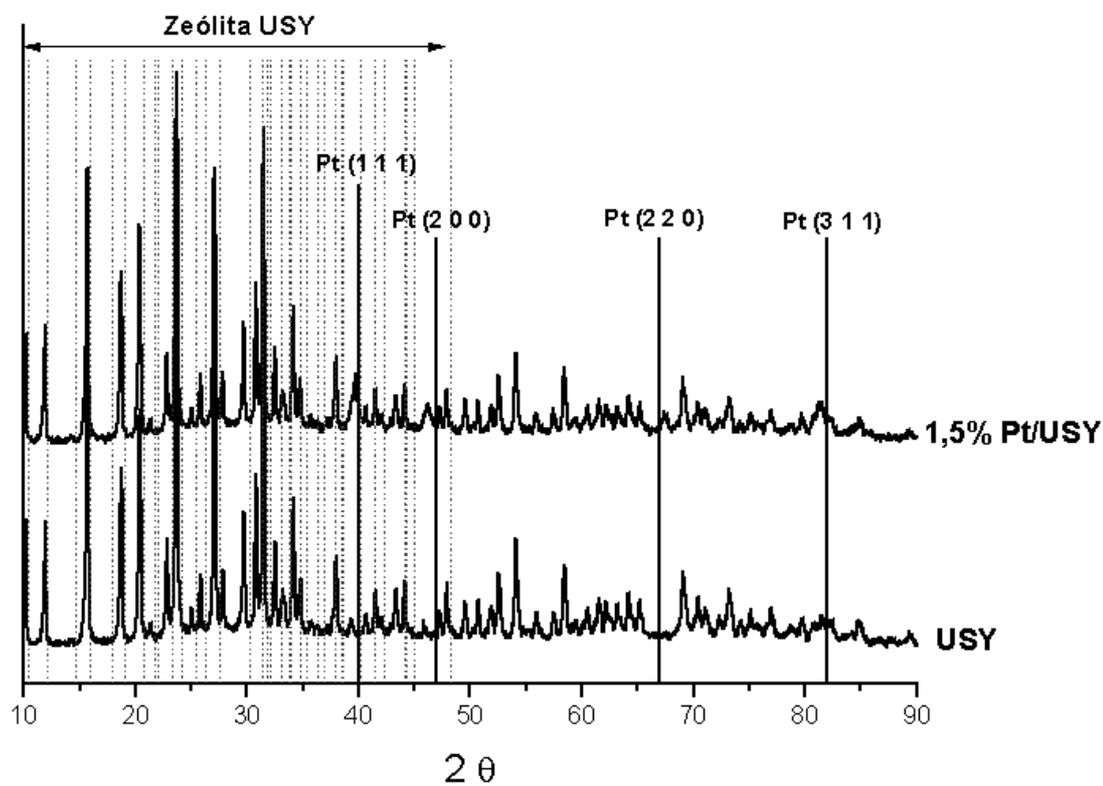


Figura 23 - Difratomogramas das amostras USY e Pt/USY.

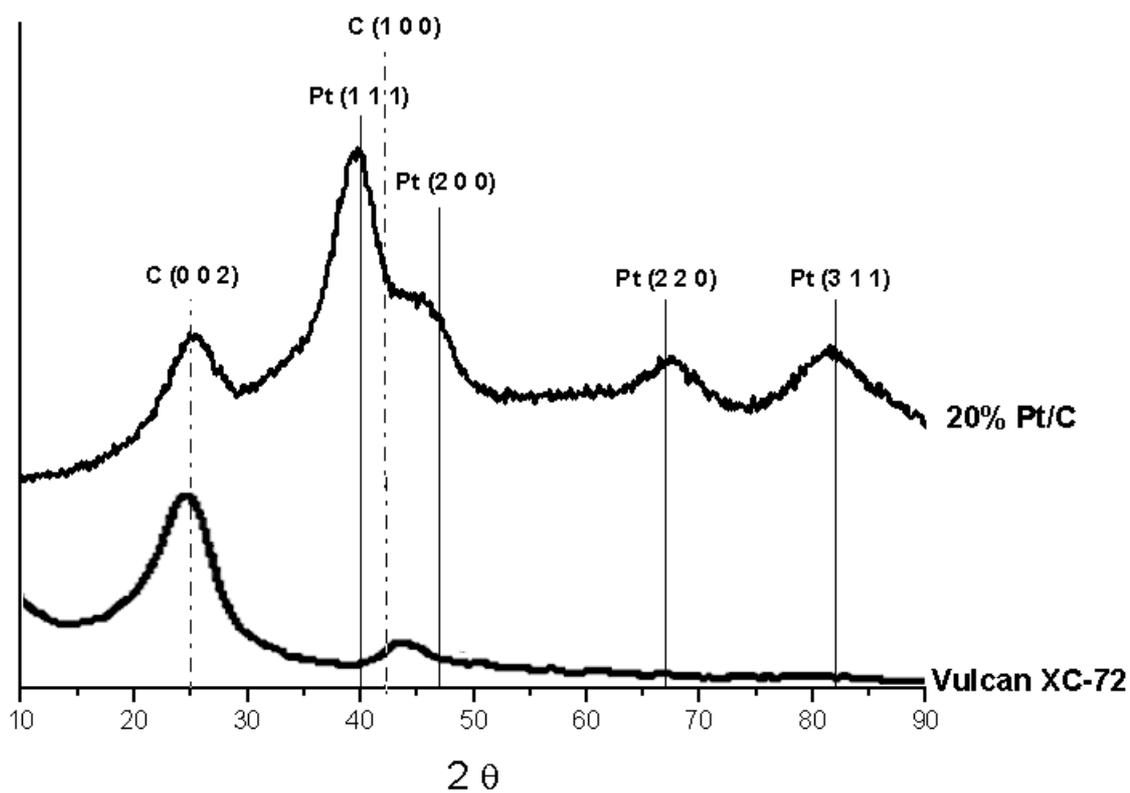


Figura 24 observa-se os difratogramas do catalisador comercial Pt/C e do seu suporte Vulcan XC-72, este último extraído de artigos da literatura (SPINACÉ, 2008; LI, 2006; WANG, 2011) já que não se dispunha de amostra do mesmo.

Neste caso, além dos picos característicos do suporte de carvão Vulcan XC-72, referentes à estrutura do grafite e indicados pela observação dos largos picos de difração nos planos (0 0 2) e (1 0 0) (LI, 2006), notam-se outros quatro picos bem evidentes relativos à platina na forma cúbica de face centrada. Enfatiza-se que isso era esperado tendo em conta que o teor de platina nesse catalisador é da ordem de 20%, dado este fornecido pelo fabricante (BASF) (vide item 2.1.2).

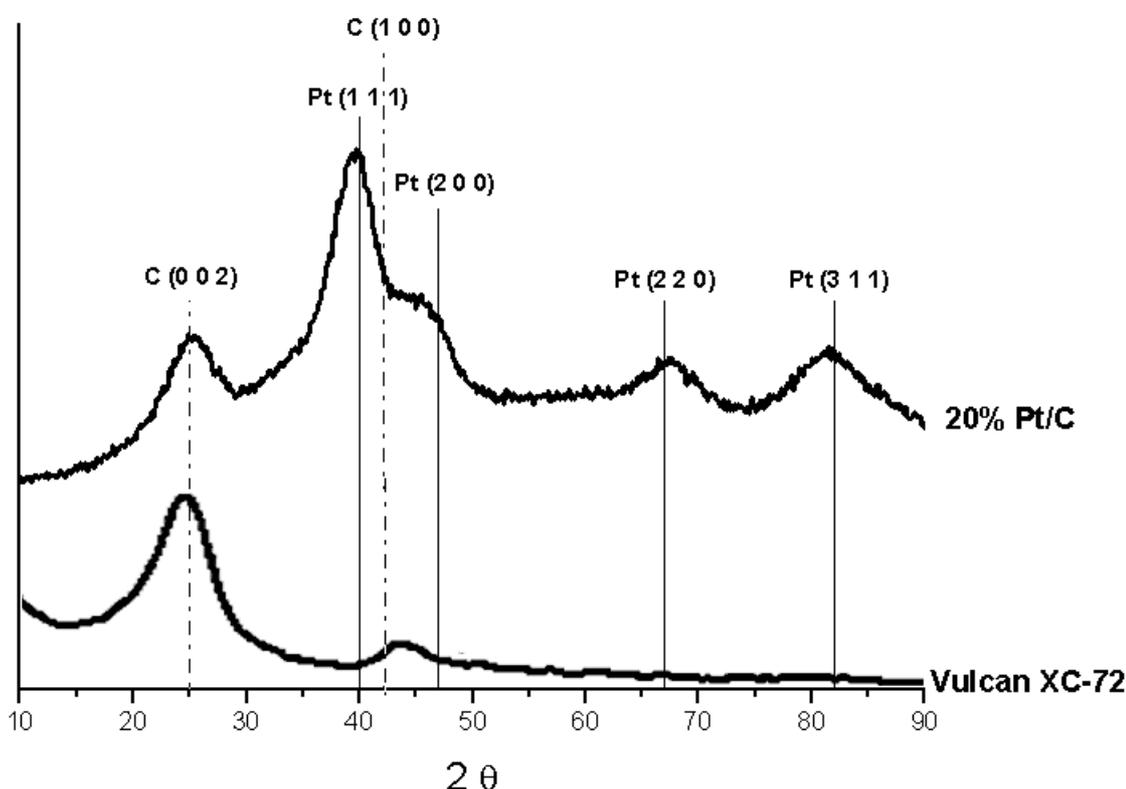


Figura 24 - Difratogramas das amostras Vulcan XC-72 e Pt/C.

3.1.3. Área Metálica

i. Quimissorção de H₂ usando a técnica de pulso

Segundo os resultados obtidos pela técnica de quimissorção de hidrogênio através de análise em pulso, os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY apresentaram valores similares de área metálica (0,90 m²/g_{cat}), conforme apresentado na Tabela

4. No entanto, esta técnica não pode ser utilizada para o catalisador Pt/C porque este apresenta o fenômeno de “*spillover*” de hidrogênio, já observado por diversos autores em alguns catalisadores suportados em C (LUEKING, 2004; NORESPONDAL, 2009; LIU, 1999).

Tabela 4 – Resultados de quimissorção e taxa de reação.

	Pt/SiO ₂	Pt/USY	Pt/C
S _{met} (m ² /g _{cat})	0,91	0,90	1,81 *
D (%)	24	24	4 *
d (nm)	4,60	4,66	30,9 *
(-r _A) _{CH} (mols _{CH} /g _{cat} ·h)	0,09	0,10	0,19

* calculados através da reação de desidrogenação do ciclohexano

A dispersão (D) foi calculada a partir da equação:

$$D = \frac{n_{(Pt)real}}{n_{(Pt)}} \quad \text{Equação 3}$$

onde $n_{(Pt)real}$ é o número de átomos de platina na superfície do catalisador e $n_{(Pt)}$ o número de átomos nominal de platina, que corresponde ao teor de Pt na amostra.

O diâmetro de partícula (d) para os catalisadores foi calculado a partir da seguinte equação (MAHATA, 2000):

$$d = \frac{6 \left(\frac{v_m}{a_m} \right)}{D} \quad \text{Equação 4}$$

onde v_m e a_m são o volume e a área de um átomo de platina, respectivamente, e D a dispersão metálica.

Verifica-se, a partir da Tabela 4, que a dispersão (e, conseqüentemente, o diâmetro das partículas) para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY são coincidentes.

ii. Reação de desidrogenação do ciclohexano

Outra forma de avaliar a área metálica foi através da reação de desidrogenação do ciclohexano. Para os três catalisadores trabalhou-se com conversões em torno de 10% (reator diferencial), permitindo assim o cálculo da taxa de reação. Os resultados obtidos a 250°C para os catalisadores estudados estão também apresentados na Tabela 4. Considerando que a área metálica é diretamente proporcional à taxa da reação de desidrogenação do ciclohexano, observa-se que houve boa concordância entre a técnica de quimissorção e a utilizada neste tópico para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY.

Ainda com base nos valores de taxa de reação, é possível verificar que para o catalisador Pt/C esta taxa é somente duas vezes maior do que aquelas obtidas para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY. Admitindo que a coerência observada entre as referidas técnicas para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY possa ser estendida ao Pt/C, entende-se que a área metálica do catalisador Pt/C será duas vezes maior do que a área encontrada para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY através da quimissorção de H₂ utilizando a técnica de pulso.

O número de átomos de Pt presentes na superfície do catalisador Pt/C pode ser obtido através da equação:

$$n_{(Pt)real} = \frac{A_{met}}{A_{Pt}} \quad \text{Equação 5}$$

onde A_{met} é a área metálica total na superfície (m²/g) e A_{Pt} é a área de 1 átomo de Pt ($A_{Pt} = 8,6 \times 10^{-20}$ m², segundo Bergeret e Gallezot (2008)). Dessa forma, é possível calcular a dispersão a partir da equação 1, com o $n_{(Pt)}$ obtido considerando 1 g de catalisador, sendo posteriormente possível encontrar o diâmetro de partícula,

através

da

$$d = \frac{6 \left(\frac{v_m}{a_m} \right)}{D}$$

Equação 4.

Assim, obteve-se o valor de 4% para a dispersão metálica do catalisador Pt/C, bem inferior ao obtido para os outros catalisadores (24%). No entanto, isso era esperado tendo em conta que o teor de Pt no Pt/C é de 20%, valor muito superior ao 1,5% empregado nos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY.

3.1.4. Espectroscopia na região do Infravermelho: medida de acidez via adsorção de piridina

A piridina é uma molécula sonda utilizada na identificação da natureza e concentração dos sítios ácidos, através das bandas características dos íons piridínio em 1490, 1540 e 1640 cm^{-1} (sítios ácidos de Brönsted) e das bandas em 1450, 1490, 1575 e 1613 cm^{-1} característica da piridina coordenada com os sítios ácidos de Lewis (EMEIS, 1993; RAMOS, 2005).

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho de piridina adsorvida na zeólita USY. No espectro de dessorção na temperatura de 25 °C foram detectadas bandas situadas em, aproximadamente, 1488, 1544 e 1630 cm^{-1} que podem ser associadas aos sítios de Brönsted e as bandas em 1442, 1488, 1594, 1616 cm^{-1} aos sítios de Lewis. Como a USY apresenta 5% de Na_2O , os sítios de Lewis situados em 1442 cm^{-1} podem estar associados a estas espécies (DATURI, 2002). Com o aumento da temperatura de dessorção, verifica-se que as bandas associadas aos sítios de Lewis diminuem de forma muito mais significativa do que as bandas relativas aos sítios ácidos de Brönsted, sugerindo portanto que os sítios de Brönsted possuem maior força ácida em relação aos sítios de Lewis. No espectro de dessorção na temperatura de 150 °C foi identificada uma banda em 1442 cm^{-1} com um ombro em 1450 cm^{-1} , este resultado também foi observado por Anderson e col. (1993), em catalisadores MoO_3/NaY e Souza-Aguiar e col. (1998) em zeólitas NaY. Esta observação associada ao alargamento das bandas em torno de 1620 cm^{-1} refere-se a certa heterogeneidade dos sítios desta amostra.

No espectro de dessorção na temperatura de 25 °C para a SiO_2 foram visualizadas duas pequenas bandas associadas aos sítios ácidos de Lewis em 1447 e 1598 cm^{-1} conforme ilustrado na Figura 26. Já a 150 °C não se observa nenhuma banda associada a sítios ácidos. Este resultado evidencia que a sílica apresenta sítios de Lewis fracos quando comparados com a USY. Como esperado, é nítida a maior densidade de sítios ácidos da zeólita USY comparada à sílica.

Não se dispõe dos espectros de piridina do suporte do eletrocatalisador, carvão Vulcan XC-72, uma vez que não se teve acesso a amostras do mesmo. Houve a tentativa de realizar este experimento com o eletrocatalisador, porém a

baixa intensidade de transmissão do espectro do Pt/C não permitiu a aquisição dos dados.

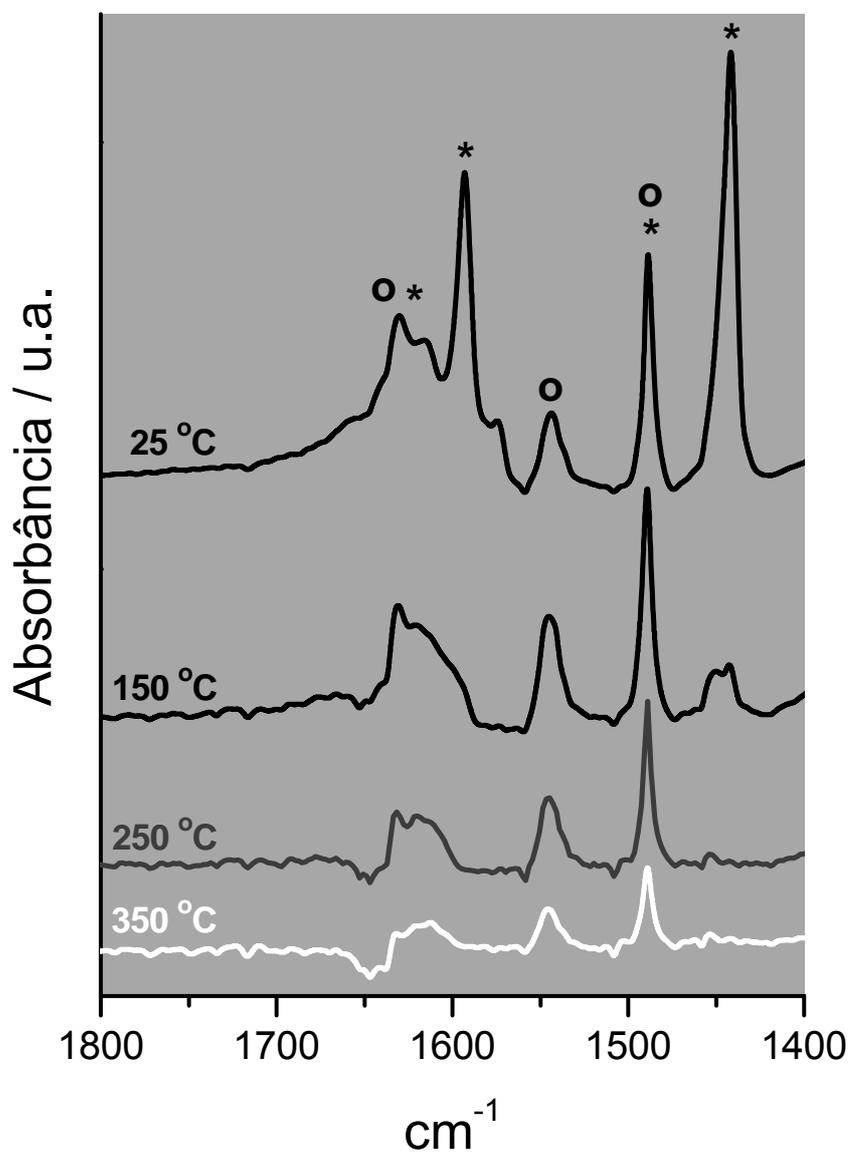


Figura 25 - Espectros na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 25, 150, 250 e 350 °C da USY.

Os símbolos * e o identificam os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, respectivamente.

