

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O hidrogênio

Nos últimos anos fontes alternativas de energia vêm sendo estudadas para substituir as fontes fósseis que são limitadas e não-renováveis. E o hidrogênio é uma dessas fontes alternativas para geração de energia por ter grande capacidade de armazenar energia.

O hidrogênio é o elemento mais simples e comum no universo. A quantidade de energia por unidade de massa é maior que em qualquer outro combustível, 52.000 BTU/lb (ou 120,7 kJ/g). Além disso, no estado líquido este combustível de baixo peso molecular ocupa um espaço equivalente a (1/700) do que ocuparia no estado gasoso. Esta é uma das razões pelas quais o H₂ é utilizado como combustível para propulsão de foguetes e cápsulas espaciais, que requerem combustíveis de baixo peso, compactos e com grande capacidade de armazenamento de energia, (HTTP 1).

Nas condições normais e no estado natural, o hidrogênio é um gás incolor, inodor e insípido. A estrutura molecular (H₂) é formada por dois átomos ligados pelo compartilhamento de elétrons, ligação covalente, sendo cada átomo composto por um próton e um elétron. Normalmente, ele existe combinado com outros elementos, como o oxigênio na água, o carbono no metano, e na maioria dos compostos orgânicos. É quimicamente muito ativo, portanto, raramente permanece sozinho como um único elemento, (HTTP 1).

2.2. Produção, distribuição e armazenamento de hidrogênio

Hidrogênio pode ser produzido a partir do gás natural, petróleo, hidrocarbonetos, biomassa e lixo urbano usando várias técnicas, por exemplo separação de água¹. Assim, a diversidade contribui significativamente para o fornecimento seguro do combustível.

¹ “Splitting water”

O hidrogênio é produzido em grande quantidade pela reforma a vapor de hidrocarbonetos, geralmente metano. Este processo, também, gera CO₂ como sub-produto, mas em quantidades menores que a queima do metano.

As emissões de CO₂ são consideradas como a principal causa da mudança climática global, que pode ser controlada em larga escala com facilidade através do sequestro do CO₂, que envolve a captura e a estocagem de enormes quantidades de CO₂ subterrâneo (em gás natural, petróleo e formações geológicas). No entanto, o sequestro de CO₂ ainda não foi tecnicamente nem comercialmente provado. Outra rota promissora é a pirólise em altas temperaturas (decomposição na ausência de oxigênio) dos hidrocarbonetos, biomassa e lixo urbano (sólido) em hidrogênio e coque. Atualmente, o custo desse processo é maior que o da reforma a vapor do gás natural, (HTTP 2).

Hidrogênio pode também ser produzido pelo processo chamado de separação de água através de várias técnicas como a eletrólise, foto-eletrólise, decomposição em altas temperaturas e separação da água por processos foto-biológicos. A produção comercial de hidrogênio pela eletrólise da água alcança uma eficiência de 70 - 75%. No entanto, o custo da produção de hidrogênio por esta rota é muitas vezes maior que a produção através dos combustíveis fósseis. Fontes de energia renováveis (eólica, mares, biomassa) poderiam fornecer fontes de hidrogênio locais, mas certamente não se conheceria os volumes mássicos de hidrogênio necessários para estas novas fontes de energia. O uso da energia nuclear (ambas fissão e fusão) necessária para um futuro fornecimento de hidrogênio é também levado em consideração. O departamento de energia americano publicou em 2004 que a energia solar é provavelmente a única fonte capaz de produzir uma quantidade de energia necessária para sustentar a economia do hidrogênio, (HTTP 2).

As opções atuais para transporte e distribuição de hidrogênio incluem gás comprimido em tubos cilíndricos (200 bar), tanques de hidrogênio líquido e em poucos exemplos, linhas locais de distribuição de hidrogênio. Todas estas opções têm uma contribuição significativa no custo do hidrogênio para o usuário final, mas em alguns casos, a produção de hidrogênio local descentralizada usando a reforma do metano ou eletrólise da água se tornará economicamente mais viável, (Edwards *et al.* (2008)).

2.3. Células a combustível (PEMFC²)

Apesar do avanço tecnológico dos últimos tempos, as células a combustível (CC's) são conhecidas há mais de 150 anos. Elas foram muito pesquisadas durante a segunda guerra mundial. A primeira CC foi construída em 1801 por Humphrey Davy, que realizou estudos em eletroquímica usando carbono e ácido nítrico. No entanto, o cientista Willian Grove (1811 – 1896) é quem foi considerado o precursor da célula combustível porque foi o primeiro pesquisador que combinou os gases para produzir eletricidade e água, conhecida por “bateria a gás”. Ele construiu uma fonte de energia usando vinte e seis células em série, com a qual foi possível notar e explicar a dificuldade de produzir altas densidades de corrente elétrica em uma pilha a combustível que utiliza gases como reagentes. E o problema enfrentado naquela época persiste até hoje, uma vez que a dificuldade de obter um dispositivo capaz de oferecer uma superfície notável de ação catalítica entre líquido, gás e a platina ainda é motivo de muita pesquisa, (Hoffmann (2009)).

A célula a combustível, cujo nome seria célula combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC), é um dispositivo eletroquímico que combina um combustível (como hidrogênio, metanol ou etanol) e oxigênio e, com a ajuda da eletrocatalise, produz eletricidade, calor e água. Podem ser vistas como baterias (pilhas) químicas, isto é, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, figura 1. Entretanto, uma característica fundamental as difere das baterias comuns, os reagentes (energia química) não estão estocados em seu interior. Esta vantagem lhe confere um funcionamento contínuo, (Linardi *et al.* (2000)).

² Proton Exchange Membran Fuel Cell.

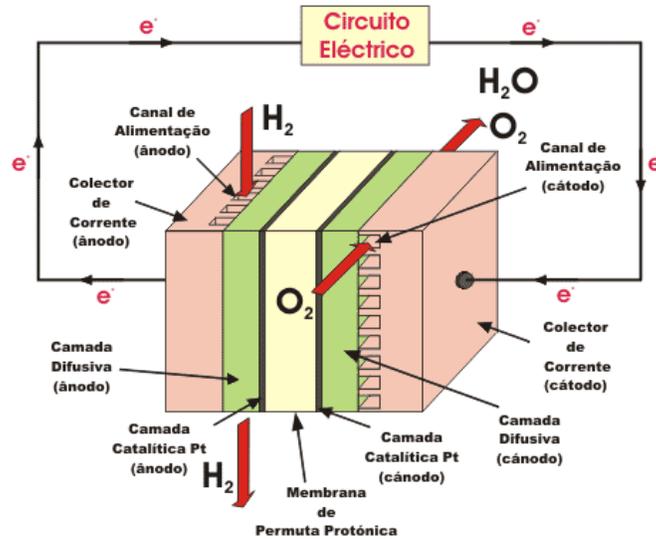


Figura1 – Esquema global de uma célula a combustível (HTTP3)

Ao ser utilizado gás hidrogênio puro como fonte de energia numa célula a combustível e o oxigênio como oxidante puro ou advindo do ar atmosférico, a reação química resultante da operação gera além de eletricidade, calor e vapor de água pura. Esta conversão ocorre por meio de duas reações químicas parciais em dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito apropriado de acordo com o tipo de célula, figura 2. O material do eletrodo também influi na reação, é nele que temos o chamado eletrocatalisador³. Seu efeito é fundamental sobre a cinética da reação e difere de acordo com o tipo de célula.

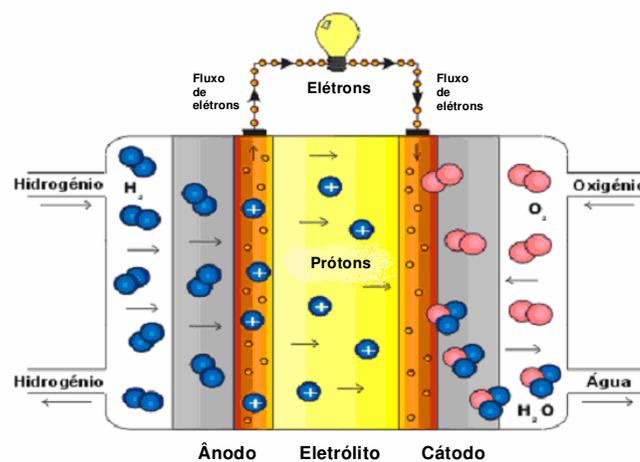


Figura 2 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.(HTTP3)

³ A função do eletrocatalisador é acelerar a reação química na eletrólise.

O hidrogênio, usado como combustível, é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa (ânodo), liberando elétrons, segundo a reação:



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



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:



Eletrodos de difusão gasosa são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico), de modo que os gases não se misturem. O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido, ou um sólido (óxido de zircônio). Devido à sua alta reatividade, o hidrogênio é, hoje em dia, a escolha mais apropriada para o combustível. Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação.