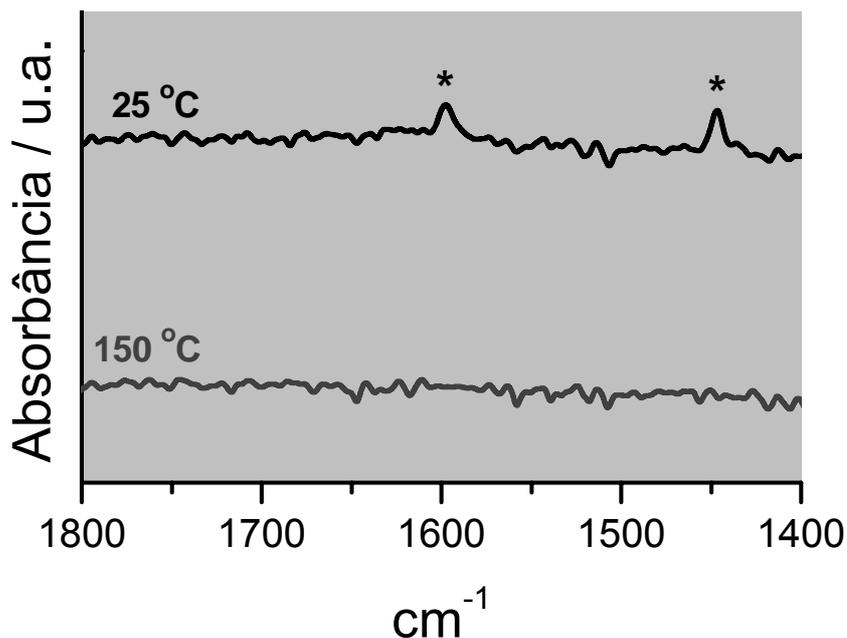


Figura 26 - Espectros na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 25 e 150 °C da SiO₂.

3.1.5. Dessorção a Temperatura Programada de n-butilamina (TPD de n-butilamina)

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos pela técnica de TPD de n-butilamina, em termos de número de sítios ácidos fracos e médios (SAF/M), situados entre as temperaturas de dessorção de 30 a 330 °C, e ácidos fortes (SAForte), de 330 a 900 °C (MELO, 2003), bem como os sítios ácidos totais (SAT). Como exemplo, na Figura 27 apresenta-se o resultado obtido com a zeólita USY, destacando-se as faixas de temperatura atribuídas aos diferentes sítios.

Tabela 5 - Densidade dos sítios ácidos obtida por TPD de n-butilamina dos suportes SiO₂ e USY, e dos catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

Tipos de Sítios (mmol/g_{cat})	SiO₂	USY	Pt/SiO₂	Pt/USY	Pt/C
SAF/M	0,39	3,29	0,63	1,63	0,14
SAForte	0,31	1,01	0,36	0,96	1,35
SAT	0,70	4,30	0,99	2,59	1,49

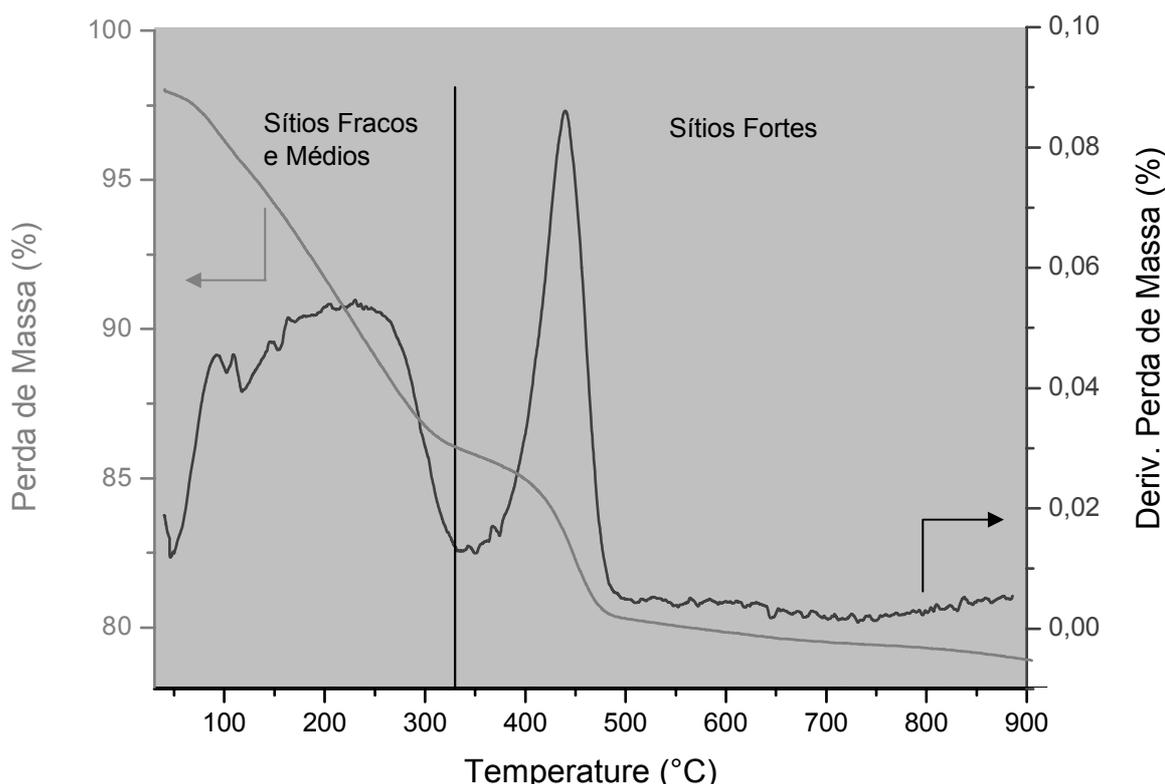


Figura 27 - ATG/DTG da amostra USY contendo n-butilamina adsorvida.

A tabela em questão evidencia que o catalisador a base de USY apresenta a maior densidade dos sítios ácidos enquanto que o eletro catalisador dispõe da maior densidade de sítios fortes. A Pt/SiO₂ é efetivamente o sistema de menor acidez.

Observa-se que a acidez dos suportes é consideravelmente diferente, como também constatado pela técnica de infravermelho de piridina. A maior densidade de sítios ácidos e maior força ácida foi encontrada para a zeólita USY, como pode ser observado na Tabela 5. A acidez dessa zeólita está associada à presença de prótons H⁺, como cátion principal de balanceamento de cargas da estrutura zeolítica e também aos sítios de Lewis como os resultados de adsorção de piridina evidenciaram. Por outro lado, a acidez da sílica é baixa e caracteriza-se pela presença de grupos hidroxilas terminais na superfície.

Observa-se ainda que a introdução do metal diminuiu a acidez da zeólita e aumentou a da sílica. É bem conhecido que, em catalisadores de reforma à base de alumina, a presença de cloro associado ao precursor do metal aumenta a acidez do catalisador e, conseqüentemente, sua atividade de isomerização (SMIRNIOTIS, 1995). Esse fenômeno pode estar sendo observado neste trabalho quando se analisa o aumento de acidez do catalisador suportado em sílica, cuja acidez é

naturalmente baixa. Nesse caso, como se usou ácido cloroplátinico como precursor da platina, a presença remanescente de cloro pode ser uma possível explicação para o aumento de acidez observada. No caso da zeólita, a queda na acidez do catalisador em relação ao suporte é significativa, mas com os dados disponíveis no momento não é possível inferir a causa deste fenômeno.

Embora tenha sido observada certa densidade de sítios fortes para a SiO_2 este valor é relativamente pequeno, quando comparado a catalisadores ácidos, não tendo sido observado este tipo de sítio através da espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina. Além disso, os valores encontrados para acidez relativos aos sítios fracos e médios podem estar relacionados a certa umidade adquirida durante a transferência das amostras após a adsorção. Vale lembrar também que estas técnicas apresentam diferenças como, por exemplo, o fato do infravermelho ser realizado em alto vácuo, enquanto a análise térmica é utilizada após adsorção com n-butilamina e ligeiro contato com ar.

3.1.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD - CO_2)

Os sítios básicos foram classificados de acordo com a sua força, ou seja, com base nas temperaturas de dessorção do dióxido de carbono. Assim, foram considerados como sítios fracos os que apresentaram picos de dessorção em temperaturas abaixo de $127\text{ }^\circ\text{C}$; médios entre 127 e $307\text{ }^\circ\text{C}$; e fortes, acima de $307\text{ }^\circ\text{C}$ (ARAMENDÍA, 2004).

Na Tabela 6 apresentam-se os resultados da técnica de TPD de CO_2 para dois dos catalisadores estudados, mostrando que os valores de basicidade são baixos quando comparados a outros catalisadores encontrados na literatura (ZONETTI, 2010). No entanto, dentre os dois catalisadores analisados observa-se que a Pt/SiO_2 apresenta a maior quantidade de sítios básicos totais, já o catalisador Pt/USY apresenta um maior número de sítios fortes. Este resultado também pode ser verificado através da Figura 28.

Tabela 6 - Basicidade por TPD de CO₂ para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY. *

Tipos de sítios ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Pt/SiO ₂	Pt/USY
SBF/M	22,80	4,17
SBForte	0,27	0,98
SBT	23,07	5,15

* número de sítios básicos fracos e médios (SBF/M), sítios básicos fortes (SBForte) e sítios básicos totais (SBT).

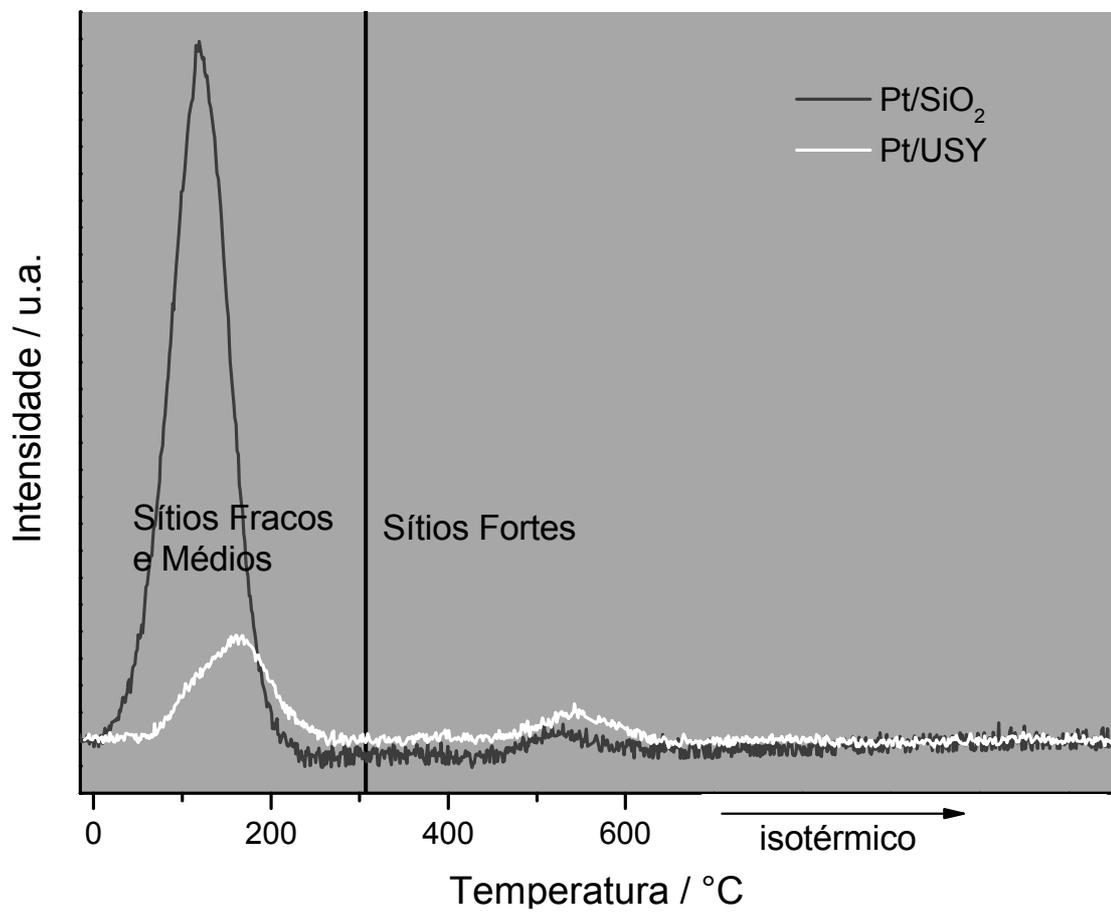


Figura 28 – Densidade de sítios básicos através da dessorção de CO₂

3.2. Avaliação Catalítica

3.2.1. Testes Catalíticos

A seguir apresenta-se uma análise geral dos resultados dos testes catalíticos obtidos para cada sólido estudado. Em seguida, serão discutidas as particularidades de cada suporte no comportamento catalítico observado.

O comportamento do acetaldeído na presença da Pt/SiO₂ é mostrado na Figura 29. Em baixas temperaturas a seletividade para etanol é a mais alta entre todos os produtos analisados, mostrando que nestas condições a hidrogenação do acetaldeído é a reação mais relevante. Com o aumento da temperatura as seletividades para CO e metano aumentam, enquanto que as seletividades para etanol e éter diminuem. Assim, sugere-se que em temperaturas mais elevadas a reação de hidrogenação é substituída pela reação de descarbonilação. Pode ser observado que as seletividades para éter etílico e etanol apresentam comportamentos similares em temperaturas acima de 100 °C, o que pode estar associado ao fato de o éter etílico ser gerado pela condensação do etanol.

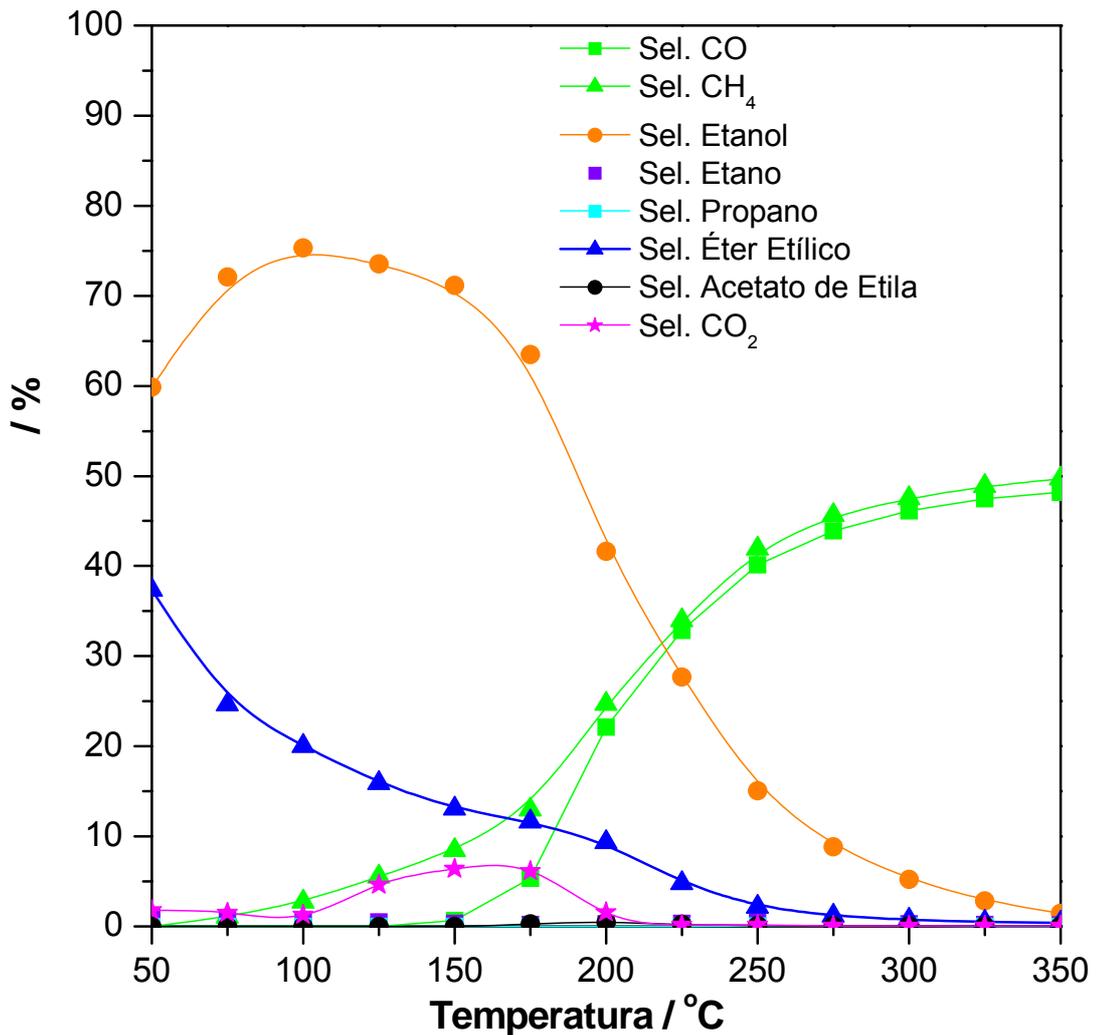


Figura 29 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/SiO₂.

A descarbonilação do acetaldeído (quebra da ligação C-C) gera quantidades equimoleculares de CO e metano e na Figura 29 verifica-se que as seletividades a CO e metano se assemelham para temperaturas acima de 200 °C. Em temperaturas mais baixas, a seletividade a metano é maior do que a referente a CO. Nessa faixa de temperatura pode também ser observado que a seletividade a CO₂ aumenta com a temperatura, atingindo um máximo em cerca de 150 °C, decrescendo em seguida. Assim, observa-se que em baixas temperaturas, CO₂ e CH₄ apresentam a mesma seletividade, ou seja, quantidades muito similares de metano e CO₂ são formadas simultaneamente. Pode-se sugerir então que o CO₂ é obtido pela reação do CO com o oxigênio gerado pela quebra da ligação C=O do acetaldeído (MCCABE, 1985). Pequenas quantidades de etano também são observadas durante a reação, que

também podem estar relacionadas com a quebra da ligação C=O. Estes resultados indicam que tanto a quebra da ligação C=O quanto a da ligação C-C podem ocorrer em baixas temperaturas.

De acordo com Mavrikakis e Barteau (1998) os aldeídos podem ser adsorvidos sobre superfícies metálicas, ora pelos átomos de carbono e oxigênio da função carbonila (chamada de conformação η^2 (C,O)), ora via átomos de oxigênio apenas (chamada de conformação η^1 (O)). Lee e col. (2004) trabalhando em baixas temperaturas sugerem que esta última conformação esteja associada à quebra da ligação C-C. Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir que, em altas temperaturas, a conformação η^1 também possa estar relacionada à quebra da ligação C-C, enquanto que cisão C=O possivelmente deve estar associada com a conformação η^2 (C,O).

Na Figura 30 apresentam-se as seletividades para CO, CH₄, etanol, CO₂, etano, propano, éter etílico e acetato de etila em função da temperatura reacional para o catalisador Pt/USY.

Pode-se notar uma importante formação de acetato de etila e éter etílico a baixas temperaturas. Ambos os compostos são gerados pelas reações de condensação, que envolvem as espécies etóxido e etanol na síntese do éter e as espécies etóxido e acetaldeído na síntese do éster (GASPAR, 2010; ZONNETI, 2011). Assim, pode-se sugerir que o acetaldeído é hidrogenado em baixas temperaturas conforme observado no caso da Pt/SiO₂. Nas temperaturas acima de 150 °C a seletividade do etanol aumenta e as seletividades a acetato de etila e éter etílico diminuem, sugerindo que a taxa de dessorção do etanol é mais alta que a taxa de condensação nestas condições reacionais. Também pode ser verificado que as reações de condensação são mais relevantes no caso da Pt/USY do que na Pt/SiO₂. Este comportamento pode estar associado com as propriedades físico-químicas dos suportes destes catalisadores, assim como a alta área da USY pode estar contribuindo para este comportamento. A Figura 30 também mostra que a seletividade para CO₂ é menor do que aquela observada para a Pt/SiO₂, por isso pode-se sugerir que a quebra da ligação C=O do acetaldeído ocorre com uma taxa maior na Pt/SiO₂ em relação à Pt/USY. Este resultado deve estar associado com a competição da reação de síntese do CO₂ e de condensação. Como observado para o catalisador Pt/SiO₂, verifica-se também que em altas temperaturas a reação de descarbonilação é a mais relevante.