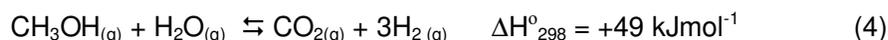
2.4. Produção do hidrogênio a partir do metanol

O uso do H_2 em células a combustíveis móveis está impedido por problemas de estocagem, segurança e re-abastecimento. Estes problemas têm levado à busca por sistemas alternativos de estocagem de hidrogênio ou combustíveis alternativos nos quais o hidrogênio possa ser produzido no local. Do ponto de vista global, o metanol é uma interessante alternativa já que ele é considerado o terceiro produto químico depois do etileno e a amônia com uma elevada capacidade de produção (25 milhões de toneladas) muito superior que a atual demanda, (Kumar *et al.* (1993)).

A reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma a vapor oxidativa são os processos mais importantes para produzir hidrogênio a partir do metanol. Os

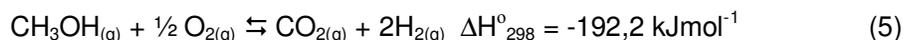
dois últimos têm o mérito de serem processos com tempos de partida rápidos por causa da natureza exotérmica da reação de oxidação, no entanto, são processos de baixa eficiência, como exemplo se tem o baixo rendimento em hidrogênio e uma alta taxa de reações secundárias e sub-produtos. Por outro lado, a reforma a vapor fornece uma alta concentração de hidrogênio de aproximadamente 70 – 80 % em base seca, comparada com a dos outros processos (40 – 50 %). As reações para produção do hidrogênio são as seguintes:

Reforma a Vapor do Metanol (RVM):



Processo endotérmico e lento que requer longos períodos de residência (partida lenta). Este processo precisa de trocador de calor externo, (Agrell *et al.* (2003)).

Oxidação parcial do metanol:



Processo altamente exotérmico, que pode ser usado em sistemas de reforma rápido e muito dinâmicos. A formação de zonas quentes é uma das principais desvantagens do processo e pode resultar na sinterização e perda de atividade catalítica, (Lindström *et al.* (2002) e Pettersson *et al.* (2001)).

Reforma combinada do metanol (reforma a vapor oxidativa do metanol)

A reforma combinada do metanol é uma combinação da reação de RVM com a reação de OPM.



O coeficiente “a” é escolhido, de acordo com as condições autotérmicas desejadas. Se “a” for aproximadamente 0,2 a reação é convertida rapidamente com a razão molar de H₂/CH₃OH próxima de 2,8, (Constantino *et al.* (2006)).

Em todos os processos citados ocorre a reação secundária de transferência água-gás (*Shift*):



A reação de *Shift* é exotérmica, CO não é completamente oxidado em altas temperaturas e isto causa um problema de envenenamento no eletrodo de Pt nas células a combustíveis se a quantidade CO for superior a 20 ppm.

A reforma a vapor do metanol é uma tecnologia promissora para abastecimento energético de aparelhos eletrônicos portáteis, para descentralizar as unidades de re-abastecimento de combustíveis para automóveis baseado em H₂ ou então sistemas de geração *in situ* para máquinas de combustão interna. O rendimento do produto gasoso de maior interesse é o H₂, (Valdés *et al.* (2006) e Lindström *et al.* (2002)). Segundo Rozovskii *et al.* (2003), esses produtos são adsorvidos fortemente sobre os sítios ativos do catalisador, e são irreversíveis pelo ponto de vista cinético, uma vez que o tempo característico de dessorção desses produtos são muito maiores que dos catalisadores. Desse modo, quase todos os sítios ativos são preenchidos pela espécie fortemente adsorvida à medida que a reação avança. Por esta razão, a troca entre a superfície e a fase gasosa em cada processo ocorre através de reações de adsorção-substituição, envolvendo a formação de um intermediário sobre um sítio ativo.

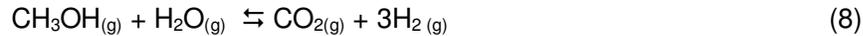
A produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metanol contém uma quantidade de CO significativa (>100 ppm), formado como sub-produto durante a reação. No entanto, para aplicações em células combustíveis, até mesmo traços de gases de CO (20 ppm) no reformador causam a deterioração do eletrodo de Pt piorando o desempenho da célula. A RVM pode levar à formação de produtos tóxicos e indesejáveis que limitam a produção de H₂, tais como ácido fórmico (HCOOH), formaldeído (CH₂O) e éter dimetílico (CH₃OCH₃), (Mahzoul *et al.* (2006)).

2.5. Termodinâmica envolvida na reforma a vapor do metanol

O equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do metanol usando a minimização da energia livre de Gibb's foi estudado por Faungnawakij *et al.* em 2006, para a produção do hidrogênio em função, principalmente, da razão H₂O/MeOH, temperatura e pressão. As principais espécies químicas consideradas foram: metanol, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Outras espécies químicas também foram consideradas como: C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, C₂H₅OH, C₃H₇OH, i-C₄H₉OH, n-C₄H₉OH e DME. As principais

reações que foram consideradas no processo de reforma a vapor do metanol são:

Reforma a Vapor do Metanol (RVM):



Reação de transferência água-gás (Shift):



Decomposição do metanol:



A conversão completa do metanol aconteceu quando a temperatura e a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ foram maiores que $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 1, respectivamente. Com uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ de 2 e uma temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$, uma conversão quase completa também pode ser atingida. Razões $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ menores que 1 reduzem a conversão bruscamente quando a temperatura está abaixo de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Quando a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ é igual a zero, a única reação que ocorre é a decomposição do metanol com elevada conversão. Já para razões menores que 1, a conversão completa do metanol acontece devido aos dois processos, a reforma a vapor e a decomposição do metanol, figura 3.

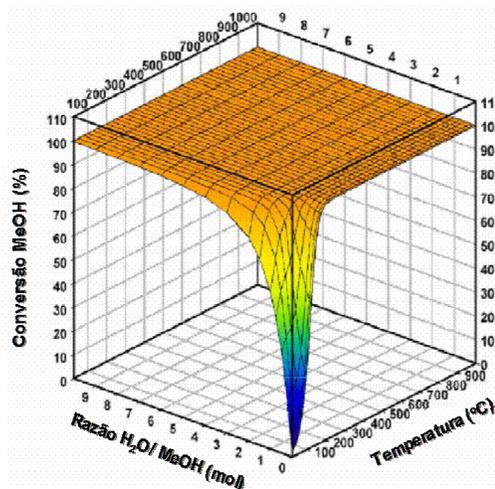


Figura 3 – Conversão do MeOH no equilíbrio em função da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ e da temperatura, (Faungnawakij *et al.* (2006)).

Concentrações de hidrogênio acima de 70% podem ser atingidas com razões $H_2O/MeOH$ de 1 e temperaturas de 150 °C (conversão de 98,8 %). Devido a termodinâmica, a concentração máxima é de 75 %, sendo nesta condição só possível a reforma a vapor. Quando se tem uma conversão completa a uma dada razão $H_2O/MeOH$, a concentração de hidrogênio diminui com o aumento da temperatura de reforma. A concentração de CO diminui com o aumento da concentração de hidrogênio. Isto é atribuído à reação reversa de “shift”. Esta reação é termodinamicamente favorável com o aumento da temperatura. A concentração de H_2 diminui com o aumento da razão $H_2O/MeOH$, figura 4A.

O monóxido de carbono tem sido considerado como uma espécie venenosa para os eletrodos de Pt em temperaturas baixas nas células a combustíveis. Além disso, o CO pode ser uma fonte de formação de coque sobre os catalisadores usados na reforma a vapor. Razões $H_2O/MeOH$ menores que 1,5 levam a uma alta concentração de CO, especialmente em altas temperaturas devido a decomposição do DME e a reação de *Shift*. A uma dada razão $H_2O/MeOH$, o aumento da temperatura resulta num aumento em CO, figura 4B.