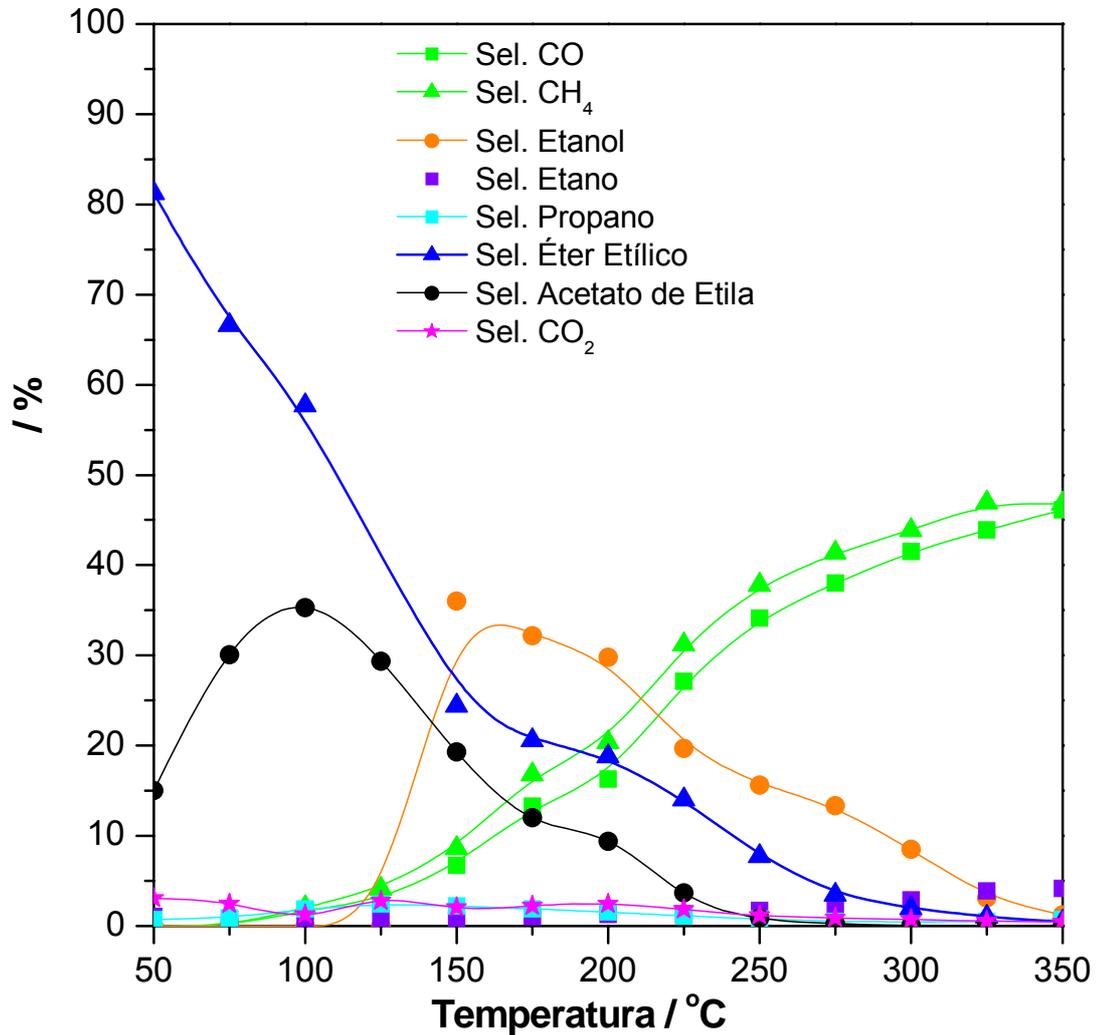


Figura 30 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/USY.

A Figura 31 apresenta as seletividades para CO, CH₄, etanol, CO₂, etano, propano, éter etílico e acetato de etila em função da temperatura reacional para o catalisador Pt/C.

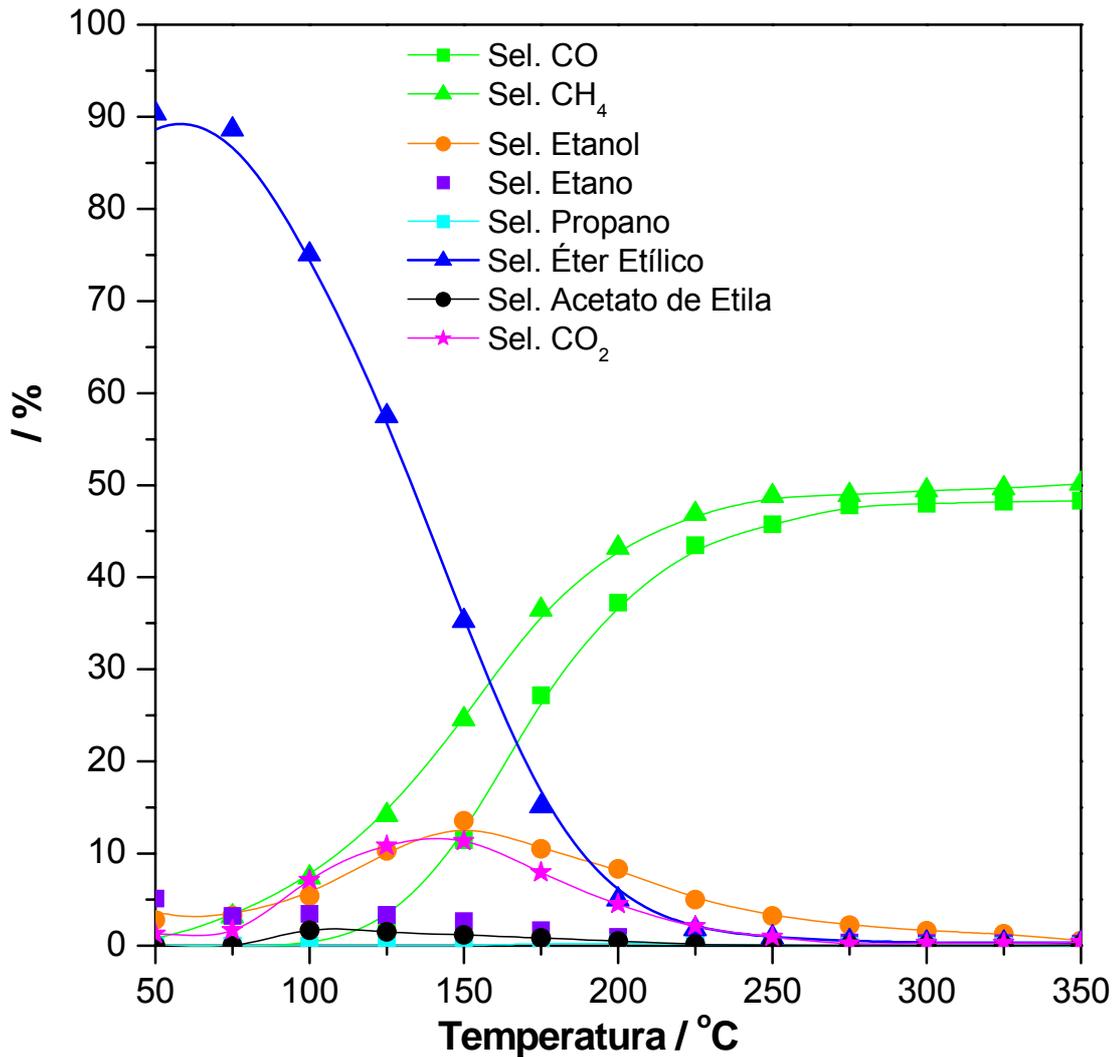


Figura 31 - Seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/C.

Pode ser observado que o eletrocatalisador também forma etanol e éter a baixas temperaturas, como na Pt/SiO₂, além de se observar uma formação um pouco mais expressiva de etano, indício da quebra da ligação C=O. A presença dos compostos CH₄, CO e CO₂ também indicam a quebra das ligações C=O e C-C. Também pode ser verificado que a seletividade a CO₂ é similar a do metano em baixa temperatura. Neste caso a geração de CO₂ também deve estar associada com a oxidação do CO. É interessante notar que o metano e o CO₂ são observados mesmo a temperaturas muito baixas (25 °C) enquanto o CO só é analisado em temperaturas acima de 100 °C. Os resultados mostram que embora o CO seja gerado pela descarbonilação do acetaldeído em baixas temperaturas, este parece

ser removido da superfície do catalisador pela reação de oxidação. Vale ressaltar que as condições experimentais empregadas neste trabalho não são as mesmas que aquelas utilizadas nas células a combustível (reação eletroquímica), porém os resultados obtidos neste estudo podem ajudar a entender melhor a interação entre o acetaldeído e o eletrocatalisador durante a reação eletroquímica.

Tendo em conta o apresentado, a seguir realiza-se uma análise mais específica da influência das propriedades dos catalisadores e de seus suportes no comportamento catalítico dos mesmos.

A Figura 32 mostra a conversão do acetaldeído *versus* a temperatura reacional para todos os catalisadores estudados.

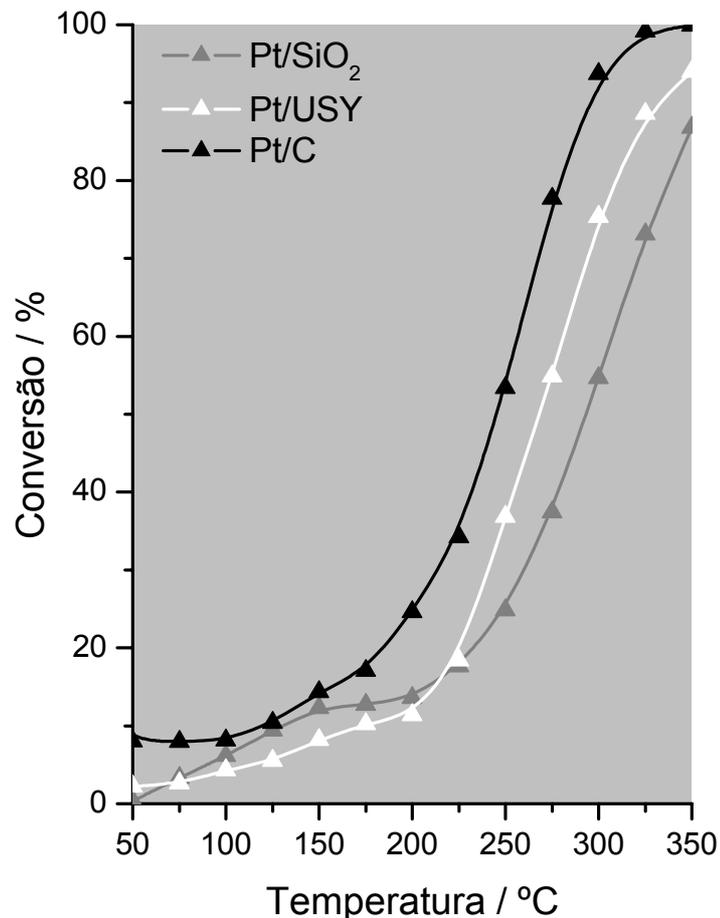


Figura 32 - Conversão em função da temperatura para os catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

Conforme é possível verificar, o catalisador Pt/C é o sistema mais ativo, em relação à massa de catalisador utilizado e a Pt/SiO₂ é o catalisador que apresenta a menor atividade (em temperaturas superiores a 200 °C). A quantidade de Pt no catalisador Pt/C é quase 13 vezes maior do que nos outros dois catalisadores. Contudo, em termos de área metálica, a do Pt/C é apenas duas vezes maior que a da Pt/USY e da Pt/SiO₂ (Tabela 4), justificando o comportamento observado.

Como pode ser verificado, Pt/C, Pt/USY e Pt/SiO₂ geraram éter etílico. Como se sabe, a síntese do éter a partir do etanol ocorre nos sítios ácidos de Brønsted e nos sítios ácidos e básicos de Lewis adjacentes. Sabe-se também que quanto mais forte são os sítios ácidos, mais ativo é o catalisador (RAMOS, 2005).

A Tabela 5 mostra que todos os catalisadores apresentam propriedades ácidas, mas com sítios de natureza e quantidades diferentes. Empregando a técnica de infravermelho de piridina, conforme mostrado na Figura 25 - Espectros na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção nas temperaturas de 25, 150, 250 e 350 °C da USY. Figura 25 e Figura 26, foi possível observar que a USY apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, enquanto a sílica apresenta apenas sítios ácidos de Lewis. Analisando as Figura 29 a 31 e a Tabela 5 observa-se que a Pt/USY e a Pt/C apresentam densidades elevadas de sítios ácidos fortes e altas seletividades a éter em baixas temperaturas, enquanto a Pt/SiO₂ mostra a menor densidade de sítios ácidos e menor seletividade ao éter. Como a acidez destes sólidos está relacionada à acidez dos suportes, pode-se sugerir que a síntese do éter etílico ocorre na superfície dos suportes.

Gaspar e col. (2010) sugerem que o acetato de etila seja sintetizado pela reação do acetaldeído, adsorvido nos sítios ácidos, com as espécies etóxido, geradas pelos sítios básicos fortes. Zonetti e col. (2011) verificaram que quanto maior a força dos sítios básicos, mais ativo o catalisador é para esta reação.

As características dos sítios básicos presentes nos catalisadores está mostrada na Tabela 6. O catalisador Pt/USY apresenta a maior densidade dos sítios básicos fortes. Através das Figura 29 a 30, é possível verificar que apenas a Pt/USY gerou a espécie acetato de etila. Levando em conta a seletividade a acetato de etila, pode-se inferir que o comportamento catalítico da Pt/USY está associado às propriedades básicas do suporte.

As reações de hidrogenação e de decomposição do acetaldeído ocorrem nos sítios metálicos dos catalisadores. A hidrogenação do acetaldeído é o primeiro passo para a síntese de condensados (acetato de etila e éter etílico). Desta forma, os sítios metálicos parecem ser muito relevantes para este sistema reacional. Os catalisadores Pt/USY e Pt/SiO₂ possuem a mesma área metálica, mas apresentam atividade (conversão) diferenciadas quando ocorre a predominância da descarbonilação. Em termos de área específica, a elevada área da Pt/USY (Tabela 3) pode estar contribuindo para a reação de descarbonilação. De forma a verificar esta sugestão, a USY e a SiO₂ foram empregadas como catalisadores nas mesmas condições experimentais que os catalisadores suportados com Pt e verificou-se que a USY gera metano e CO a altas temperaturas (10% de conversão a 300 °C) enquanto que a SiO₂ não reage nessas condições, sugerindo portanto que pode estar havendo contribuição do suporte na reação de descarbonilação, nessa faixa de temperatura.

Em baixas temperaturas, Pt/USY e Pt/SiO₂ mostram conversões semelhantes, sugerindo que as reações de condensação devem ser mais rápidas do que a hidrogenação do acetaldeído. Em temperaturas maiores que 200 °C, a conversão da Pt/C é quase duas vezes maior que a da Pt/SiO₂. Este resultado está de acordo com os valores de área metálica para estes catalisadores (Tabela 4). Levando em conta este resultado e considerando que as partículas de Pt⁰ do Pt/C são muito maiores que as da Pt/SiO₂, pode ser sugerido que a descarbonilação não é uma reação sensível à estrutura, ela depende apenas da área de metal disponível na superfície do catalisador.

A seguir, na Figura 33, é apresentado o teste catalítico utilizando o etanol como reagente para o catalisador Pt/SiO₂. Como já era de se esperar, houve a formação de éter etílico em temperaturas inferiores a 200 °C, assim como no teste com acetaldeído, já que o catalisador apresenta certa acidez (sítios ácidos de Lewis) e também sítios básicos. A formação de acetaldeído ocorre através da desidrogenação do etanol, reação que ocorre nos sítios metálicos do catalisador. Também se verifica a formação de CO₂ e etano em baixa temperatura, e a partir de 100 °C, a formação de metano e CO₂ em quantidades quase estequiométricas até a temperatura de 150 °C, quando o CO começa a ser formado.

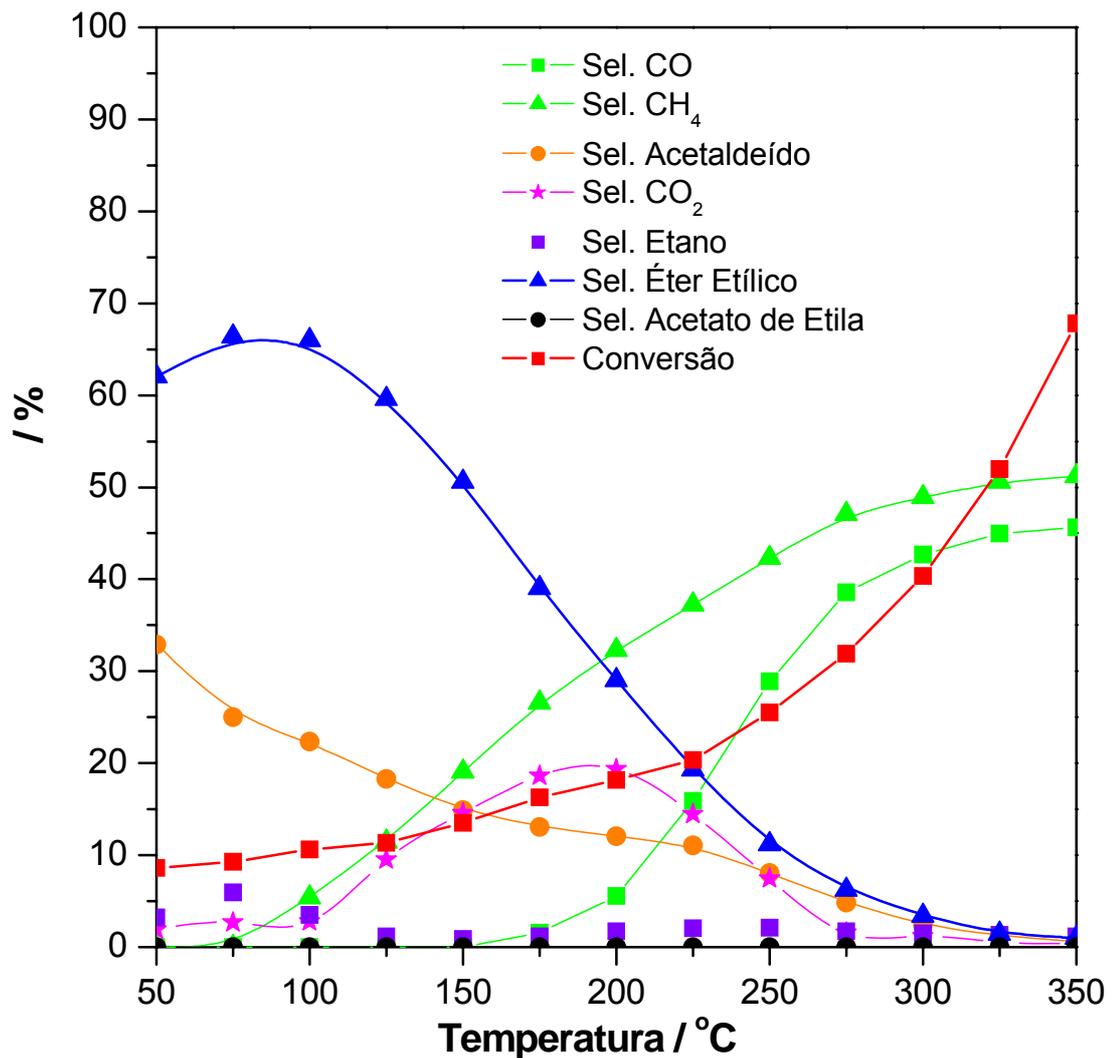


Figura 33 - Conversão de etanol e seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/SiO₂.