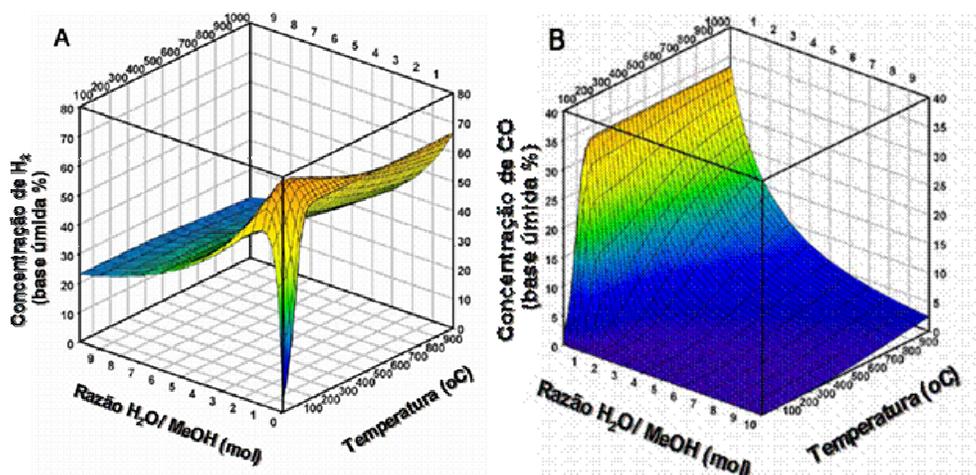


Figura 4 – Concentração de hidrogênio e do CO no equilíbrio em função da razão $H_2O/MeOH$ e da temperatura (Faungnawakij *et al.* (2006)).

A pressão total afeta o equilíbrio do metanol por causa das diferentes quantidades molares entre reagentes e produtos. A influência da pressão foi analisada para uma razão fixa $H_2O/MeOH$ de 2 e com uma variação de temperatura de 25 a 1000 °C. A temperaturas maiores que 150 °C a variação da pressão de 0,5 a 3,0 atm não tem efeito sobre a conversão de MeOH, uma vez que a conversão já atingiu 100 %. No entanto, para temperaturas menores que

150°C, a conversão só é mantida com o aumento da pressão. O efeito mais forte da pressão foi encontrado em temperaturas baixas, onde houve um deslocamento do equilíbrio para os reagentes, figura 5.

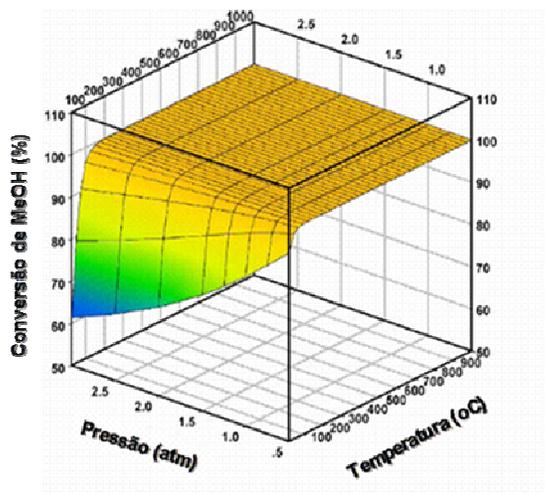


Figura 5 – Conversão do MeOH no equilíbrio em função da pressão e temperatura (Faungnawakij *et al.* (2006)).

A mesma tendência anterior foi observada para o rendimento em hidrogênio, a uma dada pressão o aumento da temperatura provocou uma queda no rendimento de H_2 , para temperaturas, maiores que 150 °C, figura 6.

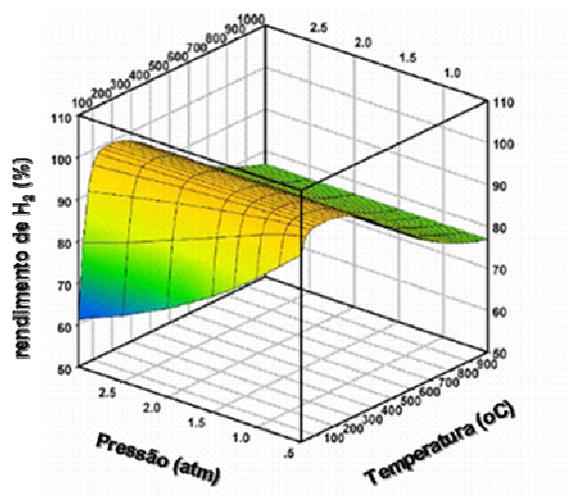


Figura 6 – Rendimento no equilíbrio de H_2 a partir da RVM em função da pressão e temperatura (Faungnawakij *et al.*(2006)).

A influência da pressão sobre a concentração de CO em base seca, figura 7, mostra que a variação da pressão de 0,5 até 3,0 atm não afeta a

concentração de CO, desde que a concentração molar das espécies existentes não seja alterada pela reação de *shift*. A concentração de CO aumenta com a variação da temperatura de reação de 150 a 250°C, alcançando simultaneamente o máximo rendimento de H₂ e a menor concentração de CO, abaixo de 1 % em base seca.

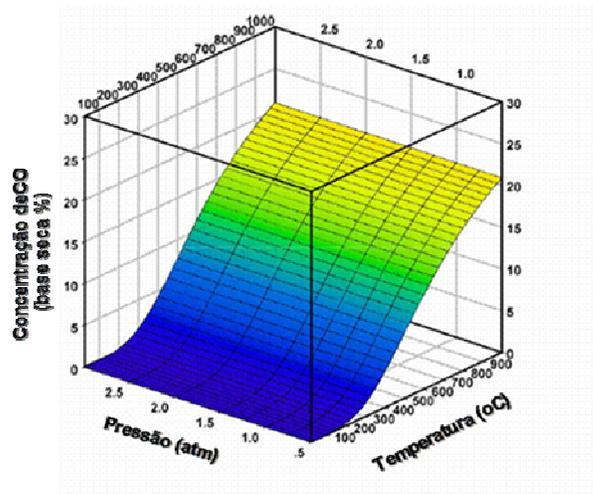


Figura 7 – Concentração no equilíbrio de CO em base seca a partir da RVM em função da pressão e temperatura (Faungnawakij *et al.* (2006)).

Sobre a base dos cálculos os seguintes produtos são possíveis de se formar acima de 150°C: etano, propano, i-butano ou n-butano, e DME, respectivamente. Na prática, metano pode ser produzido a partir de alcanos superiores, os quais são exclusivamente formados sobre metais como por exemplo, Pt, Pd, Ru e Rh. No entanto, a formação destas espécies, incluindo o metano, não ocorre sobre catalisadores baseados em Cu.

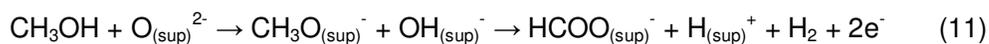
2.6. Mecanismo de reação para a reforma a vapor do metanol

Para elucidar os mecanismos da produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metanol, têm sido feitos trabalhos de infravermelho com adsorção de metanol e vapor de água. Baseado nestes estudos de infravermelho, a reforma a vapor do metanol pode acontecer através dos mecanismos associativo ou dissociativo (também chamado de redox).

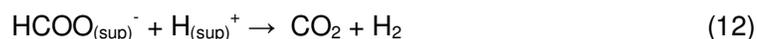
Choi *et al.* (2005) acreditam que a RVM pode ocorrer através de um mecanismo reacional de decomposição do metanol, produzindo CO, e a reação de *shift*, convertendo o CO em CO₂. Outros autores, no entanto, fornecem evidências que o CO₂ pode ser o produto inicial sob as condições de reforma a vapor e que o CO é provavelmente produzido a partir do CO₂ pela reação

reversa de *shift*, (Turco *et al.* (2004) e (2005)). Segundo Peppely *et al.* (1999) a etapa limitante para decomposição do metanol (produzindo CO e H₂) e a reforma a vapor do metanol (produzindo CO₂ e H₂) é a mesma, ou seja, desidrogenação dos grupos metoxi adsorvidos. No entanto, a origem da etapa limitante para a produção de CO₂ nas condições da reforma a vapor do metanol ainda não é conhecida. Além disso, os íons cobre oxidados, acreditam-se que sejam sítios ativos importantes, mas o papel do óxido de zinco ainda não foi definido.

Segundo Vargas *et al.* (2007), a interação do metanol com um catalisador reduzido baseado em cobre é diferente na presença de vapor de água. A água tem uma capacidade de oxidar os centros ativos do cobre, produzindo íons cobre e gás hidrogênio. A adsorção dissociativa do metanol deveria, em grande parte, acontecer sobre sítios de cobre oxidados e dispersos sobre superfícies parcialmente oxidadas. Grupos metoxi sobre estas superfícies se transformariam primeiro em formiatos. Vale a pena notar que a formação dos formiatos é uma reação de oxidação e, conseqüentemente, implica numa redução dos sítios superficiais previamente oxidados como é mostrado a seguir:



A sucessiva decomposição dos formiatos acontece produzindo CO₂ a temperaturas relativamente baixas, e em temperaturas maiores, a formação de CO é favorecida. A decomposição dos formiatos para formar CO₂ não implica nenhuma mudança no estado de oxidação do catalisador:



A soma das reações (11) e (12) é uma semirreação de oxidação. Água é, de fato, um reagente oxidante necessário para converter o metanol em CO₂ e hidrogênio na reforma a vapor, através da reação (13), gerando O_(sup)²⁻ na superfície que vai reagir com o metanol (reação 11):



A reação de reforma a vapor do metanol acontece através de espécies metoxi e formiato, e é representado pela soma das reações (11) + (12) + (13). As conclusões obtidas pelo autor são que a reforma a vapor do metanol é uma reação redox com metanol atuando como um redutor para o catalisador e a água

como um oxidante para o catalisador reduzido. As espécies formiato também decompõem para produzir CO através da seguinte reação:



A questão que surge é se o produto gasoso inicial na reforma a vapor do metanol é o CO (através da reação 14), o qual é mais tarde convertido em CO₂ através da reação de *shift* ou se o CO₂ é formado diretamente pela decomposição de formiatos (através da reação (12)). A produção de CO na reforma a vapor do metanol é muito menor e a do CO₂ é muito maior, que a prevista no equilíbrio. Isto implica que o produto inicial gasoso na RVM é o CO₂, e o CO é possivelmente produzido pela reação reversa de *shift*.



Por outro lado, não se pode excluir o fato do CO ser formado em grandes quantidades através da reação (14), mas ele permanece adsorvido na superfície. Vargas *et al.* (2007) mostraram que o CO é adsorvido fortemente e depois é facilmente convertido em CO₂ sobre os centros de cobre oxidados. Para os autores este seria o mais provável mecanismo. No mesmo trabalho os autores acreditam que as espécies carbonatos não têm um papel importante na reação de RVM. De fato, imediatamente depois do CO₂ ser formado pela decomposição direta dos formiatos ou pela oxidação do CO, ele pode deixar rapidamente a superfície a baixa temperatura, ou adsorver reversivelmente na forma de carbonatos. Um esquema do mecanismo para a reação de RVM, proposto pelos autores, o qual está baseado na somatória das reações (11) + (12) + (13), com a formação de intermediários do CO que é convertido a CO₂ sobre os centros de cobre oxidados é mostrado a seguir, na figura 8:

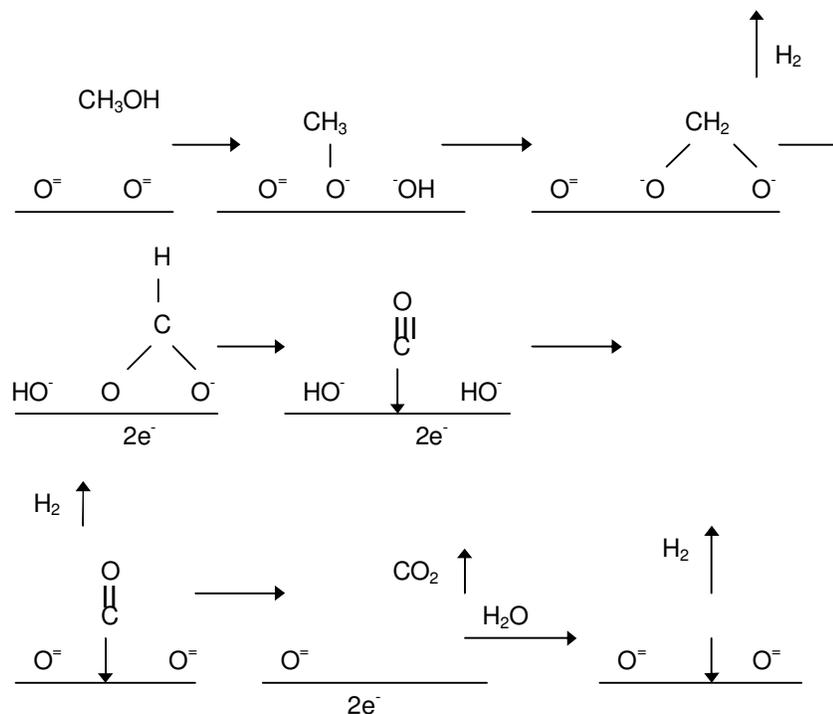
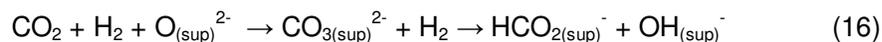


Figura 8 – Esquema proposto para o mecanismo de RVM para catalisadores baseados em Cu, (Vargas *et al.* (2007)).

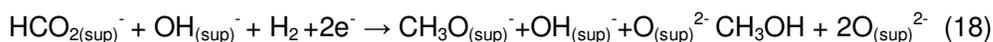
Provavelmente, tanto o mecanismo associativo como o mecanismo redox através de espécies formiato são ativos para a reação de *shift* no equilíbrio. De fato as espécies formiato são na realidade formadas a partir do CO sobre uma superfície hidratada e a partir do $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, baseado em estudos de infravermelho:



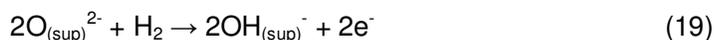
Por outro lado, o efeito do vapor de água oxidando a superfície é bastante evidente, acarretando uma alta velocidade de oxidação do CO. O mecanismo associativo parece ser o predominante a baixas temperaturas, onde a reação de *shift* é favorecida e o mecanismo redox é o mais provável a alta temperatura onde a reação reversa de *shift* é a menos favorável. Para ativar o CO_2 , a forte adsorção na forma de carbonatos se faz necessária, assim como, a conversão para formiato também é necessária.

Fujita *et al.* (1992a), por outro lado, acreditam que o mecanismo redox favoreça a reação reversa de *shift* sobre os catalisadores baseados em Cu/ZnO. Além disso, Callaghan *et al.* (2003) acreditam que o mecanismo associativo é predominante a baixa temperatura, mas que o mecanismo redox seria predominante a alta temperatura. Vargas *et al.* (2007), no entanto, acreditam que o verdadeiro catalisador para esta redução seja o cobre não metálico, sustentado no fato dos íons cobre oxidados terem uma boa dispersão, e um papel relevante de mudar a estabilidade e a natureza das espécies adsorvidas.

No trabalho de Vargas *et al.* (2007) os mecanismos de formação na síntese de metanol não foram estudados, mas os dados obtidos por infravermelho para RVM não discordam dos obtidos na síntese de metanol. Grupos metoxi são formados tanto na reação do $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ como na adsorção do CO sobre um catalisador reduzido onde o H_2 adsorvido estaria presente quando a reação fosse conduzida a temperatura de 250 °C. Espécies formiato são, provavelmente, intermediários em ambos os casos. Espécies formiato são mais tarde hidrogenadas a grupos metoxi e depois a metanol:



É importante observar que a síntese do metanol a partir do CO e H_2 , se acontecer através de íons formiato, implica na redução do catalisador pelo hidrogênio:



para produzir a sequência de reações (17) + (18) + (19). Na prática, o catalisador também sofre ciclos redox.

A decomposição do metanol a CO e H_2 é somente, o processo reverso da síntese do metanol a partir do CO, e provavelmente, acontece através da sequência de reações (11) e (12). A reação de metanol, segundo Vargas, acontece sobre um catalisador altamente reduzido, devido à ausência de qualquer espécie oxidante entre os reagentes e produtos, onde o cobre metálico é de fato o catalisador. Por isto as espécies formiato se convertem em CO através da reação (14). A formação de pequenas quantidades de CO na RVM, pode ser relacionada a elevados graus de redução do catalisador a altas temperaturas, que favorecem a etapa (14) ou limitam a oxidação do CO a CO_2 .

2.7. Catalisadores empregados na reforma a vapor do metanol

Muitos catalisadores têm sido desenvolvidos para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do metanol. A maioria dos catalisadores são baseados em Cu e Zn suportados em alumina, mantendo o Cu metálico bem dispersado sobre os óxidos de Zn e/ou Al.

O papel do Zn em catalisadores contendo Cu e Al_2O_3 é reduzir a sinterização e melhorar a dispersão do Cu. Já a alumina é adicionada para melhorar o desempenho e a estabilidade dos catalisadores.

Segundo Pettersson *et al.* (2001), existem uma correlação direta entre a atividade catalítica e a área de cobre metálica nos catalisadores baseados em Cu/Zn, Cu/Cr e Cu/Zr. A área de cobre mostra-se menor quando grandes cristais de Cu são formados e isso causa a diminuição da atividade catalítica.

Inúmeros materiais estão sendo desenvolvidos para substituir catalisadores de Cu/Zn/Al. Metais preciosos como Pd, Pt e Rh suportados em óxidos têm recebido grandes atenções. Estes materiais são muito ativos, no entanto, ao contrário dos catalisadores baseados em Cu, apresentam baixa seletividade em CO_2 , formando inicialmente CO e H_2 durante a RVM, (Mahzoul *et al.* (2006)).