3.2.2. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

Durante os testes catalíticos com a Pt/USY foi observado que a conversão do acetaldeído decresce com o tempo em uma determinada temperatura, enquanto que o Pt/C e a Pt/SiO₂ aparentam ter um comportamento mais estável, conforme verificado na Figura 34. Além disso, foram observadas diferenças de coloração entre os catalisadores. A Pt/USY mostrou-se mais escura após a reação comparado à Pt/SiO₂, conforme pode-se observar na Figura 35. Aparentemente ocorreu uma maior formação de resíduo nesse catalisador. Com o intuito de melhor compreender este fenômeno, os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY foram analisados através da

técnica de ATG/DTG. A análise do eletrocatalisador não pode ser efetuada nestas condições, pois o suporte, composto de carvão, se decompõe em torno de 400 °C não sendo possível assim observar a perda de massa proveniente de algum depósito durante a reação (SELLIN, 2010).

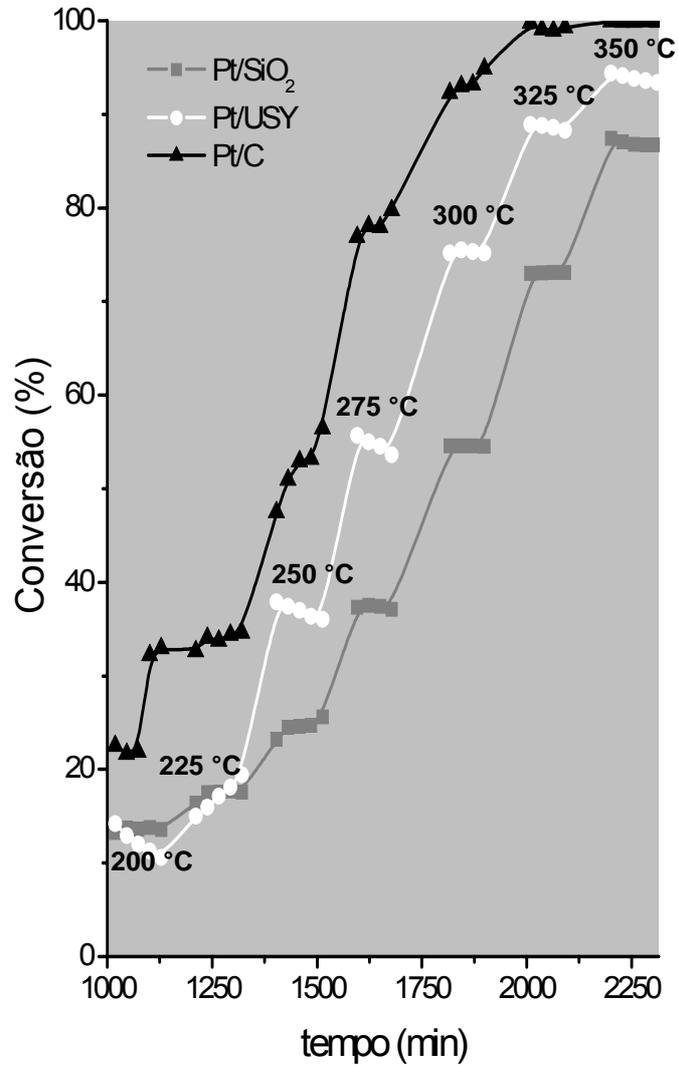


Figura 34 – Conversão do acetaldéido em função do tempo para os catalisadores Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

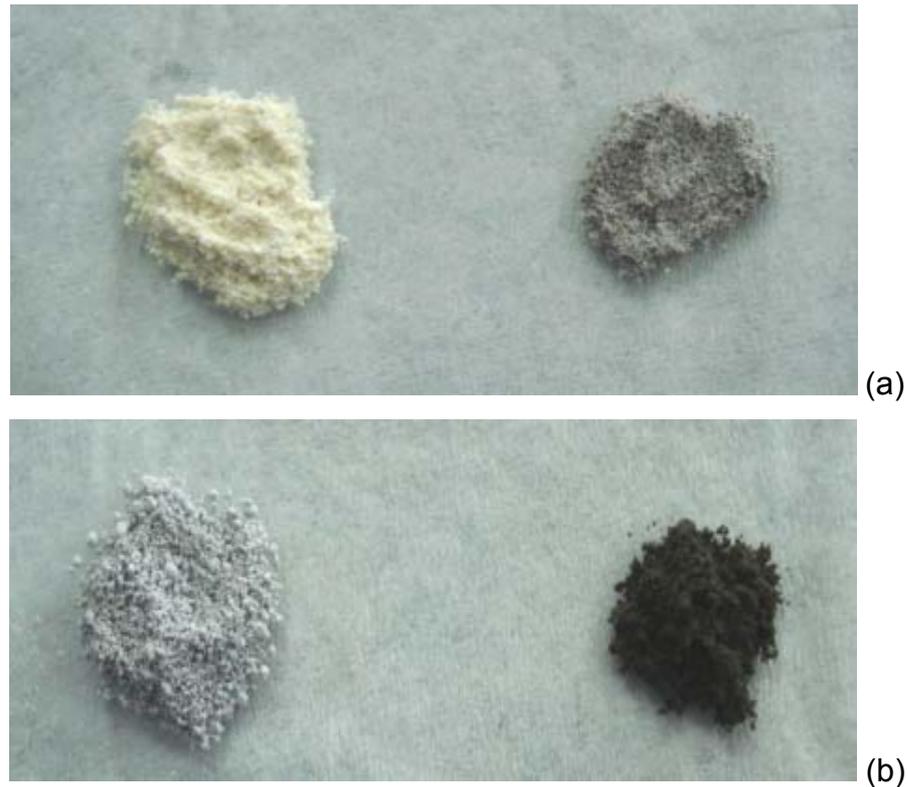


Figura 35 - Coloração dos catalisadores Pt/SiO₂ (a) e Pt/USY (b), antes (esquerda) e após reação (direita).

Na Figura 36 apresentam-se os gráficos de ATG e DTG da Pt/SiO₂ e Pt/USY após a reação com o acetaldeído. No caso do primeiro catalisador foi identificada uma pequena perda em 100 °C e outra perda difusa de massa após a temperatura de 400 °C. O catalisador Pt/USY também apresentou duas regiões de perda de massa, a primeira em torno de 100 °C, como a anterior, e a segunda a 500 °C, esta última bastante significativa. A primeira perda de massa (em 100 °C) para os dois catalisadores está associada à perda de água. O outro pico foi atribuído à decomposição do resíduo formado.

De fato, o decréscimo da conversão e a análise visual pós-reação dos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY via ATG/DTG indicou a presença de um depósito, sendo estes bem mais relevantes no caso da Pt/USY.

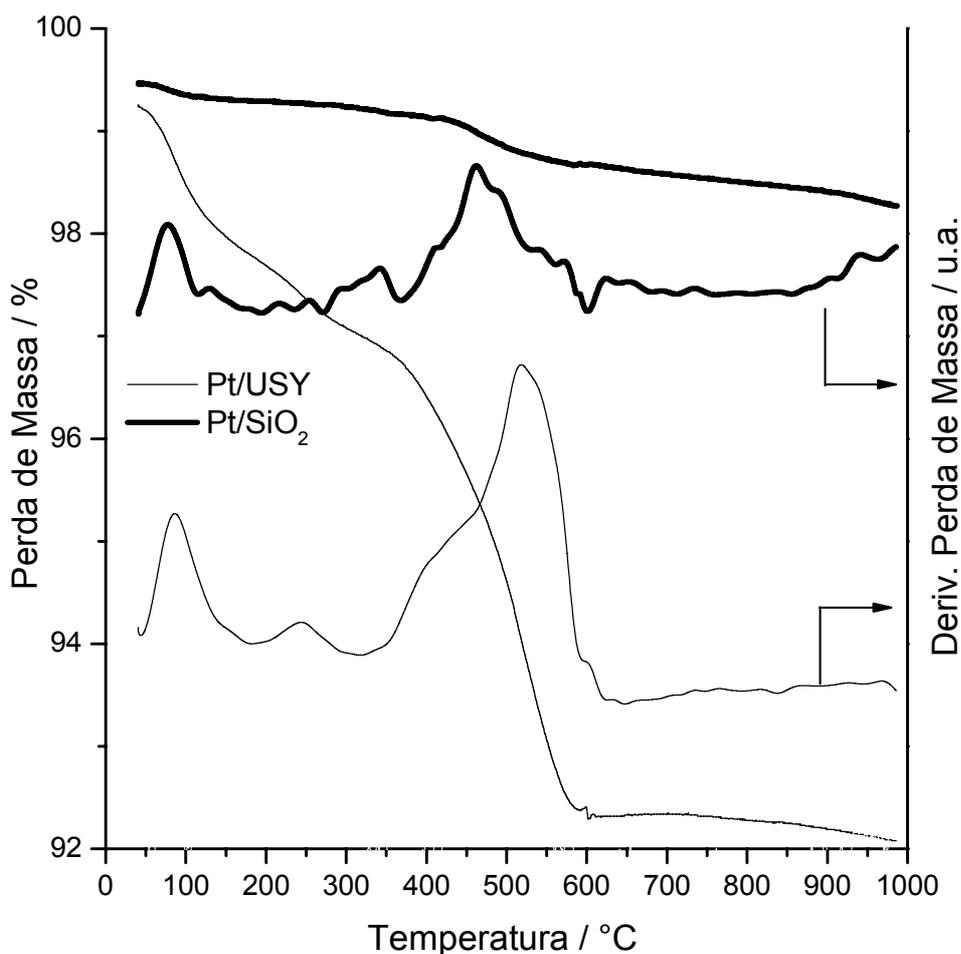


Figura 36 - ATG/DTG do resíduo dos catalisadores Pt/USY e Pt/SiO₂ após a reação.

Este resultado sugere que além do resíduo carbonáceo estar sendo formado devido ao rompimento da ligação C-C (de acordo com a reação 6 do mecanismo proposto), resíduos de outra origem estariam sendo formados, possivelmente, através das reações de condensação.

Os resíduos de carbono no catalisador Pt/USY foram confirmados empregando a análise de MEV-EDS. Apesar de não ter sido possível identificar possíveis depósitos de carbono na superfície do catalisador Pt/USY por MEV, estes depósitos puderam ser observados através de uma análise de EDS nos catalisadores antes e após a reação. Nota-se, pela Figura 37, que o catalisador Pt/USY antes da reação apresentava apenas os picos relativos a Al, Si e O, provenientes da estrutura da zeólita, Pt referente ao metal impregnado, sódio remanescente do preparo da USY, e Cl, oriundo do precursor de platina. Já, na análise deste catalisador após a reação, foi verificado (Figura 38), além dos picos

observados antes da reação, um aumento no pico relativo ao carbono, indicando que o resíduo depositado refere-se ao carbono residual que ficou adsorvido na superfície do catalisador ou a compostos condensados deste elemento.

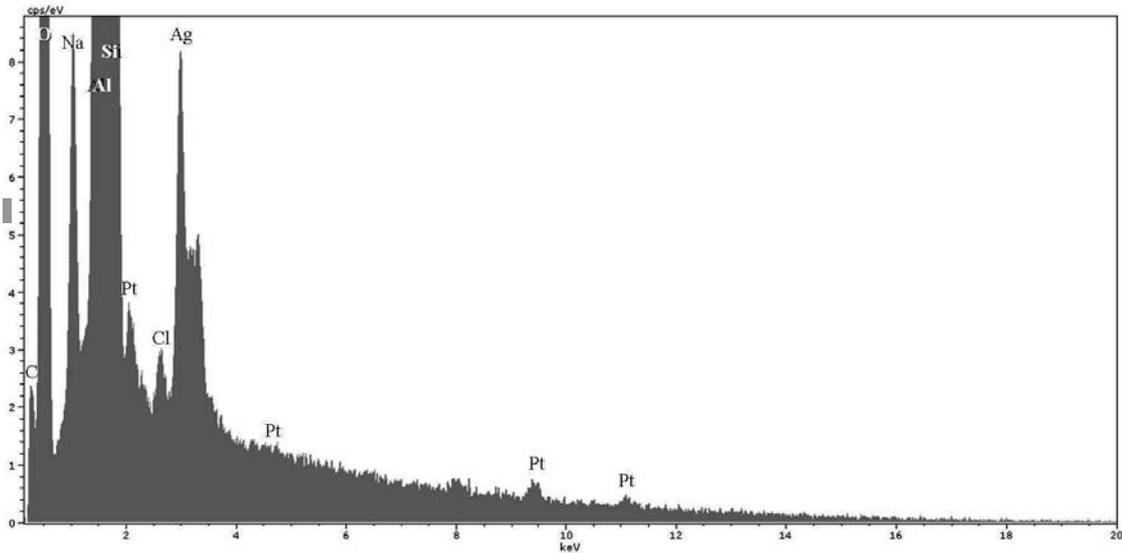


Figura 37 - Composição elemental do catalisador Pt/USY verificada por EDS antes da reação.

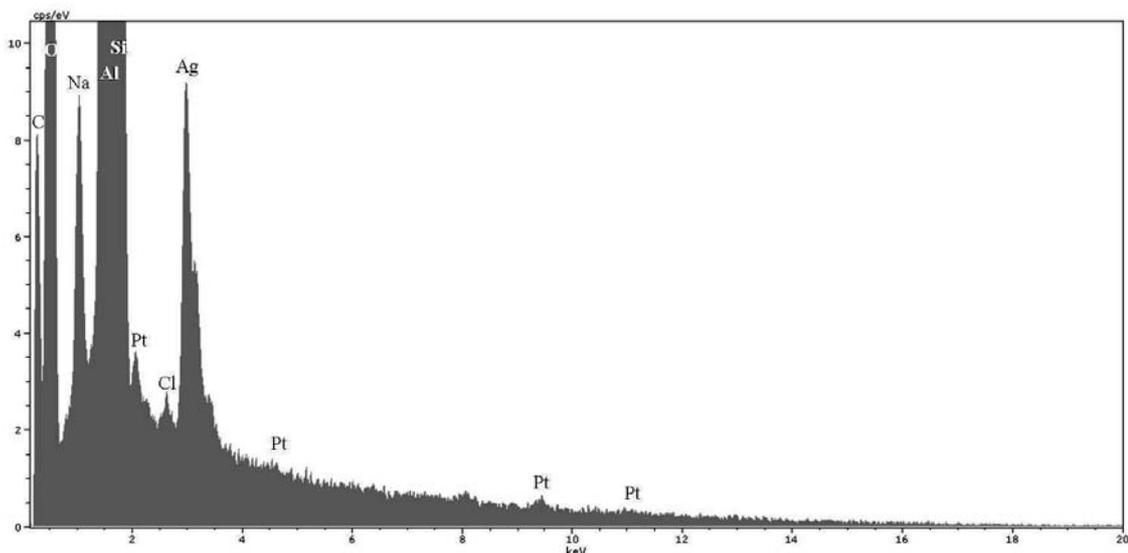


Figura 38 - Composição elemental do catalisador Pt/USY verificada por EDS, após a reação.

A formação de resíduos carbonáceos pode estar associada com a quebra da ligação C=O que leva à formação de carbono superficial, segundo o mecanismo proposto por McCabe (1985) (Figura 39).

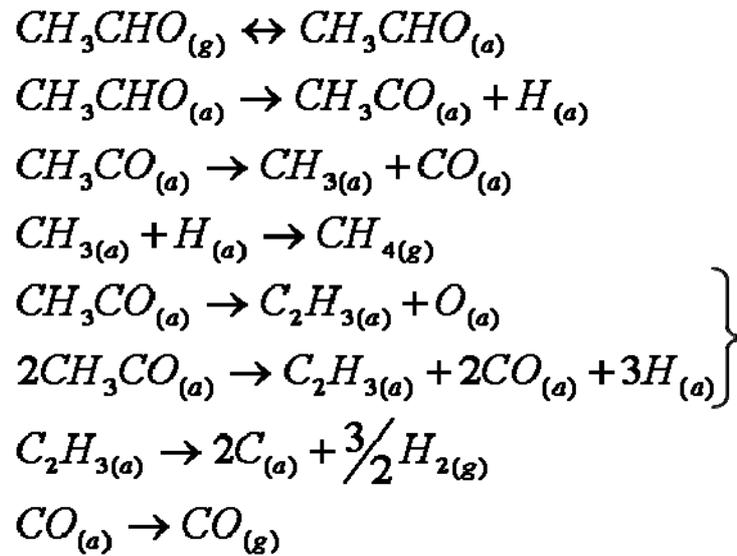
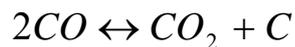


Figura 39 - Mecanismo proposto por McCabe (1985).

A formação de CO_2 pode ocorrer posteriormente à cisão $C=O$, que deve acontecer em todos os catalisadores estudados, em proporções diferenciadas, de acordo com suas propriedades. Se a formação de CO_2 for diretamente proporcional à quantidade de carbono depositado esperaria-se maior formação de CO_2 na Pt/USY. Contudo, conforme as Figura 29 a Figura 31, a Pt/USY não gera mais CO_2 que as outras, de forma a indicar maior quebra da ligação $C=O$. Também se observa muito mais depósito de carbono em sua superfície do que a Pt/SiO₂, conforme Figura 36, além de apresentar maior desativação. Através destas observações sugere-se que a taxa de quebra da ligação $C=O$ não seja o único motivo da maior formação de coque na Pt/USY.

Assim sendo, e levando em consideração as propriedades ácido-básicas da Pt/USY, pode ser sugerido que os resíduos de carbono observados na superfície da Pt/USY também estejam associados com as reações de polimerização do acetaldeído neste catalisador (condensação aldólica). Não se pode, também, excluir a possibilidade de ocorrência da reação de Boudouard, que ocorre preferencialmente a baixas temperaturas (CARRERO, 2007).



Reação 15

Como já apresentado anteriormente (Figura 39), em função do observado neste trabalho, o mecanismo elaborado por McCabe (1985) explica o comportamento catalítico observado nos diversos catalisadores estudados. No entanto, são necessários estudos mais específicos, incluindo análises *in situ* acompanhando a evolução das reações com a formação dos seus intermediários, de forma a confirmar a aplicação do referido mecanismo.

Considerando a diversidade de reações que podem ocorrer em sistemas envolvendo o etanol conforme descrito por Ciola (1981), outros caminhos reacionais podem também estar participando, o que realmente confirma a necessidade de um estudo mecanístico cuidadoso.

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1. Conclusões

Este estudo descreve o comportamento do acetaldeído empregando três diferentes catalisadores à base de platina: Pt/SiO₂, Pt/USY e Pt/C.

A análise textural realizada com os catalisadores preparados mostrou que estes não apresentaram diferenças significativas quando comparados aos seus suportes. Porém, ao analisar o eletrocatalisador pode-se observar que houve uma diminuição em todas as características analisadas quando comparadas aos dados do suporte obtidos na literatura, fato provavelmente ligado ao bloqueio dos poros do suporte durante o processo de impregnação. Através desta análise também se pode observar diferenças na distribuição dos poros dos três catalisadores em questão com a Pt/SiO₂ apresentando apenas mesoporos, a Pt/USY possuindo micro e mesoporos e a Pt/C com mesoporos em duas faixas diferentes e indícios de macroporos.

Apesar de o Pt/C apresentar um teor nominal de platina 13 vezes maior que os catalisadores preparados, sua área metálica foi apenas 2 vezes superior a dos outros catalisadores, indicando a presença de grandes partículas de Pt.