O uso dos catalisadores baseados em Cu/ CeO_2 tem crescido nos últimos anos. O CeO_2 tem uma estrutura tipo cúbica e diferentes cátions como: Si^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Y^{3+} , La^{3+} , Sc^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cu^{2+} podem ser introduzidos na rede do CeO_2 melhorando suas propriedades físicas. Os materiais baseados em CeO_2 são interessantes na catálise como promotores e suportes devido à alta mobilidade do oxigênio, interação forte metal-suporte e capacidade de aceitar mudanças na rede, (Liu *et al.* (2001)).

2.8. Influência do método de preparação

Já foi visto que o método de preparação afeta diretamente a estrutura e, portanto, as propriedades catalíticas de um catalisador. Diversos métodos de preparação têm sido estudados para sintetizar catalisadores com altos desempenhos tanto na conversão quanto na seletividade. Na literatura têm sido encontrados muitos métodos, entre os mais estudados encontram-se: coprecipitação, impregnação, precipitação homogênea (método da ureia), decomposição por citrato, microemulsão, etc. Este último tem sido pouco estudado na preparação de catalisadores para a reforma a vapor do metanol.

As condições de precipitação têm uma enorme influência nas características dos catalisadores. Todos os parâmetros de processos como os aditivos, tempo de envelhecimento, pH, agente precipitante, solvente, temperatura, etc afetam a qualidade do produto final, (Raudaskoski *et al.* (2007)).

Em 2006, Pant *et al.* estudaram a reforma a vapor do metanol usando catalisadores baseados em Cu(Zn)(Zr)(Al₂O₃) preparados por coprecipitação e impregnação ao ponto úmido. No método de coprecipitação duas soluções foram misturadas simultaneamente. Uma de nitrato dos metais e outra de carbonato de sódio.

Na impregnação ao ponto úmido, soluções em excesso de nitrato de cobre, zinco e oxinitrato de zircônio foram dissolvidas em água destilada suficiente para formar os catalisadores Cu(Zn)(Al₂O₃) e Cu(Zn)(Zr)(Al₂O₃) suportados em alumina.

O estudo de Pant *et al.* mostrou que os sistemas preparados por coprecipitação tiveram maiores conversões na faixa de temperatura de 200 a 260 °C, quando comparados com os preparados por impregnação. Somado a isso, os sistemas baseados em Zr e preparados por ambos os métodos foram um pouco melhores que os baseados em Cu, Zn e Al somente.

A maior taxa de produção de H₂ foi encontrada no sistema preparado por coprecipitação baseado em Cu, Zn, Zr e Al que foi de 261 mmol s⁻¹ Kg⁻¹ a 260 °C, enquanto que a menor taxa de produção de H₂, 48 mmol s⁻¹ Kg⁻¹ foi obtida para o catalisador preparado por impregnação sem Zr a 200 °C. Catalisadores preparados pelo método de coprecipitação exibiram maior atividade que os preparados por impregnação. Além disso, a adição do óxido de zircônio aumentou a atividade comparada somente com o catalisador de óxido de zinco.

Os autores também mostraram que a formação de CO aumentou com o aumento da temperatura, mas a adição do promotor e o método de preparação

afetaram muito mais essa formação. Também foi observada uma diminuição na seletividade em H_2 com o aumento da temperatura.

Marmottii *et al.* (2005) prepararam catalisadores baseados em $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a partir de precursores tipo hidrotalcitas pelo método de precipitação homogênea (método da ureia) para a produção de H_2 a partir da reforma oxidativa do metanol. O precursor tipo hidrotalcita foi obtido pelo método da ureia misturando soluções aquosas de $AlCl_3$, $ZnCl_2$ e $CuCl_2$ numa razão volumétrica adequada. Ureia sólida numa razão molar ureia/Al(III) de 6 foi adicionada à mistura anterior. A solução final foi aquecida para favorecer a hidrólise da ureia. Geralmente, a precipitação homogênea permite que diferentes compostos tipo hidrotalcitas sejam preparados, com alto grau de cristalinidade e uma estreita distribuição do tamanho de partículas.

Os testes preliminares de atividade catalítica indicaram que os catalisadores obtidos a partir dos precursores Cu-Zn-Al tiveram uma boa atividade e seletividade, fornecendo uma conversão de quase 100 %, alto rendimento em H_2 e ausência de CO sob condições interessantes para o processo de reforma a vapor oxidativa do metanol.

As amostras com composição $Cu_{11}Zn_{52}Al_{37}$ e $Cu_{18}Zn_{33}Al_{49}$ tiveram um comportamento diferenciado por causa da conversão total encontrada abaixo de $350\text{ }^\circ\text{C}$ e maior rendimento em H_2 em torno de 2,76 mol/mol de metanol. É interessante observar que esses catalisadores formaram principalmente a fase hidrotalcita pura.

Song *et al.* (2002) estudaram a influência de quatro métodos de preparação dos catalisadores baseado em Cu/Zn/Al para produção de H_2 a partir dos processos de reforma a vapor do metanol e reforma a vapor oxidativa do metanol, correlacionando-os. O método de coprecipitação, empregado pelos autores, consistiram na preparação do precursor tipo hidrotalcita Cu/Zn/Al da forma $M_xAl_y(OH)_6NO_{3-x} \cdot H_2O$ ($M=Cu+Zn$). O catalisador foi denominado de LDH.

A impregnação sobre o coprecipitado, segundo método estudado pelos autores consistiu inicialmente na preparação por coprecipitação de um sólido baseado em Zn e Al gotejando NaOH sobre uma solução salina de Zn e Al. O produto resultante foi filtrado, lavado, secado e calcinado por 4 h a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Parte dessa amostra calcinada foi usada para ser impregnada de cobre pelo método de impregnação ao ponto úmido. A solução de nitrato de cobre foi adicionada lentamente sob agitação à amostra calcinada. A mistura foi secada durante a noite a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e depois calcinada por 4 horas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de gás nitrogênio. O catalisador foi denominado de $Cu/ZnO-Al_2O_3$.

O terceiro método usado, baseado na impregnação do Cu/Zn/Al na peneira molecular MCM-41 preparada previamente, consistiu na adição lenta de MCM-41, sob agitação, a uma solução contendo os nitratos de cobre, zinco e alumínio. A mistura resultante foi secada durante a noite a 95 °C e depois calcinada por 4 horas a 450 °C sob fluxo de gás nitrogênio. O catalisador foi denominado de CZA/MCM-41.

Finalmente, o quarto método de coprecipitação com ácido oxálico, onde uma solução de etanol contendo os nitratos e uma outra solução precipitante de ácido oxálico foram gotejadas simultaneamente num bécher contendo água deionizada, mantendo o pH na faixa de 6,5 a 7,0. O volume do produto resultante reduziu em torno de 1/4 - 1/5 do volume original, ao contrário da coprecipitação convencional com hidróxido de sódio e carbonato de cálcio, em que o volume final permanece inalterado. O catalisador foi denominado de CZA.

Todos os catalisadores são, aparentemente, estáveis em um período de 3 h, figura 9a. O catalisador CZA/MCM-41, preparado por impregnação sobre o suporte apresentou a pior atividade, em torno de 15 %. O catalisador Cu/ZnO-Al₂O₃, preparado por impregnação de Cu sobre coprecipitado ZnO-Al₂O₃, apresentou uma alta conversão de metanol, em torno de 70 – 75 %. Já o catalisador LDH preparado por coprecipitação a partir do precursor hidrotalcita, apresentou maior conversão que o Cu/ZnO-Al₂O₃. A melhor conversão (100 %) foi alcançada com o catalisador CZA, preparado por coprecipitação com ácido oxálico.

Os autores encontraram que o rendimento em H₂ apresenta a mesma tendência que na conversão, figura 9b. Os catalisadores LDH e CZA apresentaram rendimentos em torno de 70 – 75 % para H₂ e entre 20 – 25 % para CO₂, figura 9c.

O rendimento em CO para o catalisador LDH ficou em torno de 0,5 %, enquanto que o catalisador CZA produziu muito menos CO, mostrando que este catalisador pode efetivamente reduzir a formação de monóxido de carbono durante a reforma a vapor do metanol, figura 9d.