As análises de acidez indicaram que a Pt/USY é o catalisador que apresenta a maior densidade de sítios ácidos, seguido pelo Pt/C e pela Pt/SiO₂. A basicidade destes catalisadores também é diferenciada, com a Pt/USY apresentando a maior densidade de sítios básicos fortes.

Pode ser observado que as propriedades ácido-básicas dos suportes promovem as reações de condensação em temperaturas inferiores a 200 °C. Quando em contato com catalisadores de Pt o acetaldeído pode se decompor através das quebras da ligação C-C e C=O. A quebra da ligação C-C produz metano e CO. Além disso, a quebra da ligação C=O gera carbono residual no catalisador, observado por ATG e EDS, assim como oxigênio, que ajuda a eliminar o CO formado e adsorvido na superfície do catalisador. Foi verificado que, a distribuição dos produtos observada para cada catalisador sofre nítida influência do tipo de suporte utilizado, principalmente em condições de baixas temperaturas.

Também se constatou que a descarbonilação não é uma reação sensível à estrutura.

Foi verificado que dois modos de desativação devem estar presentes nestes sistemas. O primeiro oriundo da quebra da ligação C=O e outro de reações envolvendo condensações sucessivas do acetaldeído.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que o acetaldeído forma CO à baixa temperatura o que pode impactar o funcionamento real do eletrocatalisador. Além disso, resíduos carbonáceos também são gerados o que pode diminuir a área de Pt exposta do eletrocatalisador. Estes dados podem ajudar a entender melhor a interação entre o acetaldeído e o eletrocatalisador durante a reação eletroquímica que ocorre nas células a combustível.

4.2. Sugestões para trabalhos futuros

Realizar as análises de redução a temperatura programada (TPR) e infravermelho com adsorção de piridina dos catalisadores.

Repetir os testes catalíticos com a Pt/USY utilizando uma nova massa de catalisador para cada temperatura analisada de forma a avaliar melhor a questão da desativação.

Estudar o mecanismo reacional envolvido na transformação do acetaldeído em catalisadores à base de platina, utilizando técnicas *in situ* como a espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), de forma a ser possível acompanhar a evolução da reação através dos compostos intermediários.

Realizar experimentos nas condições reais de operação de células a combustível visando verificar efetivamente o impacto do acetaldeído no desempenho do eletrocatalisador.

Propor aditivos para os eletrocatalisadores que visem a captação do CO de forma a minimizar sua interação com o metal nobre e, portanto, sua desativação.

Desenvolver estudo fundamental voltado para a descrição da estabilidade do acetaldeído na presença de diferentes catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291, 2001.

AKANDE, A.J.; IDEM, R.O.; DALAI, A.K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 159-75, 2005.

ANDERSON, J.A.; PAWELE, B.; FIERRO, J.L.G. MO-USY zeolites for hydrodesulphurization. I. Structure and distribution of molybdenum oxide phase, *Applied Catalysis A: General*, v. 99, p. 37-54, 1993.

Anuário Estatístico da Agroenergia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2009. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: maio de 2010.

ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, F. J. Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 218, p. 81-90, 2004.

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

Ballard Power Systems. Disponível em:

<[http://www.ballard.com/About Ballard/Resources/How Fuel Cells Work.htm](http://www.ballard.com/About_Ballard/Resources/How_Fuel_Cells_Work.htm)>.

Acesso em: janeiro 2011.

BARSI, F.V. Isomerização de n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU. 2009. Tese (doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BARSI, F.V. Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al. 2005. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

BATISTA, M.S.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; TICIANELLI, E.A. Double bed reactor for the simultaneous steam reforming of ethanol and water gas shift reactions, *Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 1204-9, 2006.

BATISTA, M.S.; SANTIAGO, E.I.; ASSAF, E.M.; TICIANELLI, E.A. Evaluation of the water-gas shift and CO methanation processes for purification of reformat gases and the coupling to a PEM fuel cell system, *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 50–4, 2005.

BENITO, M.; PADILLA, R.; RODRÍGUEZ, L.; SANZ, J. L.; DAZA, L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure, *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 167-76, 2007.

BERGERET, G.; GALLEZOT, P.; IN: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, v. 1, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, p. 738-65 (Chapter 3), 2008.

BERNAY, C.; MARCHAND, M.; CASSIR, M. Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications, *Journal of Power Sources*, v. 108, p. 139-52, 2002.

BOGDANCHIKOVA, N.; PESTRYAKOV, A.; FARIAS, M.H.; DIAZ, J.A.; AVALOS, M.; NAVARRETE, J. Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on TiO₂-SiO₂ supports, *Solid State Sciences*, v. 10, p. 908-14, 2008.

BOWKER, M.; HOLROYD, R.; PERKINS, N.; BHANTOO, J.; COUNSELL, J.; CARLEY, A.; MORGAN, C. Acetaldehyde adsorption and catalytic decomposition on Pd(1 1 0) and the dissolution of carbon, *Surface Science*, v. 601, p. 3651-60, 2007.

BROWN, L.F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 381-97, 2001.

CAI, W.; WANG, F.; VAN VEEN, A.C.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C.; SHEN, W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst, *Catalysis Today*, v. 138, p. 152-6, 2008.

CARRERO, A.; CALLES, J. A.; VIZCAÍNO, A. J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation, *Applied Catalysis A: General*, v. 327, p. 82-94, 2007.

CHAN, S. H.; WANG, H. M. Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p. 441-9, 2000.

CHEN, S.; MANOS, G. In situ thermogravimetric study of coke formation during catalytic cracking of normal hexane and 1-hexene over ultrastable Y zeólita, *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 343-50, 2004.

CIOLA, R. Fundamento da Catálise, Editora Moderna, São Paulo, 1981.

COLMAN, R. C.; TORRES, L. A.; DE LIMA, A. F.F.; APPEL, L. G. Removing CO and acetaldehyde from hydrogen streams generated by ethanol reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 9832-7, 2009.

COMÁS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, *Chemistry Engineering Journal*, v. 98, p. 61-68, 2004.

COSTELLO, C.K.; YANG, J.H.; LAW, H.Y.; WANG, Y.; LIN, J.-N.; MARKS, L.D.; KUNG, M.C.; KUNG, H.H. On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, v. 243, p. 15-24, 2003.

DAGLE, R.A.; WANG, Y.; XIA, G.; STROHM, J.J.; HOLLADAY, J.; PALO, D.R. Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications, *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 213–8, 2007.

DATURI, M.; APPEL, L.G. Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO₂ Catalyst, *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 427–32, 2002.

DAUENHAUER, P.J.; SALGE, J.R.; SCHMIDT, L.D. Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates, *Journal of Catalysis*, v. 244, p. 238-247, 2006.

DELUGA, G.A.; SALGE, J.R.; SCHMIDT, L.D.; VERYKIOS, X.E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming, *Science*, v. 303, p. 993-7, 2004.

DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GAC, W.; MACHOCKI, A. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications, *Catalysis Today*, v. 137, p. 453-9, 2008.

EMEIS, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 141, p. 347-54, 1993.

FARRAUTO, R. J. Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 3-7, 2005.

FATSIKOSTAS, A.N.; VERYKIOS, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 439-52, 2004.

FERNANDAS, J.B. Eletrocatalysis, Department of Chemistry, University of Goa, Goa, 2002.

FRAGA, M.A. Preparação, caracterização e avaliação de catalisadores heterogêneos à base de Pt na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila

em presença de cinconidina. 2000. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

FRANCO, E. G. Desenvolvimento de novos eletrocatalisadores Para células a combustível a membrana polimérica trocadora de prótons. 2005. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Autarquia associada à Universidade de São Paulo), São Paulo.

FRISTRUP, P.; KREIS, M.; PALMELUND, A.; NORRBY, P.; MADSEN, R. The Mechanism for the Rhodium-Catalyzed Decarbonylation of Aldehydes: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal of American Chemistry Society*, v. 130, p. 5206-15, 2008.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V. DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 31, p. 2193-9, 2006.

GASPAR, A. B.; BARBOSA, F. G.; LETICHEVSKY, S. ; APPEL, L. G. The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. *Applied Catalysis A: General*, v. 380, p. 113-7, 2010.

GONÇALVES, V.L.C. Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para troca h/d. 2006. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental, *Química Nova*, v. 23, n° 2, p. 262-6, 2000.

HOTZA, D.; COSTA, J.C.D.da Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 4915-35, 2008.

IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMANN, J.P.; KIENNEMANN, A.; BARTEAU, M.A. Reactions of acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-supported catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 155, p. 219-237, 1995.

JACOBS, G.; KEOGH, R.A.; DAVIS, B.H. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen, *Journal of catalysis*, v. 245, p. 326-37, 2007.

KARGE, H.G.; IN: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, v. 2, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, p. 1096–122 (Chapter 3), 2008.

KIM, S.; HONG, I. Membrane performance comparison in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, p. 901-5, 2010.

KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M.H.; CHIN, Y.H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol, *Journal of Catalysis*, v. 238, p. 430-40, 2006.

KUMAR, S.M.S.; HERRERO, J.S.; IRUSTA, S.; KEITH, S. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 647, p. 211-21, 2010.

LAKSHMI, N.; RAJALAKSHMI, N.; DHATHATHREYAN, K.S. Functionalization of various carbons for proton exchange membrane fuel cell electrodes: analysis and characterization, *Journal OF Physics D: Applied Physics*, v. 39, p. 2785–90, 2006.

LEE, A.F.; GAWTHROPE, D.E.; HART, N.J.; WILSON, K. A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt{1 1 1}, *Surface Science*, v. 548, p. 200–8, 2004.

LI, L.; WU, G.; XU, B.-Q. Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids, *Carbon*, v. 44, p. 2973-83, 2006.

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

LIMA, S. M.; COLMAN, R. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; SOUZA K.R.; LIMA, A. F.F.; APPEL, L.G.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO, *Catalysis Today*, v. 146, p. 110-23, 2009a.

LIMA, S.M.; SILVA, A.M.; GRAHAM, U.M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation, *Applied Catalysis A: General*, v. 352, p. 95–113, 2009b.

LIU, W.; WU, B. ; CHA, C. Surface diffusion and the spillover of H-adatoms and oxygen-containing surface species on the surface of carbon black and Pt/C porous electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 476, p. 101-8, 1999.

LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P. R.; SALES, J.; HOMS N. Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts, *Chemical Communications*, DOI: 10.1039/b100334h, p. 641-2, 2001.

LU, G.Q.; COSTA, J.C.D.; DUKE, M.; GIESSLER, S; SOCOLOW, R.; WILLIAMS, R.H.; KREUTZ, T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, p. 589–603, 2007.

LUEKING, A. D.; YANG, R. T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties, *Applied Catalysis A: General*, v. 265, p. 259-68, 2004.

MAHATA, N.; VISHWANATHAN, V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 196, p. 262-70, 2000.

MANZOLINI, G.; TOSTI, S. Hydrogen production from ethanol steam reforming: energy efficiency analysis of traditional and membrane processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 5571–82, 2008.

MARIÑO, F.; BARONETTI, G.; JOBBAGY, M.; LABORDE, M. Cu-Ni-K/ γ -Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal–support interaction, *Applied Catalysis A: General*, v. 238, p. 41-54, 2003.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, p. 59–66, 2004.

MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX), *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, p. 175-83, 2005.

MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, v. 233, p. 453-63, 2005.

MATTOS, L.V. Catalisadores bimetálicos Pt-Fe/CeO₂ para a reação de oxidação preferencial do CO. 2010. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Carlos, São Paulo.

MAVRIKAKIS, M.; BARTEAU, M.A. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 131, p. 135-47, 1998.

MCCABE, R.W.; DI MAGGIO, C.L.; MADIX, R.J. Adsorption and reactions of acetaldehyde on Pt (S)-[6(111) x (100)]. *Journal of Physical Chemistry*, v. 89, p. 854-61, 1985.

MELO, D.M.A.; RUIZ, J.A.C.; SOBRINHO, E.V.; MELO, M.A.F.; MARTINELLI, A.E.; ZINNER, L.B. Determination of relative acid strength of La/paligorskyte by n-butylamine, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 217-20, 2003.

MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido, *Química Nova*, v. 32, nº 2, p. 538-542, 2009.

NASSAR, E.J.; MESSADEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influencia da catalise acida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel, *Química Nova*, v. 25, nº 1, p. 27-31, 2002.

NORES-PONDAL, F.J.; VILELLA, I.M.J.; TROIANI, H.; GRANADA, M.; DE MIGUEL, S.R.; SCELZA, O.A.; CORTIA, H.R. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 8193-203, 2009.

OH, S.H.; SINKEVITCH, R.M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation, *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 254-62, 1993.

Portal H₂. Disponível em: <<http://www.portalh2.com.br>>. Acesso em: março de 2011.

PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; PADILHA, P.M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PURGATO, F.L.S.; OLIVI, P.; LÉGER, J.-M.; ANDRADE, A.R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E.R.; LAMY, C.; KOKOH, K.B. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 628, p. 81-89, 2009.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis, *Journal of Power Sources*, v. 185, p.1293–304, 2008.

RAJUMON, M.K.; ROBERTS, M.W.; WANGA, F.; WELLS, P.B. Chemisorption of ethanol at Pt(111) and Pt(111)-O surfaces, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, p. 3699-703, 1998.

RAMOS, F. S.; DE FARIAS, A. M. D.; BORGES, L. E. P.; MONTEIRO, J. L.; FRAGA, M. A., SOUSA-AGUIAR, E. F. ; APPEL, L. G. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures, *Catalysis Today*, v. 101, p. 39-44, 2005.

SANCHEZ, R.M.T.; UEDA, A.; TANAKA, K.; HARUTA, M. Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides, *Journal of Catalysis*, v.168, p.125–127, 1997.

SELLIN, R.; CLACENS, J.-M.; COUTANCEAU, C. A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system, *Carbon*, v. 48, p. 2244-54, 2010.

SILVA, M.A.; BOAVENTURA, J.S.; ALENCAR, M.G.; CERQUEIRA, C.P. Desenvolvimento de Protótipo de Células a Combustível do tipo Óxido Sólido com Reforma Direta, *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 99-110, 2007.

SMIRNIOTIS, P.G.; RUCKENSTEIN, E. Increased aromatization in the reforming of mixtures of n-hexane, methylcyclopentane and methylcyclohexane over composites of Pt/BaKL zeolite with Pt/ β or Pt/USY zeolites, *Applied Catalysis A: General*, v. 123, p. 59-88, 1995.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; CAMORIM, V.F.D.; ZOTIN, F.M.Z.; SANTOS, R.L.C. A Fourier transform infrared spectroscopy study of La⁻, Nd⁻, Sm⁻, Gd⁻ and Dy⁻ containing Y zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 25-34, 1998.

SOUZA, K.R.; LIMA, A.F.F. de; SOUSA, F.F.; APPEL, L.G. Au/ZnO and the PROX reaction, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 167, p. 189-94, 2007.

SOUZA, K.R.; LIMA, A.F.F. de; SOUSA, F.F.; APPEL, L.G. Preparing Au/ZnO by precipitation–deposition technique, *Applied Catalysis A: General*, v. 340, p. 133-9, 2008.

SPINACÉ, E.V.; FARIAS, L. A.; LINARDI, M.; NETO, A.O. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process, *Materials Letters*, v. 62, p.2099-102, 2008.

SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons, *Química Nova*, v. 27, n. 4, 648-54, 2004.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU,W.; WANG,W.; HAO, S. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 1075 – 81, 2004.

TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; TENCHEV, K.; BOCCUZZI, F.; MANZOLI, M.; CHIORINO, A. Pure hydrogen production on a new gold–thoria catalyst for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental* , v. 63, p. 94-103, 2006.

TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MC BREEN, J.; CO Poisoning mechanism on the hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells; In: MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, May 1988, San Diego, CA, USA; Meeting Abstracts.

TREACY, M.M.J., HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4 th ed, Elsevier, p. 154, 2001.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, v. 117, p. 36-49, 2006.

WANG, B.; MANOS, G. Deactivation studies during 1-pentene reactions over HUSY zeólita, *Chemical Engineering Journal*, v. 142, p. 217-23, 2008.

WANG, M.-X.; XU, F.; LIU, Q.; SUN, H.-F.; CHENG, R.-H.; HE, H.; STACH, E.A.; XIE, J. Enhancing the catalytic performance of Pt/C catalysts using steam-etched carbon blacks as a catalyst support, *Carbon*, v. 49, p. 256-65, 2011.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 538-46, 2000.

WOOTSCH, A.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 259–66, 2004.

YANG, Y; GUO, L.; LIU, H. Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 1654-63, 2011.

ZHENG, J.; GUO, M.; SONG, C. Characterization of Pd catalysts supported on USY zeólitas with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios for the hydrogenation of naphthalene in the presence of benzothiophene, *Fuel Processing Technology*, v. 89, p. 467-74, 2008.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. A geração de acetato de etila a partir do etanol em uma etapa via processo desidrogenativo, *XXII CICAT – Congresso Ibero-americano de Catálise*, Chile, 2010.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L.G. Chemicals from ethanol – The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 334, p. 29–34, 2011.

ANEXO A – Trabalho Recente publicado no 15º Congresso Brasileiro de Catálise, 5º congresso de Catálise do MERCOSUL – Búzios, Rio de Janeiro, 2009.

Catalisadores a base de platina e eletrocatalisadores face a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol

Adriana F. F. de Lima¹, Rita C. Colman², Fátima M. Z. Zotim¹, Lucia G. Appel²

¹Departamento de Operações e Projetos Industriais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil

²Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82/518, CEP: 20081-310, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

lucia.appel@int.gov.br e fzotim@uerj.br

Introdução

Desenvolvimentos recentes no âmbito da geração de hidrogênio a partir da reforma do etanol indicaram a presença de íons em torno de 1% de acetaldeído e 200ppm na corrente de hidrogênio (1). Conforme descrito na literatura (1, 2) o acetaldeído, na presença de alguns metais, é capaz de se descarboxilar gerando CH₄ e CO. Vale destacar que, o CO é um veneno para eletrocatalisadores empregados nas células PEM. Catalisadores à base de platina são utilizados frequentemente nos processos de purificação das correntes de hidrogênio, especialmente na reação de oxidação preferencial de CO (1). Vale ainda citar que, este metal é um dos principais constituintes dos eletrocatalisadores, os quais chegam a conter em torno de 20% de Pt. Tendo em vista colaborar com o desenvolvimento dos processos de purificação de H₂ de reformados do etanol, o presente estudo tem como objetivo descrever o comportamento do acetaldeído presente em correntes ricas em H₂ frente a catalisadores à base de platina empregando suportes com diferentes propriedades físico-químicas e também eletrocatalisadores.

Experimental

Foram preparados em laboratório via impregnação ao ponto úmido dois catalisadores Pt/SiO₂ e o Pt/USY contendo 1% (m/m) deste metal. Foi também empregado o eletrocatalisador Pt/C E-TEK (BASF) contendo 20% (m/m) de Pt. Estes materiais foram caracterizados via ATG/DTA, área específica, adsorção de n-butilamina e hidrogênio, entre outras técnicas. O desempenho catalítico dos mesmos foi avaliado frente a uma corrente contendo H₂ e acetaldeído empregando-se um microreator de leito fixo. Os produtos e reagentes foram analisados por um cromatógrafo equipado com metanador e detectores FID/TCD. Inicialmente, os catalisadores eram secos e a seguir reduzidos a 400°C com H₂ por 30 min. A reação foi conduzida empregando-se uma corrente com a seguinte composição: acetaldeído/H₂/N₂ = 0,24/48/12, a 72000 mL.g⁻¹.h⁻¹, com uma vazão de 60 mL.min⁻¹.