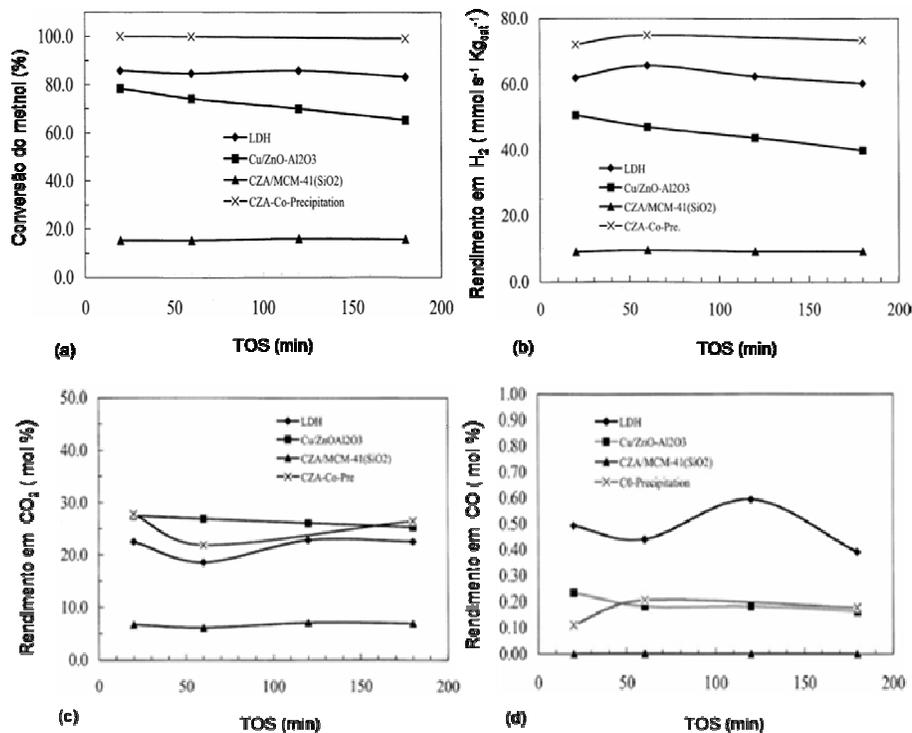


Figura 9 – Conversão de metanol, rendimento em H₂, rendimento em CO₂ e rendimento em CO em função do tempo de reação sobre os catalisadores para RVM. (T_{reação} = 230°C; WHSV = 5,8 h⁻¹; H₂O/MeOH = 1,43 mol (2 mL/min); gás de arraste He: 80 mL/min; massa catalisador: 0,030g, (Song *et al.* (2002)).

Breen *et al.* (1999) avaliaram o desempenho de catalisadores preparados pelo método de precipitação sequencial (PS) e coprecipitação (CP) na reforma a vapor do metanol. O método de precipitação sequencial para catalisadores ternários consistiu na precipitação inicial do Zr ou Al, depois em cima deste precipitado o cobre foi precipitado e finalmente o Zn. Os catalisadores preparados por precipitação convencional foram preparados da forma descrita em trabalhos mostrados anteriormente, sendo que o tempo de envelhecimento foi de 15 min para cada catalisador.

A tabela 1 apresenta a composição dos catalisadores, preparados pelos dois métodos, suas propriedades e a atividade catalítica.

Tabela 1 – Composição, propriedades e atividade catalítica das amostras, (Breen *et al.* (1999)).

Catalisador	Composição (mol%)	Método	Área específica de Cu (m ² g ⁻¹)	Área específica BET (m ² g ⁻¹)	Taxa de H ₂ produzido a 255°C (mmolKg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	TOF ^(a) a 255°C (10 ³ s ⁻¹)
Cu/Zn/Zr	70/18/12	CP	16,3	57,0	108	272
Cu/Zn/Zr	70/18/12	PS	15,6	94,7	165	436
Cu/Zn/Al	70/18/12	CP	16,8	49,6	106	259
Cu/Zn/Al	70/18/12	PS	11,9	94,0	127	436
Cu/Zn/Zr/Al	70/18/10/2	CP	25,7	78,0	161	257
Cu/Zn/Zr/Al	70/18/10/2	PS	24,0	103,3	186	318

(a) moléculas de H₂ produzidas por átomo de Cu superficial por segundo.
 Condições reacionais – CH₃OH: 16,6 cm³ min⁻¹; H₂O: 22,0 cm³ min⁻¹; N₂: 38,6 cm³ min⁻¹; p = 101kPa; H₂O/CH₃OH = 1,3 M

Baseado nos resultados da tabela 1, os autores observaram que os catalisadores preparados por precipitação sequencial apresentaram um melhor desempenho que os preparados por coprecipitação. Somente para a área superficial de Cu não houve influência do método de preparação.

2.9. Influência dos promotores

A escolha do promotor e a composição dos catalisadores influenciam muito na atividade, assim como na seletividade para formação dos produtos. Trabalhos têm sido feitos estudando a influência da adição de promotores no desempenho catalítico, (Ioannides *et al.* (2007) e Lindström *et al.* (2002)).

Li *et al.* (2004) estudaram a influência do óxido de zircônio (ZrO₂) no catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metanol. Os catalisadores de CuZn(Zr)Al foram preparados pelo método de coprecipitação. A tabela 2 mostra o desempenho dos catalisadores e sua composição em peso.

De acordo com a tabela 2, ao comparar-se o desempenho do catalisador COP-1 com o COPZr-1, observou-se que a adição do promotor ZrO₂ melhorou o desempenho do catalisador CuZnAl. A conversão de metanol, seletividade e rendimento em H₂ aumentaram em 17 %, 10 % e 20 %, respectivamente. Além disso, a comparação do desempenho entre os catalisadores COPZr-1, COPZr-2 e COPZr-3 que apresentam diferentes teores de Zr revelou que o catalisador com 10% de Zr tem o melhor desempenho catalítico.

Tabela 2 – Desempenho dos catalisadores CuZn(Zr)Al na RVM, (Li *et al.* (2004)).

Cat ^(*)	Catalisador (em peso)	X _{CH₃OH} (%)	S _{H₂} (%)	Y _{H₂} (%)	S _{CO₂} (%)	Composição dos gases de saída (mol%)				
						MeOH	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO
COP-1	Cu ₆₀ Zn ₃₀ Al ₁₀	39,2	86,0	33,7	99,4	21,8	30,3	36,3	10,9	0,065
COPZr-1	Cu ₆₀ Zn ₃₀ Zr ₅ Al ₅	56,1	95,4	53,5	99,3	14,0	18,3	51,2	15,8	0,118
COPZr-2	Cu ₆₀ Zn ₂₅ Zr ₁₀ Al ₅	61,1	90,0	55,0	99,6	11,9	21,5	50,4	15,7	0,067
COPZr-3	Cu ₆₀ Zn ₂₀ Zr ₁₅ Al ₅	54,4	88,5	48,1	99,6	14,5	25,1	45,8	14,1	0,060

(* COP = método de co-precipitação; Zr 1,2 e 3 = diferentes teores de Zr) Condições reacionais: 250°C; 0,1 MPa; razão molar H₂O/MeOH = 1,3:1; WHSV = 11,35 h⁻¹

Por outro lado, Agrell *et al.* (2003) preparou uma série de catalisadores baseados em Cu a partir de precursores hidroxicarbonatados preparados pelo método de coprecipitação e avaliou o desempenho catalítico com a adição de ZrO₂ e Al₂O₃ na produção de H₂ a partir da RVM, RVOM e RCM.

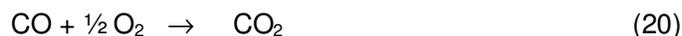
Tabela 3 – Composição catalítica e suas propriedades físico-químicas, (Agrell *et al.* (2003)).

Catalisador	Fórmula	Composição (wt%)				Área BET (m ² /g)	Área Cu ⁰ (m ² /g)	Dispersão Cu (%)
		Cu	Zn	Zr	Al			
CZ	Cu/ZnO	43,8	56,2	-	-	49	20,8	9,6
CZA	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	39,4	51,1	-	9,5	92	22,2	11,3
CZZ	Cu/ZnO/ZrO ₂	32,3	39,5	28,2	-	82	15,5	13,2
CZZA	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	30,9	50,2	14,1	4,8	116	23,3	23,2

Os autores encontraram que o catalisador CZ apresentou a menor área BET (49 m²/g), mas com a adição do Al a área do catalisador CZA aumentou para 92 m²/g e com a adição de Zr o catalisador CZZ apresentou uma área de 82 m²/g. O catalisador com maior área foi o CZZA com 116 m²/g. A adição de Zr e Al contribuiu também na melhor dispersão do Cu metálico, tabela 3. Os resultados mostram que o Zr é o principal responsável pelo aumento da dispersão do cobre.

Segundo a figura 10a, os autores encontraram que na reforma a vapor a maior conversão foi obtida para o catalisador contendo ZrO₂ e Al₂O₃, devido à dispersão mais alta do Cu nesses materiais. Na RVM o nível de CO produzido para este catalisador (CZZA) foi o mais baixo para 90 % de conversão do metanol, figura 10c. Na RCM, figura 10b, o catalisador contendo ZrO₂ apresentou uma alta conversão para 90 % do metanol em temperaturas mais

baixas, mas o catalisador CZ foi mais eficiente em conversões baixas, ou seja, precisou de temperaturas mais baixas para converter 10 e 50 % do metanol. A formação de CO também foi reduzida com a adição do ZrO_2 para a RCM, figura 10d. A presença do Al mostrou-se a principal causa da alta produção de CO. Neste caso, a presença de O_2 contribuiu para a oxidação direta do CO:



Água foi produzida pela combustão do metanol e/ou H_2 e esse aumento na mistura pode ser explicado pela reação de *shift*:

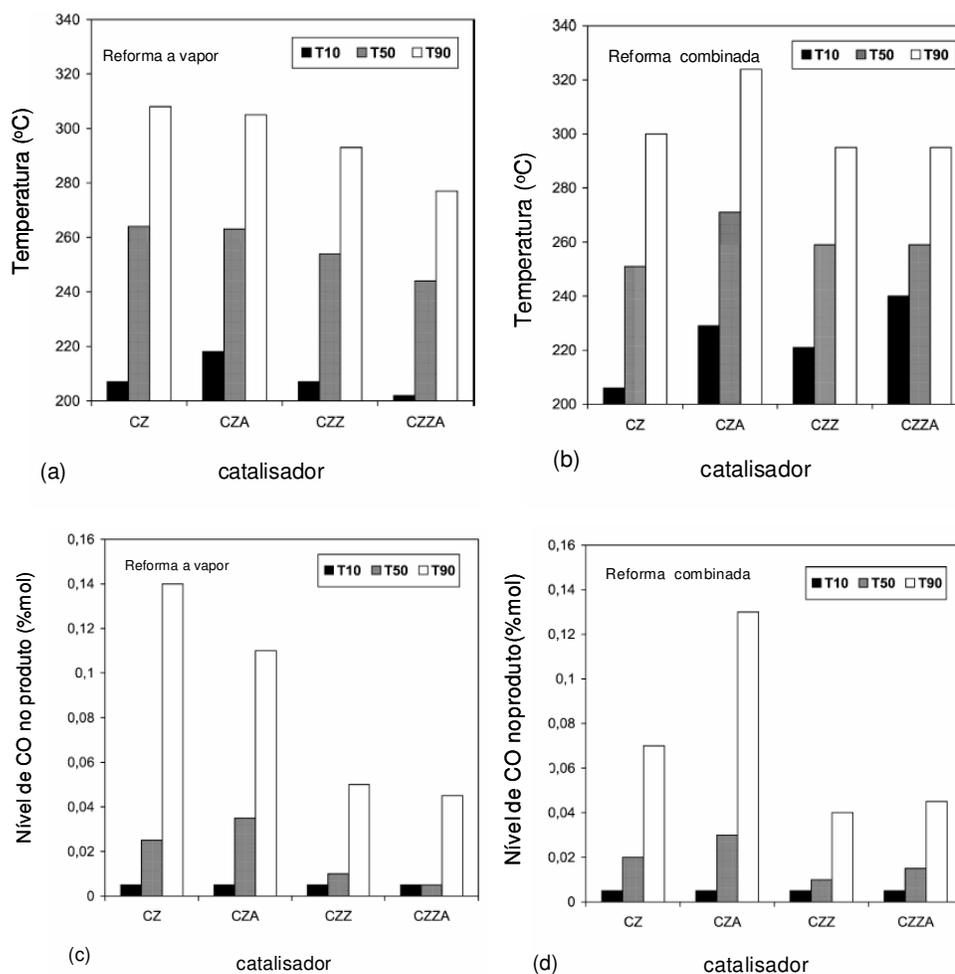


Figura 10 – (a,b) Temperatura requerida para conversões de 10, 50 e 90% de metanol ; (c,d) níveis de CO produzido para conversões de 10, 50 e 90% de metanol, em função de todos os catalisadores para (a) e (c) RVM ($H_2O/CH_3OH = 1,3 M$) e (b) e (d) RVC. ($H_2O/CH_3OH = 1,3 M$; $O_2/CH_3OH = 0,2 M$), (Agrell *et al.* (2003)).

Por outro lado, Breen *et al.* (1999) estudaram o efeito da adição de ZnO ao catalisador Cu/Zr e uma série com vários catalisadores dopados com Al_2O_3 , Y_2O_3

e La_2O_3 também foram estudados, elucidando a influência que esses aditivos apresentam sobre a atividade e estabilidade na reação de reforma a vapor do metanol. Os catalisadores foram preparados por precipitação sequencial e coprecipitação.

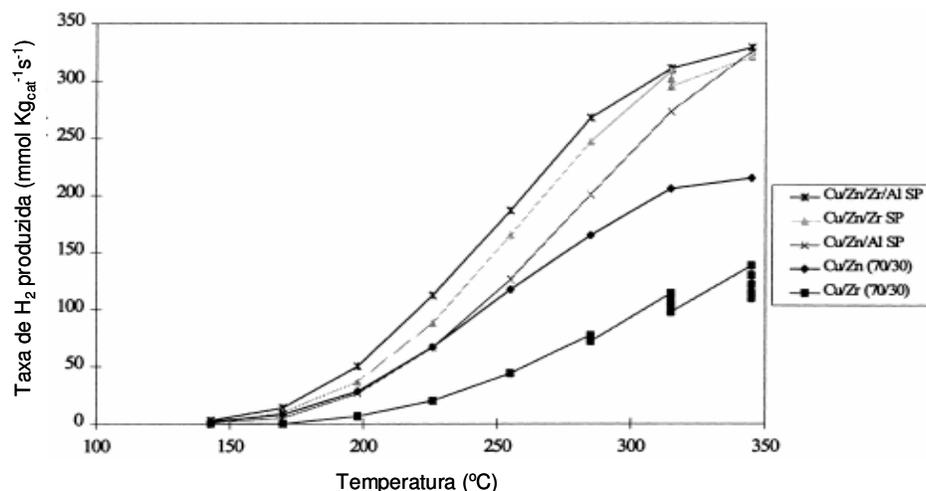


Figura 11 – Influência da temperatura sobre a taxa de produção de H_2 na RVM sobre catalisadores de Cu. ($\text{CH}_3\text{OH} = 16,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O} = 22,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{N}_2 = 38,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $p = 101 \text{ kPa}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 1,3/1$), (Breen *et al.* (1999)).

A figura 11 mostra que o catalisador Cu/Zn/Zr/Al, preparado por precipitação sequencial (PS), foi mais ativo com o aumento da temperatura e a conversão do metanol foi total à temperatura de $345 \text{ }^\circ\text{C}$. O catalisador de Cu/Zn/Zr, preparado por coprecipitação (CP) foi levemente menos ativo que o Cu/Zn/Zr/Al (PS) em altas temperaturas, mas também converteu todo o metanol a $345 \text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se, que o catalisador Cu/Zn/Zr (PS) desativou em $315 \text{ }^\circ\text{C}$ tendo uma redução da produção de H_2 de 309 para $295 \text{ mmol Kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ durante 2 h nessa temperatura. A adição de óxido de alumínio a esse catalisador promoveu estabilidade, pois não houve desativação considerável para nenhuma temperatura durante o teste.

O catalisador Cu/Zn/Zr combinou o efeito benéfico da dispersão de Cu pela adição do ZnO e a sinergia catalítica entre Cu e ZrO_2 , fornecendo um catalisador com maior dispersão de Cu, maior frequência de rotação (TOF) do catalisador e maior taxa de conversão do metanol em todas as temperaturas do que o catalisador Cu/Zr. Essa melhora provavelmente estaria relacionada com a quantidade de metanol adsorvida sobre a maior área específica de cobre da amostra Cu/Zn/Zr (PS).

Provavelmente, a presença de alumina ajuda a aumentar a temperatura de cristalização da zircônia nos catalisadores e, portanto, estabiliza suas estruturas. A adição de alumina também acarretou o aumento da área BET e de Cu nos catalisadores.

Neste trabalho, também foi estudado pelos autores o efeito da adição de lantânio (La) e ítrio (Y) sobre a atividade e estabilidade do catalisador Cu/Zn/Zr/Al (PS), figura 12.