Resultados e discussão

Nas Figuras 1(a), 1(b) e 1(c) são apresentadas as seletividades para CO, CH₄, etanol, CO₂, acetato de etila, acetal (1,1 diacetato), etano e a conversão do acetaldeído em função da temperatura reacional para Pt/SiO₂, Pt/USY e o eletrocatalisador, respectivamente. Pode-se notar para temperaturas acima de 200°C, altas conversões e a predominância da reação de descarboxilação, ou seja, da formação equimolecular de CO e metano para os três sistemas considerados. Esta reação está associada à quebra da ligação C-C do acetaldeído. Em temperaturas inferiores a 200°C verifica-se, para os sistemas considerados, um comportamento diferenciado. No caso dos Pt/USY e do eletrocatalisador pode-se notar uma importante formação de compostos de condensação, ou seja, de acetato de etila e

principalmente acetal. Já no caso do Pt/SiO₂, onde o suporte é pouco reativo, verifica-se a predominância da reação de hidrogenação, ou seja, a formação do etanol. Vale destacar que, para todos os catalisadores estudados, observa-se a formação de CO₂ e etano, os quais são gerados a partir de reações que envolvem a quebra da ligação C-O do acetaldeído. De acordo com o mecanismo proposto por McCabe (2) o rompimento desta ligação resulta na formação de depósitos carbonáceos superficiais, que promovem a desativação do catalisador de Pt. De fato, a análise pós-reação dos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY via ATG/DTG indicou a presença de resíduos, sendo estes bem mais relevantes no caso da USY. Este resultado, também, sugere que resíduos de outra origem estariam sendo formados, possivelmente, através das reações de condensação. Vale destacar, que a formação de metano nestes sistemas ocorre, também, a baixa temperatura. De fato, no caso do eletrocatalisador este é observado a partir de 50°C. Sem dúvida, a formação de CO é simultânea ao metano (equimolecular), no entanto o CO é observado em temperatura um pouco mais elevada devido à interação com a Pt. Assim, a interação do acetaldeído com catalisadores de Pt e eletrocatalisadores resulta na formação de CO, geração de resíduos carbonáceos e, possivelmente, também na deposição de compostos oriundos das reações de condensação. Este comportamento deve impactar o funcionamento dos catalisadores de Pt na reação de PROX (purificação do H₂) (1) e da própria célula a combustível.

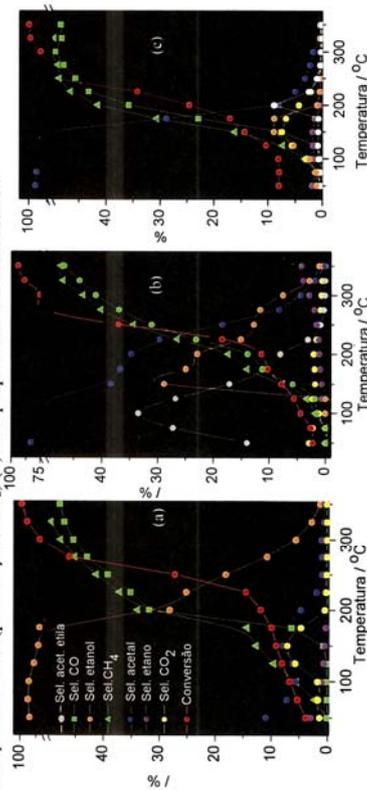


Figura 1. Conversão de acetaldeído e seletividades versus a temperatura de reação para os catalisadores (a) Pt/SiO₂, (b) Pt/USY e (c) eletrocatalisador.

Conclusões

Os resultados sugerem que os procedimentos de purificação de correntes de H₂ oriundas da reforma do etanol deverão no futuro incluir procedimentos relativos à eliminação do acetaldeído.

Referências

- S.M. de Lima, R. C. Colman, G. Jacobs, B.H. Davis, K.R. Souza, A.F.F. Lima, L.G. Appel, L. V. Mattos, F. B. Noronha Cat. Today, no prelo.
- R.W. McCabe; C.L. DiMaggio, R.J. Madix J. Phys. Chem. **1985**, *89*, 854.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr Marcelo Linardi e ao IPEN pelo fornecimento do eletrocatalisador.

ANEXO B – Trabalho publicado no XXII CICAT - Congresso Ibero-americano de Catálise – Chile, 2010.

Catalisadores à base de platina face a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanolAdriana F. F. de Lima^a, Rita C. Colman^a, Fátima M. Z. Zotin^{b*}, Lucia G. Appel^{a*}^a Laboratório de Catálise – LACAT, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82/507, CEP: 20081-310 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.^b Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, CEP: 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* lucia.appel@int.gov.br e fzotin@uerj.br

Resumo

O desempenho dos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido foi avaliado na conversão do acetaldeído em presença de H₂. Os produtos da reação de descarbonilação do acetaldeído (CO e CH₄) são favorecidos em temperaturas acima de 200 °C e estão associados à quebra das ligações C-C. Além de CO e CH₄, a baixas temperaturas (< 200°C) são também observados outros produtos como a formação de hidrocarbonetos leves e CO₂ fruto de provável quebra da ligação C=O, além de oxigenados e de depósitos carbonáceos, resultantes das características ácidas dos catalisadores. O catalisador Pt/USY apresentou certa desativação durante o teste catalítico, provavelmente associada ao depósito de resíduos carbonáceos relativo às reações de condensação bem como ao rompimento da ligação C=O. A análise termogravimétrica e a de espectroscopia de energia dispersiva de energia (EDS) dos catalisadores após a reação confirmaram a formação deste tipo de resíduo nos catalisadores gastos. Estes resultados indicam que a presença de acetaldeído em corrente de hidrogênio obtida a partir da reforma do etanol poderá provavelmente impactar de forma significativa o funcionamento de eletrocatalisadores à base de Pt.

Palavras chave: descarbonilação; Pt/USY; Pt/SiO₂; desativação; célula combustível.**Abstract**

The Pt/SiO₂ e Pt/USY catalyst performance, prepared by the wet impregnation, was evaluated for the conversion of acetaldehyde in presence of H₂. The acetaldehyde decarbonilation reaction products (CO and CH₄) are favored at temperatures above 200 °C, what was related to the break of C-C liaisons. In addition, other products were also observed at low temperatures like light hydrocarbons and CO₂, both probably due to the break of C=O liaisons, besides oxygenates products and carbonaceous deposit, associated with the acidic properties of the catalysts. The Pt/USY catalyst has shown some deactivation during the catalytic test which is possibly associated to carbonaceous deposits related to condensation reactions and to the break of C=O liaisons. The thermogravimetric analysis and X-ray dispersive energy spectroscopy of the catalysts after reaction confirmed the formation of this residue in the spent catalysts. These results indicate that the presence of acetaldehyde in the H₂ streams obtained from ethanol steam reforming can affect significantly the performance of Pt electrocatalysts.

Keywords: decarbonilation; Pt/USY; Pt/SiO₂; deactivation; fuel cell.

Catalisadores à base de platina face a correntes de H₂ contendo acetaldeído geradas via reforma do etanol

Adriana F. F. de Lima^a, Rita C. Colman^a, Fátima M. Z. Zotin^{b*}, Lucia G. Appel^{a*}

^a Laboratório de Catálise – LACAT, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82/507, CEP: 20081-310 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

^b Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, CEP: 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* lucia.appel@int.gov.br e fzotin@uerj.br

Resumo

O desempenho dos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido foi avaliado na conversão do acetaldeído em presença de H₂. Os produtos da reação de descarbonilação do acetaldeído (CO e CH₄) são favorecidos em temperaturas acima de 200 °C e estão associados à quebra das ligações C-C. Além de CO e CH₄, a baixas temperaturas (< 200°C) são também observados outros produtos como a formação de hidrocarbonetos leves e CO₂ fruto de provável quebra da ligação C=O, além de oxigenados e de depósitos carbonáceos, resultantes das características ácidas dos catalisadores. O catalisador Pt/USY apresentou certa desativação durante o teste catalítico, provavelmente associada ao depósito de resíduos carbonáceos relativo às reações de condensação bem como ao rompimento da ligação C=O. A análise termogravimétrica e a de espectroscopia de energia dispersiva de energia (EDS) dos catalisadores após a reação confirmaram a formação deste tipo de resíduo nos catalisadores gastos. Estes resultados indicam que a presença de acetaldeído em corrente de hidrogênio obtida a partir da reforma do etanol poderá provavelmente impactar de forma significativa o funcionamento de eletrocatalisadores à base de Pt.

Palavras chave: descarbonilação; Pt/USY; Pt/SiO₂; desativação; célula combustível.

Introdução

O hidrogênio gerado a partir da reforma etanol, além de não emitir poluentes, é efetivamente um combustível renovável [1]. No entanto, a mistura gasosa produzida na reação de reforma antes de ser empregada nas células PEM deve ser submetida a um processo de purificação visando reduzir o CO a concentrações menores que 50 ppm de forma a evitar o envenenamento dos eletrocatalisadores.

Muitos sistemas catalíticos diferentes foram propostos para a reforma do etanol [2,3]. Um dos mais promissores emprega baixas temperaturas e gera além de hidrogênio, CO₂, acetaldeído (em torno de 1%) e CO (200 ppm).

Conforme descrito na literatura [1, 4] o acetaldeído, na presença de alguns metais, é capaz de se descarbonilar gerando CH₄ e CO, podendo impactar severamente nos processos de purificação do hidrogênio, bem como interferir no comportamento dos eletrocatalisadores [3].

Catalisadores à base de platina são muito relevantes na tecnologia de células PEM não só porque eles são empregados nos processos de purificação das correntes de hidrogênio,

especialmente na reação de oxidação preferencial de CO (a reação PROX) [1], mas também porque este elemento é um dos mais importantes componentes dos eletrocatalisadores os quais chegam a conter em torno de 20% de Pt. Contudo, existem ainda poucas informações relatando os efeitos deste aldeído em catalisadores à base de Pt.

Assim, o presente estudo tem como objetivo descrever o comportamento do acetaldeído presente em correntes ricas em H₂ frente a catalisadores à base de platina, empregando suportes com diferentes propriedades físico-químicas, mas com o mesmo teor de metal e a mesma dispersão metálica.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

O catalisador de platina suportado em sílica (Pt/SiO₂) foi preparado pelo método de impregnação ao ponto úmido. O teor utilizado no preparo foi de 1,5% m/m de Pt, sendo o precursor o H₂PtCl₆.6H₂O. Após a impregnação o catalisador foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e calcinado em

muffa a 400 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O catalisador de platina suportado em USY comercial (Pt/USY) foi preparado empregando o mesmo procedimento. A sílica utilizada foi fornecida pela NORPRO.

Caracterização

As características texturais determinadas através da adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020. Massas de aproximadamente 120 mg de catalisador foram pesadas e previamente tratadas em estufa a 100 °C por 24 horas. Após a secagem o material foi transferido para um tubo de vidro e submetido a vácuo e resfriamento em N₂ líquido (-196 °C). A sorção de nitrogênio foi então efetuada para determinação da área específica pela equação de BET.

A área metálica dos catalisadores foi determinada a partir da técnica de pulsos. As amostras foram submetidas primeiramente a uma secagem com aquecimento até 350 °C e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, sob fluxo de He de 20 mL.min⁻¹. Depois de atingida a temperatura de tratamento os catalisadores permaneceram nesta por 30 min e logo após foram reduzidos com H₂ durante 30 min. Ao terminar a redução as amostras foram purgadas a 350 °C por 30 min e logo após iniciou-se a admissão de pulsos de H₂ (5% H₂/He) nas amostras de Pt/USY e Pt/SiO₂ em intervalos regulares de tempo até que se observasse uma resposta constante do detector, indicando a saturação da amostra.

Para a reação de desidrogenação do ciclohexano foi utilizada uma massa de aproximadamente 10 mg de catalisador e 40 mg de diluente (carbetto de silício). A secagem do material foi realizada com N₂ a 30 mL.min⁻¹ até 150 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ por 30 min. A redução ocorreu na temperatura de 350 °C com fluxo de 90 mL.min⁻¹ de H₂ por 1h. Após este procedimento foi dado início à reação que ocorreu na temperatura de 250 °C com fluxo de 90 mL.min⁻¹ de H₂, passando pelo saturador contendo ciclohexano à temperatura de 12 °C. Após a reação foi calculada a taxa da reação.

As propriedades ácidas dos suportes e dos catalisadores foram determinadas através da adsorção da n-butilamina. Na análise de adsorção de n-butilamina as amostras foram secas a 400 °C por 1 h com fluxo de nitrogênio. Em seguida, o material foi resfriado a 100 °C e o fluxo de nitrogênio foi desviado para um saturador contendo n-butilamina, permanecendo por 1 h nestas condições. Após a adsorção, a amostra foi purgada com nitrogênio por 30 min a 100 °C para remover as moléculas de n-butilamina fisissorvidas. A seguir, os sólidos foram submetidos à termodesorção (TPD) da n-butilamina quimissorvida num analisador simultâneo TA Instruments modelo SDT

Q600, numa faixa de temperatura de 30 a 900 °C, em fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As propriedades básicas dos suportes e dos catalisadores também foram determinadas, porém agora através da técnica de dessorção a temperatura programada de CO₂.

A análise de dessorção a temperatura programada foi realizada em um reator de quartzo com leito fixo e os gases adsorvidos, assim como os gases eluídos foram analisados através de um detector de condutividade térmica (TCD). O primeiro procedimento antes da análise foi submeter os catalisadores a um processo de secagem conduzido a 350 °C por 1 hora em N₂ a uma vazão de 50 mL.min⁻¹, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A vazão de CO₂ utilizada na adsorção foi de 50 mL.min⁻¹ a temperatura ambiente por 1 hora. Após a adsorção as superfícies dos catalisadores foram limpas com He e logo após iniciou-se a dessorção do CO₂ com fluxo de He e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As temperaturas máximas de dessorção variaram conforme o catalisador e após atingidas estas temperaturas máximas os catalisadores permaneceram na mesma por 1 hora. Foram empregadas as temperaturas de 600 e 1000 °C para os catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY respectivamente.

A análise ATG/DTG dos catalisadores antes e após a reação foi realizada num analisador simultâneo TA Instruments modelo SDT Q600 nas seguintes condições: faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, fluxo de N₂ de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos catalisadores passivados. Amostras desses catalisadores foram aquecidas a 350 °C sob um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de N₂ e depois reduzidas por 30 minutos sob fluxo de H₂ ultra puro na mesma vazão anterior. Após este procedimento as amostras foram resfriadas e submetidas a um fluxo de 3% de O₂ em He, a uma temperatura de, aproximadamente, -70 °C por 1 hora. Em seguida, o resfriamento foi suspenso e manteve-se o fluxo por 1 h após se atingir a temperatura ambiente. Os catalisadores foram, então, colocados em água, e essa suspensão foi gotejada sobre o suporte do microscópio, sendo posteriormente secas sob fluxo de ar sintético em estufa e recobertas com uma camada de prata. Os catalisadores foram também analisados por espectroscopia de energia dispersiva de energia (EDS).

Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo e os produtos obtidos, assim como os reagentes não convertidos foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent Gf

6890 equipado com metanador e detectores FID/TCD.

Inicialmente, os catalisadores foram submetidos a um processo de secagem conduzido a 350 °C por 30 min em N₂, empregando uma taxa de 5 °C.min⁻¹. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ por 30 min na mesma temperatura. As massas de catalisador e diluente utilizadas foram de 50 e 100 mg, respectivamente. Os testes foram conduzidos entre 50 e 350 °C, empregando-se intervalos de 25 °C, com patamar de 2 h em cada temperatura. Nos testes foi utilizada a razão molar acetaldeído/H₂/N₂ de 0,24/48/12, aproximadamente. A admissão de acetaldeído foi realizada via saturador à temperatura de -20 °C. A vazão total do sistema foi de 60 mL.min⁻¹.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os dados referentes às características texturais dos suportes e catalisadores analisados neste estudo bem como as propriedades ácido-básicas.

Tabela 1. Valores de área específica (S), área metálica (S_{met}), dispersão de Pt (D), taxa de reação na desidrogenação do ciclohexano (-r_A)_{CH}, acidez por TPD de n-butilamina (número de sítios ácidos fracos e médios (SAM), sítios ácidos fortes (SAF) e sítios ácidos totais (SAT)) e densidade de sítios básicos n_{CO2}.

Propriedades	SiO ₂	USY	Pt/SiO ₂	Pt/USY
S (m ² .g _{cat} ⁻¹)	87	602	86	556
S _{met} (m ² .g _{cat} ⁻¹)	-	-	0,91	0,90
D _{Pt} (%)	-	-	24	24
(-r _A) _{CH} (mols _{CH} .g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	-	-	0,09	0,10
SAM (mmol/g _{cat})	0,37	1,86	0,47	1,22
SAF (mmol/g _{cat})	0,31	1,01	0,36	0,96
SAT (mmol/g _{cat})	0,70	3,21	0,86	2,41
n _{CO2} (μmol/g)	-	-	21,7	28,9

Nota-se que após a impregnação do metal a área do catalisador Pt/SiO₂ manteve-se praticamente igual a do suporte, porém a da Pt/USY sofreu um pequeno decréscimo, possivelmente pelo entupimento parcial dos poros.

A área metálica, medida pela técnica de pulsos via quimissorção de H₂, mostrou que os dois catalisadores apresentaram valores similares.

A reação de desidrogenação do ciclohexano é também considerada como uma técnica de medida indireta da dispersão metálica e de área metálica. A taxa desta reação depende

apenas da área de metal disponível na superfície do catalisador. Ela é independente do tipo de suporte utilizado e da morfologia da partícula do metal. Como se pode observar na Tabela 1, as taxas de reação, obtidas para os dois catalisadores, foram muito próximas, o que está coerente com os resultados de dispersão metálica obtidos pela técnica de pulsos.

A acidez dos suportes, como esperado, é consideravelmente diferente, conforme observado na Tabela 1, onde são apresentados os resultados de acidez obtidos por TPD de n-butilamina.

A maior acidez (maior número de sítios ácidos totais e maior força ácida) da zeólita USY está associada à presença de sítios H⁺, como cátion de balanceamento de cargas da estrutura zeolítica. A acidez da sílica, por outro lado, é baixa e caracteriza-se pela presença de grupamentos silanóis. Observa-se ainda que a introdução do metal diminuiu a acidez da zeólita e aumentou a da sílica. Provavelmente, apesar de se ter empregado o método da impregnação ao ponto úmido, pode ter ocorrido troca iônica, com parte da Pt substituindo cátions H⁺, o que justificaria a redução na acidez. O aumento da acidez na sílica com a deposição da Pt deve estar ligado à presença de resíduos clorados oriundos do precursor de Pt.

Na Tabela 1 são também apresentados os resultados relativos à quantificação do TPD de CO₂ para os dois catalisadores estudados. Os dados obtidos mostram que estes materiais dispõem de sítios básicos, mas a densidade destes sítios é efetivamente baixa quando comparada à de outros materiais [5].

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as seletividades para CO, CH₄, etanol, CO₂, etano, propano, éter etílico, acetato de etila e a conversão do acetaldeído em função da temperatura reacional para Pt/SiO₂ e Pt/USY, respectivamente.

Pode-se notar para temperaturas acima de 200 °C, ou seja, na região de altas conversões, a predominância da reação de descarboxilação, ou seja, a formação equimolecular de CO e metano para os dois sistemas considerados (Figura 1 e 2). Esta reação está associada à quebra da ligação C-C do acetaldeído, que ocorre em sítios metálicos [6]. Vale destacar que esta quebra de ligação é observada também a baixas temperaturas, ou seja, temperaturas inferiores a 100 °C. O indicador desta quebra é a evolução de metano uma vez que a baixas temperaturas o CO pode permanecer adsorvido na Pt.

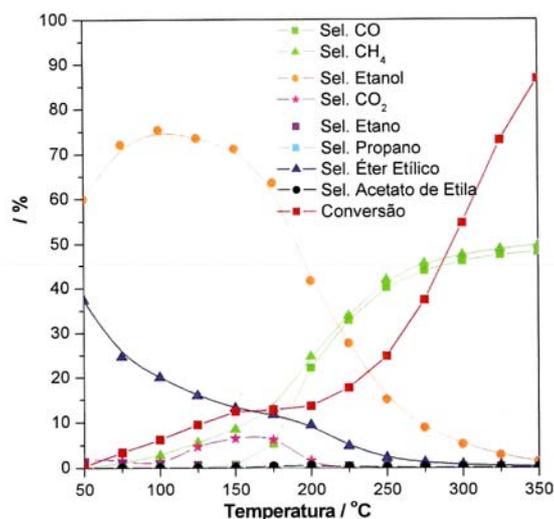


Figura 1. Conversão de acetaldeído e seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/SiO₂.

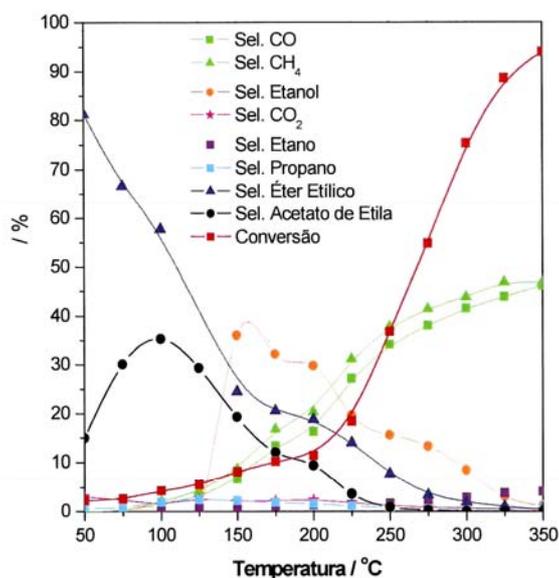


Figura 2. Conversão de acetaldeído e seletividades em função da temperatura de reação para o catalisador Pt/USY.

Analisando com mais detalhes o resultado da reação em temperaturas inferiores a 200 °C, verifica-se um comportamento diferenciado para os dois sistemas considerados. No caso da Pt/SiO₂ observa-se a predominância da reação de hidrogenação, caracterizada pela formação de etanol, que ocorre sobre sítios metálicos. A conversão de acetaldeído a éter etílico

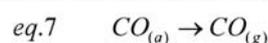
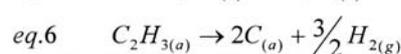
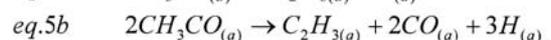
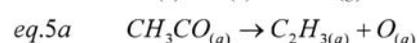
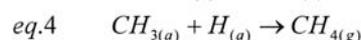
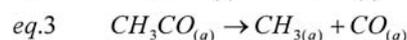
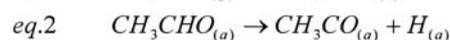
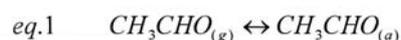
provavelmente se dá via desidratação do etanol e está relacionada à presença de pares de sítios ácidos e básicos de Lewis presentes no catalisador [7]. Verifica-se ainda que entre as temperaturas de 100 e 150 °C ocorre a formação de metano e, simultaneamente, a formação de CO₂ ao invés de CO, normalmente esperado quando ocorre a reação de descarbonilação.

Já no catalisador Pt/USY, que possui propriedades ácidas mais acentuadas que o catalisador Pt/SiO₂, pode-se notar uma importante formação de compostos de condensação, ou seja, acetato de etila e éter etílico. Seguramente estas reações ocorrem na superfície do suporte. O aparecimento de etanol em temperaturas superiores a 125 °C sugere que este ou um intermediário deste, o etóxido, possivelmente formado, foi consumido na síntese de acetato de etila e também do éter etílico.

Ambos os catalisadores apresentaram também uma pequena formação de etano e propano a baixas temperaturas.

Na Figura 3 é apresentado um conjunto de etapas elementares relativas às reações de decomposição do acetaldeído propostas por McCabe e col. [4].

Estes autores sugerem na etapa 1 e 2 a adsorção do acetaldeído e a sua desidrogenação. Na etapas 3, 4, 5b tratam basicamente da quebra da ligação C-C e da formação de CH₄ e CO via espécie acetil. Já nas reações 5a e 5b este autores se referem à formação de etilidina onde é impossível esclarecer, segundo os mesmos, se esta ocorre via quebra de ligação C-C ou C=O. As etapas 6 e 7 tratam da decomposição da etilidina com conseqüente formação de resíduos carbonáceos e a dessorção do CO respectivamente. Vale salientar que o citado mecanismo não envolve a atmosfera de H₂ como o trabalho ora apresentado.



O aparecimento de CO₂ como um dos produtos da reação, está provavelmente associado à reação de oxidação do CO com o átomo de

oxigênio adsorvido, proveniente da quebra da ligação C=O da etilidina como pode ser observado na reação 5a do mecanismo proposto por McCabe e col. [4]. Vale destacar que a formação de CO₂ ocorre na mesma região de temperatura da formação de etano e propano. Estes hidrocarbonetos devem resultar da hidrogenação de intermediários oriundo da quebra da ligação C=O (reações 5b e 6).

Durante os testes catalíticos se observou uma queda da conversão com o tempo de reação pouco expressiva no caso do catalisador de SiO₂ e muito mais importante no caso do suporte USY. Visualmente pode-se observar, também, um depósito escuro sobre o catalisador Pt/USY após a reação.

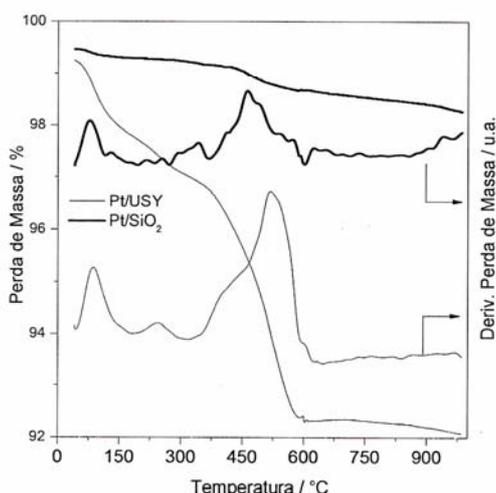


Figura 3. ATG/DTG do resíduo dos catalisadores Pt/USY e Pt/SiO₂ após a reação.

A Figura 3 mostra os gráficos de ATG e DTG da Pt/SiO₂ e Pt/USY após a reação com o acetaldeído. No caso do primeiro catalisador foi identificada uma pequena perda a 100 °C e outra perda difusa de massa após a temperatura de 400 °C. O catalisador Pt/USY usado também apresenta duas regiões de perda de massa, a primeira em torno de 100 °C, como no caso anterior, e a segunda a 500 °C, esta última bastante significativa. De fato, a análise pós-reação dos catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/USY pela técnica ATG/DTG indicou a presença de resíduos, sendo estes bem mais relevantes no caso da Pt/USY. Este resultado também sugere que a desativação destes catalisadores deve ter duas origens. Devido ao rompimento da ligação C=O de acordo com a reação 6 do mecanismo proposto por McCabe e col. [4], comum aos dois catalisadores e também

relativa das reações de condensação que devem ocorrer no suporte do catalisador Pt/USY.

As análises de EDS mostraram que o catalisador Pt/USY antes da reação apresentava sinais relativos a Al, Si e O, provenientes da estrutura da zeólita, sódio, que não foi totalmente trocado no momento do preparo da zeólita, Pt (metal impregnado) e Cl, que ficou no catalisador após o preparo. Já na análise deste catalisador após a reação foi verificado, além dos elementos observados antes da reação, sinal relativo ao C, indicando que o resíduo depositado refere-se ao carbono ou a compostos condensados.

Conclusões

Na presença de catalisadores à base de Pt o acetaldeído sofre reações que envolvem a quebra da ligação C-C gerando metano e CO. Verifica-se também a formação de hidrocarbonetos leves e CO₂ fruto da quebra da ligação C=O. Deve-se considerar também a formação dos compostos oxigenados, de etanol e dos depósitos carbonáceos. Sem dúvida, os resultados aqui apresentados indicam que a presença de acetaldeído na corrente de hidrogênio irá impactar o funcionamento dos eletrocatalisadores à base de Pt.

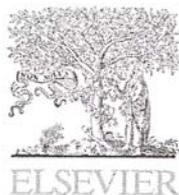
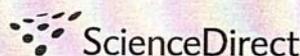
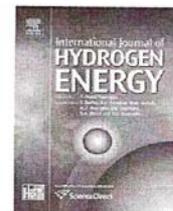
Referências

- [1] S.M. de Lima, R.C. Colman, G. Jacobs, B.H. Davis, K.R. Souza, A.F.F. de Lima, L.G. Appel, L.V. Mattos, F.B. Noronha. *Cat. Today*, 146 (2009) 110.
- [2] V.A. Goltsov; T.N. Vezirglu; *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 909.
- [3] D. Hotza; J.C.D. Costa; *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4915.
- [4] R.W. McCabe; C.L. Di Maggio; R.J. Madix; *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 854.
- [5] J. O. Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, S. Liu, T. Nanba, S. Kushiya; *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 17.
- [6] X. Chen, W. Guo, L. Zhao, Q. Fu, Y. Ma; *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 3566.
- [7] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor; *J. Catal.*, 247 (2007) 307.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Otávio Gomes do CETEM pelas análises de microscopia.

ANEXO C – Artigo publicado na revista *International Journal of Hydrogen Energy*.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Acetaldehyde behavior over platinum based catalyst in hydrogen stream generated by ethanol reforming

Adriana F.F. de Lima^{a,b}, Rita C. Colman^c, Fátima M.Z. Zotin^{b,d}, Lucia G. Appel^{a,*}

^aLaboratório de Catálise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82/507, 20081-310 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^bInstituto de Química e INOG (Instituto Nacional de Óleo Gás), UERJ-CNPq, FAPERJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^cDepartamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Av. Passos da Pátria, 156/bl E/240, 24210-240 Niterói, RJ, Brazil

^dCETEM-MCT, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 July 2010

Received in revised form

6 September 2010

Accepted 8 September 2010

Available online 6 October 2010

Keywords:

Fuel cells

Acetaldehyde

Pt based catalyst

Decarbonylation

ABSTRACT

Due to the greenhouse effect, hydrogen production from bioethanol reforming is a very important subject in heterogeneous catalysis research. Pt based catalysts are employed in H₂ purification processes and also as electrocatalysts of PEM ("Proton Exchange Membrane") fuel cells. Hydrogen obtained from ethanol reforming may contain, as contaminants, acetaldehyde and small amounts of CO. This aldehyde can be decarbonylated on Pt based catalysts generating carbon monoxide and methane, rendering the hydrogen purification more challenging. Moreover, acetaldehyde might also change the electrocatalyst behavior. Therefore, this contribution aims at studying the acetaldehyde behavior in the presence of platinum based catalysts in hydrogen atmosphere. The Pt/SiO₂, Pt/USY catalysts and an electrocatalyst were characterized by n-butylamine, H₂ and CO₂ adsorption, ATG/DTG measurements and cyclohexane dehydrogenation reaction. It was observed that the acid–basic properties of the supports promote condensation reactions. When in contact with Pt based catalysts, acetaldehyde undergoes C–C and C=O bond scissions. The former occurs at a wide range of temperatures, whereas the latter only at low temperatures (<200 °C). The C–C bond scission (decarbonylation) produces methane and CO. The C=O bond scission generates carbon residues on the catalyst as well as oxygen species, which in turn is able to eliminate CO from the catalytic surface. The data also show that decarbonylation is not a structure-sensitive reaction.

© 2010 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Ethanol produced from cellulosic residues will generate a large supply of this alcohol in many countries in the next decades. As a consequence, ethanol will be used as a gasoline substitute or additive or even as raw material for many chemical processes all over the world. Considering this future

large availability, the production of hydrogen from ethanol for fuel cell applications has been proposed by many groups [1–3].

As it is well known, H₂ generated by steam reforming contains CO, which must be eliminated in order to avoid the poisoning of the anode electrocatalyst of the PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Two steps are necessary to

* Corresponding author.

E-mail address: lucia.appel@int.gov.br (L.G. Appel).

eliminate CO from the H₂ stream. First, the CO content is reduced to about 1% employing the water gas shift reaction. For the second step, three options can be considered: the CO preferential oxidation (PROX), the methanation reaction or the separation process using membranes. At the end, the CO concentration must be lower than 50 ppm [4].

Many different catalytic systems have been proposed for hydrogen generated by ethanol steam reforming [1–3]. Using ceria, Lima et al. [3] obtained hydrogen with very low CO concentration (less than 200 ppm), rendering the water gas shift reaction, useless. However, this hydrogen stream also contains around 1% of acetaldehyde, which can be decarbonylated generating methane and CO [3]. Therefore, new challenges emerge related to the presence of acetaldehyde in the hydrogen stream for fuel cell applications [5].

Platinum based catalysts are very relevant in the PEM cell technology, not only because they are employed in the PROX reaction [6,7], but also because this element is the most important component of the electrocatalysts. However, there is very little information related to the interaction of acetaldehyde with Pt based catalysts.

Recently [3], we have investigated the performance of supported Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂ catalysts in PROX reaction. It was verified that these catalysts are able to decompose acetaldehyde, generating CO and methane (decarbonylation reaction), increasing the amount of CO to be eliminated. On the one hand, according to McCabe et al. [8], when acetaldehyde is in contact with Pt, this aldehyde is dehydrogenated generating adsorbed acetyl (CH₃CO(a)). After that, this compound is decomposed (C–C scission) producing CO and methane. They also suggested that the dissociation of the C–O bond via ethylidyne (C₂H₃(a)) generates H₂, CO, O(a) and C(a). This mechanism was obtained employing a LEED system. On the other hand, Lee et al. [9], employing XPS, also studied the acetaldehyde decarbonylation over Pt. They observed only methane and CO as products. Therefore, they suggested that the C–O bond scission is strongly unlikely. Moreover, Rajumon et al. [10], also using XPS observed only the generation of hydrocarbons when acetaldehyde is in contact with Pt based catalyst. It is worth stressing that these contributions were carried out employing model catalysts. As it can be seen, no agreement has been reached related to the decomposition of acetaldehyde over platinum based catalyst.

Therefore, this contribution aims at further studying the acetaldehyde behavior in the presence of platinum based catalyst in hydrogen atmosphere.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

Platinum catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation technique employing SiO₂ (Norpro) and USY zeolite (FCC) as supports and H₂PtCl₆·6H₂O as Pt precursor. After impregnation, the samples were dried at 120 °C and calcined under air flow (50 mL min⁻¹) at 400 °C for 2 h. The following catalysts were obtained: Pt/SiO₂ and Pt/USY. The concentration of Pt in both samples is 1.5% (wt/wt). A

commercial electrocatalyst (Pt/C) was also considered in this study (Vulcan XC72-Basf).

2.2. Catalyst characterization

The measurements of the specific surface area and pore distribution of the samples were carried out using an ASAP 2010 Micrometrics Instrument. The samples were dried at 150 °C for 24 h, and then, submitted to *in situ* treatment under vacuum at 150 °C for 2 h. The N₂ adsorption was carried out at –196 °C.

The acidity of the catalysts was determined by chemisorption of n-butylamine at 100 °C followed by a temperature-programmed desorption analysis [11,12]. First, the sample was dried at 400 °C for 1 h under nitrogen flow. After that, the catalyst was cooled down until 100 °C and exposed to n-butylamine/nitrogen flow for 1 h (30 mL min⁻¹). The n-butylamine/nitrogen mixture was generated by a saturator at 0 °C. The sample was purged with nitrogen for 30 min at 100 °C, aiming at removing the n-butylamine physisorbed. Then, the catalyst was submitted to a temperature-programmed desorption under nitrogen flow at 100 mL min⁻¹, (20 K min⁻¹), from 30 °C to 900 °C using a TA Instruments model Q600 SDT DSC-TGA. Two desorption temperature ranges of n-butylamine were analyzed: 60–307 °C and 307–520 °C. The former was associated with the amount of the weak and medium acid sites (MWAS) and the latter with the amount of the strong acid sites (SAS). The pyridine thermodesorption experiments followed by IR spectroscopy was not employed in this study due to the low transmission spectrum intensity of the electrocatalyst.

The metallic surface areas of Pt/SiO₂ and Pt/USY were measured by pulse technique employing H₂ adsorption. First, the samples were dried at 350 °C under 20 mL min⁻¹ of He (5 °C min⁻¹) for 30 min. Afterwards, the catalysts were reduced under H₂ at 350 °C for 30 min, and then purged at the same temperature in order to remove the H₂ physisorbed on the catalyst surface. The samples were submitted to H₂ pulses (5% H₂/He) until the saturation of the Pt surface. The H/Pt ratio employed was 1. However, in the case of Pt/C catalyst this procedure could not be carried out due to the H₂ spillover phenomenon.

The metallic surface areas of Pt/SiO₂, Pt/USY and Pt/C catalysts were also evaluated employing a structure-insensitive reaction (cyclohexane dehydrogenation), [13]. This reaction was performed in a fixed-bed reactor at atmospheric pressure. The catalysts (10 mg) were reduced under hydrogen flow at 350 °C for 1 h. The reaction was carried out at 250 °C for 1 h. The reactants were fed into the reactor by bubbling H₂ through a saturator containing cyclohexane kept at 12 °C. The H₂/HC ratio obtained was 13:1. The reagent and products were analyzed by on-line gas chromatography. The rate measurements were carried out employing conversion values around 10%. The metallic surface area of Pt/C was obtained employing the Pt/C and Pt/SiO₂ cyclohexane dehydrogenation rate values and the metallic surface area of the latter obtained by pulse technique. The Pt° particle size was determined according to Mahata [14].

Carbonic gas temperature-programmed desorption (TPD) analyses were performed employing a micro reactor system

coupled to a QMS200 Balzers mass quadrupole spectrometer. The samples were pretreated at 500 °C under O₂/He flow (40 mL min⁻¹) for 1 h. The CO₂ adsorption was carried out at room temperature for 1 h. The TPD measurements were performed by heating the samples at 20 K min⁻¹ up to 500 °C, under He flow at 80 mL min⁻¹. The CO₂ fragment (*m/z* = 44) was continuously monitored. The TPD profiles were decomposed in Gaussian curves in order to quantify the weak, medium and strong basic sites. The basic sites related to a curve which shows a maximum at a temperature lower than 127 °C, are assigned as weak; the ones between 127 and 307 °C, medium; and finally, the ones above 307 °C, strong basic sites.

Thermal analyses (TG/DTG) were performed using a TA Instruments SDT Q 600, under an air flow rate at 100 mL min⁻¹ and a heating rate of 20 °C min⁻¹.

2.3. Catalytic tests

The catalytic tests were performed in a fixed-bed reactor, monitored by on-line gas chromatography, equipped with flame ionization and conductivity detectors and also a methanator. The catalyst and diluent mass (silicon carbide) were 50 and 100 mg respectively. The composition of reactant mixture was H₂: acetaldehyde: N₂ = 63.0:3.7:33.3 vol.% and the flow rate was 60 mL min⁻¹. Before each run, the catalyst was dried at 350 °C (5 °C min⁻¹) for 30 min under N₂ flow and reduced under H₂ flow (30 mL min⁻¹) at the same temperature for 30 min. All the catalytic test results were generated with same bath of catalyst. The system stayed 2.5 h at each temperature (5 °C min⁻¹). All catalysts showed the mass balance closure near 100% for conversions higher than 15%.