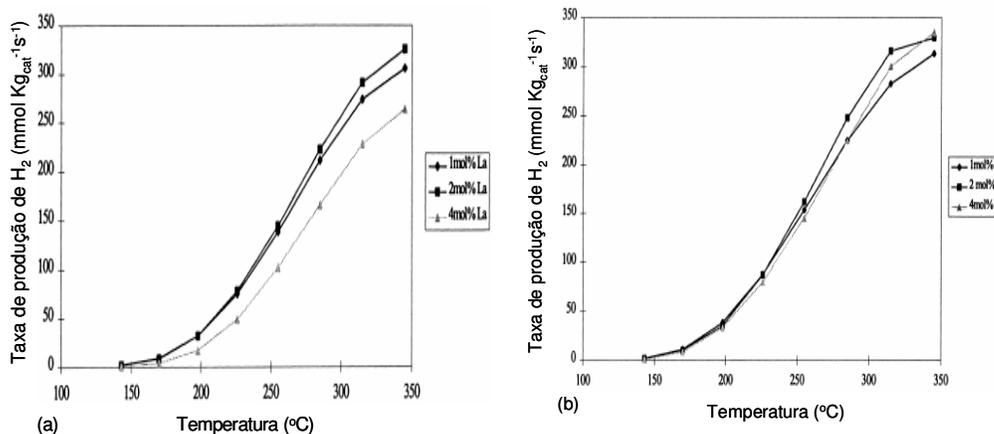


Figura 12 – Influência da temperatura sobre a taxa de produção de H₂ na RVM sobre catalisadores contendo 1-4 mol% de (a) La e (b) Y. (CH₃OH = 16,6 cm³ min⁻¹; H₂O = 22,0 cm³ min⁻¹; N₂ = 38,6 cm³ min⁻¹; p = 101kPa, H₂O/CH₃OH = 1,3/1), (Breen *et al.* (1999)).

A figura 12a mostra a atividade em função da temperatura na faixa de 143 a 345 °C para os catalisadores com 1, 2 e 4 mol % de lantânio. O catalisador com 2 mol % em lantânio obteve a maior taxa de produção em H₂, para todas as temperaturas e com 4 mol %, a menor taxa. Na figura 12b, observa-se que, para a amostra com 2 mol % em ítrio, o catalisador foi mais ativo em temperaturas superiores a 225 °C, enquanto que abaixo dessa temperatura a atividade foi semelhante para os três catalisadores. A conversão foi total para ambos os catalisadores com 1 e 4 mol % de ítrio à temperatura de 345 °C.

Comparando a taxa de produção em H₂ dos catalisadores contendo La e Y com o catalisador contendo Zr, notou-se que as amostras com La e Y foram menos ativas que o catalisador com Cu/Zn/Zr/Al para todas as temperaturas. O catalisador contendo ítrio foi mais ativo e mais estável comparado com aquele contendo lantânio se os mesmos apresentam composições químicas semelhantes.

Pettersson *et al.* (2001) encontraram, quando compararam catalisadores bimetalícos Cu/Cr, Cu/Zn e Cu/Zr, que em temperaturas menores de 200 °C, o promotor Zr mostrou uma maior produção de H₂, mas com o aumento da

temperatura, o Cr foi superior. O catalisador bimetálico baseado em Zn se mostrou o menos ativo na faixa de temperatura estudada.

Com o aumento no teor dos promotores (de 20 % a 80 %) o sistema baseado em Zr se mostrou mais ativo a 200 °C. Em temperaturas acima de 280 °C, o catalisador baseado em Cr teve o melhor resultado. A seletividade em CO₂ foi semelhante nos sistemas baseados em Cr e Zr abaixo de 240 °C. Com o aumento do tempo de uso na reação, o sistema com Cr mostrou uma diminuição na produção de CO₂. Em temperaturas acima de 220 °C, o sistema com Zn apresentou uma importante produção de CO₂. Com Zr como promotor, a produção em CO₂ foi alta na faixa de temperatura estudada (200 – 300 °C).

Os autores também compararam o rendimento em H₂ e seletividade em CO₂ entre catalisadores ternários contendo teores diferentes de Cu (20 % mol, 40 % mol e 60 % mol). Nos sistemas baseados em CuCrZn e CuCrZr, o autor não observou grandes diferenças para o rendimento em H₂ e seletividade em CO₂, para temperaturas acima de 240 °C com teores de Cu de 40 e 60 %. A atividade dos sistemas ternários baseados em CuCrZn e CuCrZr também foi avaliada com baixos teores de Cu (20 %) e nesse caso a influência dos promotores foi mais evidente. Sistemas com maior conteúdo de Cr mostraram-se superiores aos outros numa faixa de temperatura maior que 300 °C.

Os autores mostraram que os catalisadores binários e ternários com alto teor de Cu alcançaram concentrações de H₂ acima de 60 % para temperaturas menores que 240 °C, quando Zr foi usado no lugar de Zn. A seletividade em CO₂ foi levemente maior para os catalisadores com Zr que com Zn. Em geral, os catalisadores com altos teores de Cu foram mais seletivos a CO₂ e alcançaram maiores rendimentos em H₂ em todas as temperaturas estudadas. Ficou evidente que a inserção de um segundo promotor aumentou a seletividade a CO₂.

Ross *et al.* (2007) investigaram as propriedades de uma série de catalisadores do tipo Cu-Zr-Ce, Cu-Al-Zr, Cu-Zr-Y e Cu-Zr-La preparados por coprecipitação e usados na reforma a vapor do metanol. A taxa de H₂ apresentou maiores valores quando os promotores La, Y, Ce e Al foram adicionados. O catalisador Cu₃₀Y₂₀Zr₅₀ mostrou-se mais ativo que os demais. O sistema Cu₃₀Y₁₀Zr₆₀ também apresentou uma alta atividade quando comparado com os catalisadores baseados em lantânio. Alumínio e cério mostraram-se promotores menos efetivos, tabela 4.

Segundo os autores, as áreas de Cu metálico e BET apresentadas na tabela 4 mostraram a influência que o zircônio exerceu sobre cada amostra,

estabilizando a área específica total, aparentemente pela estabilização da estrutura da zircônia. O promotor também melhorou a dispersão gerando maiores áreas metálicas.

Tabela 4 – Características físicas e desempenho dos catalisadores para RVM a 300 °C, (Ross *et al.* (2007)).

Catalisador	Fresco				Após 600 min			
	Taxa de H ₂ 573 K (mmolKg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	Área (m ² g ⁻¹)		TOF ^a a 573 K (x 10 ³ s ⁻¹)	Taxa de H ₂ 573K (mmolKg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	Área (m ² g ⁻¹)		TOF ^(a) a 573 K (x 10 ³ s ⁻¹)
		BET	Cu			BET	Cu	
Cu ₃₀ Zr ₇₀	98	110	8,2	493	61	52	5,0	503
Cu ₃₂ La ₆ Zr ₆₃	187	104	10,9	708	143	95	8,5	694
Cu ₃₀ La ₁₀ Zr ₆₀	214	187	12,1	730	172	162	9,7	732
Cu ₃₀ La ₂₀ Zr ₅₀	211	120	11,9	731	173	96	9,6	743
Cu ₃₂ Y ₅ Zr ₆₃	156	115	11,0	585	106	105	7,8	561
Cu ₃₀ Y ₁₀ Zr ₆₀	215	214	12,8	698	190	207	11,2	700
Cu ₃₀ Y ₂₀ Zr ₅₀	252	175	15,4	675	249	158	15,0	685
Cu ₃₀ Ce ₁₀ Zr ₆₀	149	177	8,4	732	105	61	5,9	734
Cu ₃₂ Al ₅ Zr ₆₃	145	158	10,1	592	114	103	7,7	611
Cu ₃₀ Al ₁₀ Zr ₆₀	211	205	12,6	635	145	94	8,8	643

(a) moléculas de H₂ produzidas por átomo de Cu superficial por segundo.

A partir dos dados apresentados, os autores sugerem que os promotores adicionados ao catalisador de Cu-Zr fornecem um efeito significativo sobre o comportamento dos mesmos e este efeito parece estar relacionado com a estabilização da área específica. Os promotores se encontrariam muito próximos dos sítios ativos, conforme mostrado no esquema abaixo, onde o promotor se localiza somente sobre a superfície do suporte evitando a sinterização, figura 13a, ou sobre a superfície do Cu, afetando provavelmente a natureza do sítio ativo, figura 13b.

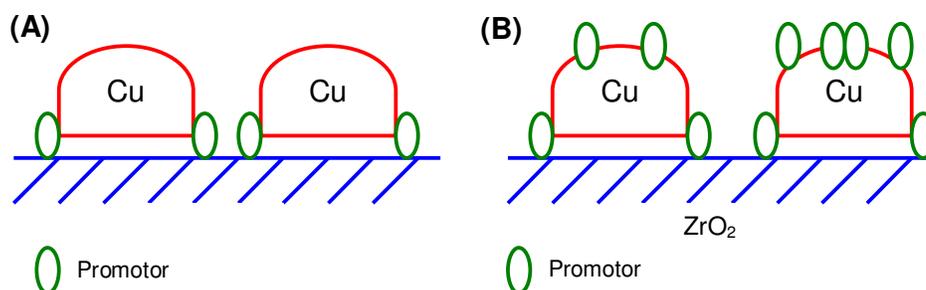


Figura 13 – Esquema representativo do mecanismo de estabilização, (Ross *et al.* (2007)).