3. Results and discussion

The behavior of acetaldehyde in the presence Pt/SiO₂ is depicted in Fig. 1. At low temperatures, the selectivity to ethanol is the highest one. Therefore, the hydrogenation of acetaldehyde is the most relevant reaction under these conditions. As the temperature increases, the selectivities toward CO and methane increase, whereas, the selectivities toward ethanol and ether decrease. Therefore, at high temperatures the hydrogenation reaction is replaced by the decarbonylation reaction. It can be observed that the selectivity to ethylic ether and ethanol shows similar behavior at temperatures higher than 100 °C, which may be associated with the fact that ethylic ether is generated by ethoxide species and ethanol condensation [15]. The selectivities towards CO and methane are very similar when the temperature is above 200 °C (Fig. 1). Indeed, decarbonylation of acetaldehyde (C–C bond scission) generates equimolecular amounts of methane and CO [3]. However, the selectivity toward methane is higher than the selectivity to CO at temperatures lower than 200 °C. As it can be observed, the selectivity toward CO₂ increases as the temperature increases, reaching a maximum about 150 °C and then decreases (small figure in Fig. 1). At low temperatures, CO₂ and CH₄ show almost the same selectivity (<150 °C), i.e. very similar amounts of methane and CO₂ are synthesized. It can be suggested that CO₂ is obtained by the reaction of CO with O,

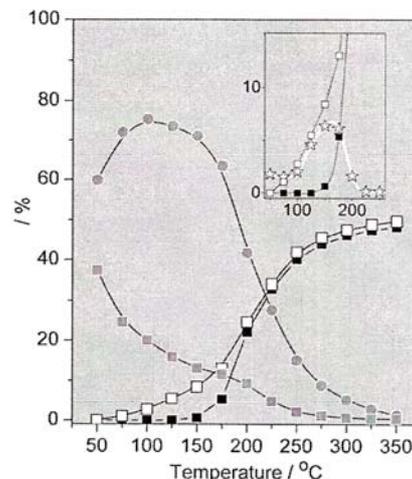


Fig. 1 – The behavior of acetaldehyde in the presence of Pt/SiO₂ catalyst. The symbols ■, ●, □, ○ and ☆ refer to selectivity toward carbon monoxide, ethylic ether, ethanol, methane and carbon dioxide, respectively. Experimental conditions: mass of the catalyst, flow rate, composition of the reactant mixture were 50 mg, 60 mL min⁻¹, H₂: acetaldehyde: N₂ = 63.0:3.7:33.3 vol.%.

which is generated by the acetaldehyde C=O bond scission [8]. Small amounts of ethane (not shown in Fig. 1) were also observed during the reaction, which are also related to the C=O bond scission. These results indicate that both the C=O and C–C bond scissions occur at low temperatures.

According to Mavrikakis and Barteau [16] aldehydes can be bonded to metallic surfaces either via both carbon and oxygen atoms of its carbonyl function (named η^2 (C,O)-conformation) or via its oxygen atom only (named η^1 (O)-conformation). Lee et al. [9] working at low temperatures suggested that the latter is associated with the C–C bond scission. Taking our results into account, it can be suggested that, at high temperatures, the η^1 conformation might also be related to the C–C scission, whereas the C–O scission might be associated with the η^2 (C,O)-conformation.

Fig. 2 depicts the selectivities towards CO₂, ethanol, ethyl acetate, ethylic ether, methane and CO under Pt/USY catalyst. The selectivity to ethylic ether and ethyl acetate is high at low temperatures. Both compounds are generated by condensation reactions. Ethoxides species and ethanol are involved in the ether synthesis whereas ethoxide species and acetaldehyde in the ester synthesis [17,18]. Therefore, it can be inferred that acetaldehyde is hydrogenated at low temperatures. At temperatures higher than 150 °C the selectivity toward ethanol increases and the selectivities to ethyl acetate and ethylic ether decrease, suggesting that the rate of desorption of ethanol is higher than the condensation rates under these conditions. It can also be verified that these condensation reactions are more relevant in the case of the Pt/USY than Pt/SiO₂. This behavior should be associated with the physical–chemical properties of these supports. Fig. 2 also depicts that the selectivities to CO₂ are smaller than the ones

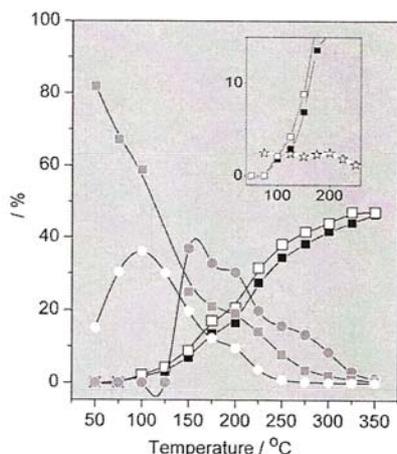


Fig. 2 – The of acetaldehyde in the presence of Pt/USY catalyst. The symbols ■, □, ●, ○ and ▲ refer to selectivity toward carbon monoxide, ethylic ether, ethanol, methane, ethyl acetate and carbon dioxide, respectively. Experimental conditions: mass of the catalyst, flow rate, composition of the reactant mixture were 50 mg, 60 mL min⁻¹, H₂: acetaldehyde: N₂ = 63.0:3.7:33.3 vol.%.

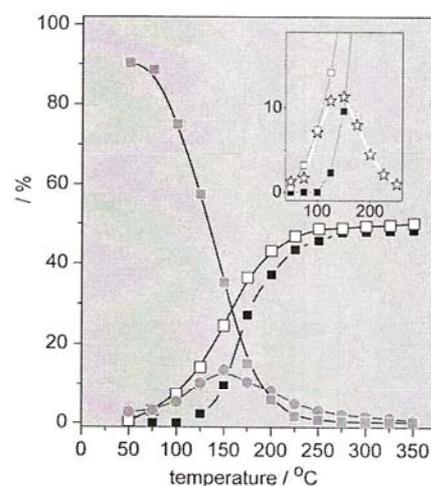


Fig. 3 – The behavior of acetaldehyde in the presence of Pt/C electrocatalyst. The symbols ■, ●, □, ○ and ▲ refer to selectivity toward ethanol, ethylic ether, carbon dioxide, methane and carbon monoxide, respectively. Experimental conditions: mass of the catalyst, flow rate, composition of the reactant mixture were 50 mg, 60 mL min⁻¹, H₂: acetaldehyde: N₂ = 63.0:3.7:33.3 vol.%.

observed for Pt/SiO₂. Therefore, it can be suggested that the C=O bond scission of acetaldehyde occurs at a higher rate over Pt/SiO₂ than Pt/USY. This result might be associated with CO₂ synthesis and condensation reactions competition. Fig. 2 also shows that at high temperatures the decarbonylation reaction is the most relevant one.

Fig. 3 depicts the selectivities towards CO₂, ethanol, ethylic ether, methane and CO under Pt/C catalyst. As it can be observed, the electrocatalyst and the Pt/SiO₂ catalyst show similar catalytic behavior. For instance, both show the generation of ethanol and ether at low temperatures. However, when comparing the selectivities to ethylic ether of Pt/C and Pt/SiO₂, the former shows higher values. In the case of ethanol, the behavior is just the opposite. The selectivities to CH₄, CO and CO₂ indicate the scission of both the C=O and C–C bonds. It can also be verified that the selectivities to CO₂ are similar to those of methane at low temperature. Therefore, also in this case, the CO₂ generation might be associated with the oxidation of CO. It is interesting to note that methane and CO₂ are observed even at very low temperature (25 °C) whereas CO is noticed only at temperatures above 100 °C. The results show that although CO is generated by acetaldehyde decarbonylation at low temperature, it seems that it is removed from the catalyst surface by the oxidation reaction. It is worth stressing that the experimental conditions employed in this work are not the same of those of the fuel cells (electrochemical reaction). However, the results obtained in this study can help better understand the interaction between acetaldehyde and the electrocatalyst during the electrochemical reaction.

Aiming at understanding the behavior of these catalysts some characterizations were carried out. Table 1 shows Pt%

(wt/wt) concentration, the acid and basic sites density and the metallic and specific surface areas.

As it can be verified, Pt/C, Pt/USY and Pt/SiO₂ generated ethylic ether. As it is well known, the ethylic ether synthesis from ethanol occurs on Brønsted acid sites and also on adjacent acid and basic Lewis sites. It is also known that the stronger the acid site, the more active the catalyst is [15]. Table

Table 1 – Platinum content (%Pt), specific surface area (S), metallic surface area (S_{met}), Pt dispersion (D_{Pt}), Pt particle size (d_{Pt}), cyclohexane dehydrogenation rate (–r_A), acid sites density (AS), density of medium and weak acid sites (MWAS), density of strong acid sites (SAS), density of basic sites (BS), density of strong basic sites (SBS), density of medium and weak basic sites (MWBS).

	Pt/SiO ₂	Pt/USY	Pt/C
%Pt (wt/wt)	1.5	1.5	20
S (m ² g _{cat} ⁻¹)	86	556	150
S _{met} (m ² g _{cat} ⁻¹)	0.91	0.90	1.80
D _{Pt} (%)	24	24	4
d _{Pt} (Å)	47	46	117
–r _A (mol _{CH₂} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	0.09	0.10	0.2
AS (mmol _{g_{cat}} ⁻¹)	0.83	2.18	1.46
MWAS (mmol _{g_{cat}} ⁻¹) ^a	0.47	1.22	0.10
SAS (mmol _{g_{cat}} ⁻¹)	0.36	0.96	1.35
BS (μmol _{g_{cat}} ⁻¹)	21.7	28.9	10.0
SBS (μmol _{g_{cat}} ⁻¹)	2.4	23.0	3.9
MWBS (μmol _{g_{cat}} ⁻¹) ^a	19.3	5.9	6.1

^a MWAS and MWBS were obtained adding the medium and the weak sites.

1 depicts that all of these catalysts show acid properties. Employing pyridine (results not shown) it was possible to observe that USY shows Brønsted acid sites whereas silica exhibits only Lewis acid sites. Analyzing Figs. 1–3 and Table 1, it can be observed that Pt/USY and Pt/C show high densities of the strong acid sites and high selectivities to ether at low temperatures, whereas Pt/SiO₂ shows the lowest strong acid site density and the lowest selectivity to ethylic ether. As the acidity of these solids is related to the acidity of the supports, it can be suggested that the ethylic ether synthesis occurs on these supports.

Gaspar et al. [17] suggested that ethyl acetate is synthesized by the reaction of acetaldehyde with ethoxide species. Acetaldehyde is adsorbed on an acid site whereas ethoxide species are generated by basic sites. It was also verified that the stronger the basic sites the more active is the catalyst [18]. The basic sites densities of the Pt based catalyst are displayed in Table 1. The Pt/USY catalyst shows the highest stronger basic site density, whereas Pt/SiO₂, the lowest. The Pt/C catalyst also shows low strong basic site density. Figs. 1–3 show that only Pt/USY synthesizes ethyl acetate. Taking the selectivity to ethyl acetate into account, it can be inferred that the catalytic behavior of Pt/USY is associated with its basic properties.

The Pt content of Pt/C catalyst is almost 13 times higher than the ones of Pt/SiO₂ or Pt/USY. However, its metallic surface is only two times higher than Pt/SiO₂ or Pt/USY (Table 1). Indeed, the dispersion of Pt on Pt/C is very low. Fig. 4 shows the acetaldehyde conversion versus the reactional temperature of these catalysts. The Pt/C catalyst is the most active system and Pt/SiO₂ the least one. The hydrogenation and the acetaldehyde decomposition reactions occur on the metallic sites. Moreover, the hydrogenation of acetaldehyde is the first step of the condensation syntheses (ethyl acetate and ethylic ether). Therefore, the catalyst that exhibits the highest

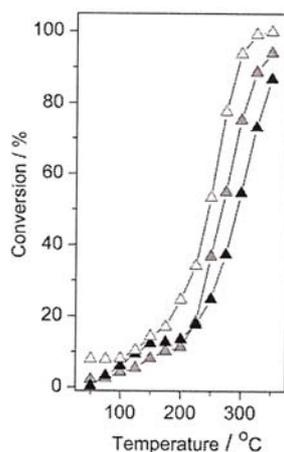


Fig. 4 – Conversion versus temperature. The symbols \triangle , \square , and \circ refer to Pt/C, Pt/USY and Pt/SiO₂, respectively. Experimental conditions: mass of the catalyst, flow rate, composition of the reactant mixture were 50 mg, 60 mL min⁻¹, H₂: acetaldehyde: N₂ = 63.0:3.7:33.3 vol.%.

metallic surface area also shows the highest activity. Metallic sites seem to be very relevant for this reaction system. The Pt/USY and Pt/SiO₂ catalysts show the same metallic area. However, the former displays higher conversions at high temperatures. Taking Pt/USY huge surface area into account it can be suggested that USY might contribute to the decarbonylation reaction. Aiming to verify this suggestion, USY and SiO₂ were employed as catalysts, at the same experimental conditions used for the Pt based catalysts. It was observed that the former generates methane and CO at high temperature (10% conversion at 300 °C), whereas SiO₂ does not react. Therefore, USY may contribute for the decarbonylation reaction. At low temperatures, Pt/USY and Pt/SiO₂ show similar conversions, suggesting that the condensation reactions might be faster than the acetaldehyde hydrogenation. At temperatures higher than 200 °C, the conversion of Pt/C is almost twice the one of Pt/SiO₂. This result is in line with the metallic surface area values of these catalysts (Table 1). Taking this result into account and considering that the Pt⁰ particle size of Pt/C is much larger than the one of Pt/SiO₂ (Table 1), it can be suggested that decarbonylation is not a structure-sensitive reaction.

During the catalytic tests of Pt/USY, it was observed that the acetaldehyde conversion decreases somewhat with time on stream, whereas Pt/C and Pt/SiO₂ show a more stable behavior. Aiming at describing this phenomenon Pt/SiO₂ and Pt/USY catalysts were analyzed employing TG/DTG technique. The Pt/C catalyst is not stable at TG/DTG experiments. Thus, it was not analyzed. Fig. 5 shows the TG and DTG profiles of the spent catalysts for both Pt/USY and Pt/SiO₂. It can be observed that the Pt/USY sample shows two peaks, one at low temperature and a broader one around 520 °C. The Pt/SiO₂ catalyst also depicts two peaks, one at 77 °C and another at 463 °C. The mass loss of Pt/USY is much higher than the one observed for Pt/SiO₂, which is in line with the influence of the deactivation phenomenon in the catalytic performance of these samples. The first peak, observed at low temperature for both catalysts can be assigned to water loss. According to the

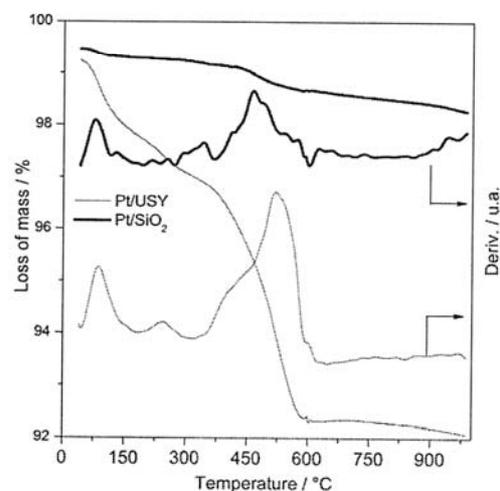


Fig. 5 – ATG and DTG profiles of Pt/SiO₂ and Pt/USY.

mechanism proposed by McCabe et al. [8], carbonaceous residue might be associated with the C=O bond scission. As observed above this scission occurs for both catalytic systems. Therefore, the surface of these catalysts might be partially covered by carbon residues. However, Pt/USY shows much more carbon deposition on its surface than Pt/SiO₂ (Fig. 5) and a higher deactivation rate. The C=O bond scission rate of Pt/USY seems to be less relevant than the one of Pt/SiO₂ (Figs. 2 and 3) as well. All in all, and taking the acid–basic properties of Pt/USY into account, it might be suggested that the carbon residues observed on the surface of Pt/USY can be also associated with the polymerization reactions of acetaldehyde on this catalyst. The carbon residues on Pt/USY catalyst were confirmed employing SEM-EDS analyses.

4. Conclusion

This study describes the behavior of acetaldehyde employing three different Pt based catalysts. It was observed that the acid–basic properties of the supports promote the condensation reactions. When in contact with Pt based catalysts, acetaldehyde undergoes C–C and C=O bond scissions. The former occurs at a wide range of temperatures, whereas the latter only at low temperatures (<200 °C). The C–C bond scission produces methane and CO. Moreover, the C=O bond scission generates carbon residues on the catalyst as well as O, which in turn is able to eliminate CO from the catalytic surface. The data also show that decarbonylation is not a structure-sensitive reaction. The results obtained in this study can help better understand the interaction between acetaldehyde and the electrocatalyst during the electrochemical reaction.

Acknowledgements

The authors acknowledge Dr Estevam V. Spinacé and Dr Marcelo Linardi (IPEN-CNEN/SPIPEM) for the supply of the electrocatalyst sample.

REFERENCES

- Jacobs G, Keogh RA, Davis BH. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen. *J Catal* 2007;245:326–37.
- Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J Catal* 2004;225:439–52.
- de Lima SM, Colman RC, Jacobs G, Davis BH, Souza KR, Lima AFF, et al. Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. *Catal Today* 2009;146:110–23.
- Bernay C, Marchand M, Cassir M. Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications. *J of Power Sources* 2002;108:139–52.
- Colman RC, Torres LA, de Lima AFF, Appel LG. Removing CO and acetaldehyde from hydrogen streams generated by ethanol reforming. *Int J of Hydrogen Energy* 2009;34:9832–7.
- Ayastuy JL, Gil-Rodríguez A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Effect of process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction. *Int J of Hydrogen Energy* 2006;31:2231–42.
- Souza MVM, Ribeiro NFP, Schmal M. Influence of the support in selective CO oxidation on Pt catalysts for fuel cell applications. *Int J of Hydrogen Energy* 2007;32:425–9.
- McCabe RW, DiMaggio CL, Madix RJ. Adsorption and reactions of acetaldehyde on platinum (S)-(6(111)). *J Phys Chem* 1985;89:854–61.
- Lee AF, Gawthrope DE, Hart NJ, Wilson K. A fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt(1 1 1). *Surf Sci* 2004;548:200–8.
- Rajumon MK, Roberts MW, Wanga F, Wells PB. Chemisorption of ethanol at Pt(111) and Pt(111)-O surfaces. *J Chem Soc Faraday Trans* 1998;94:3699–703.
- Pedrosa AMG, Souza MJB, Silva AOS, Melo DMA, Araujo AS. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite. *Catal Comm* 2006;7:791–6.
- Melo DMA, Ruiz JAC, Sobrinho EV, Melo MAF, Martinelli AE, Zinner LB. Determination of relative acid strength of La/paligorskite by n-butylamine. *J Solid State Chem* 2003;171:217–20.
- Mattos LV, Noronha FB. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. *J Catal* 2005;233:453–63.
- Mahata N, Vishwanathan V. Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalyst. *J Catal* 2000;196:262–70.
- Ramos FS, Duarte AM, de Farias LEP, Monteiro Borges JL, Fraga MA, Sousa-Aguiar EF, et al. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catal Today* 2005;101:39–44.
- Mavrikakis M, Barteau MA. Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. *J Mol Catal A Chem* 1998;131:135–47.
- Gaspar AB, Barbosa FG, Letichevsky S, Appel LG. The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. *Appl Catal A Gen* 2010;380:113–7.
- Zonetti PC, Celnik J, Letichevsky S, Gaspar AB, Appel LG. Chemicals from ethanol – the dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis. submitted for publication.

