

Artigo

Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Acético**Esteves, L. M. M.; Brijaldo, M. H.; Ribeiro, V. M.; Passos, F. B.****Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (4), 1062-1075. Data de publicação na Web: 18 de maio de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Hydrogen Production from Acetic Acid**

Abstract: The high dependence on fossil fuels coupled with the need to minimize the environmental impact caused by emissions of greenhouse gases are factors that drive the study of new processes in the renewable energy field. Hydrogen is considered the fuel of the future and its production from bio oil that is derived from fast pyrolysis is today a promising option. Acetic acid is one of the molecules that comprise bio-oil in higher amount and for this reason it is frequently chosen as a model compound to establish catalyst structure-activity relationships. In this paper, a review on the current status of hydrogen production from acetic acid was carried out.

Keywords: Biomass; Hydrogen; Catalysis; Reforming; Partial Oxidation.

Resumo

A grande dependência pelos combustíveis fósseis aliada à necessidade de minimizar o impacto ambiental provocado pelas emissões de gases de efeito de estufa são fatores que impulsionam o estudo de novos processos no âmbito das energias renováveis. O hidrogênio é considerado o combustível do futuro e a sua produção a partir do bio-óleo proveniente da pirólise rápida da biomassa afirma-se hoje uma opção promissora. O ácido acético é uma das moléculas que constituem o bio-óleo em maior quantidade e é frequentemente escolhido como um composto modelo para estabelecer relações de estrutura-atividade catalítica. No presente artigo, realizou-se uma revisão do estado atual da produção de hidrogênio a partir do ácido-acético.

Palavras-chave: Biomassa; Hidrogênio; Catálise; Reforma; Oxidação parcial.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Laboratório de Reatores Cinética e Catálise, Campus Praia Vermelha, Rua Passos da Pátria, 156, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

✉ fbpassos@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140067](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140067)

Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Acético

Laura Margarida M. M. Esteves, Maria H. Brijaldo, Vanessa M. Ribeiro,
Fabio B. Passos*

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo,
Laboratório de Reatores Cinética e Catálise, Campus Praia Vermelha, Rua Passos da Pátria,
156, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

* fbpassos@vm.uff.br

Recebido em 25 de janeiro de 2014. Aceito para publicação em 12 de maio de 2014

1. Introdução
2. Moléculas representativas do bio-óleo
3. Ácido acético
4. Hidrogênio a partir do ácido acético
 - 4.1. Reforma a Vapor
 - 4.2. Oxidação Parcial
 - 4.3. Craqueamento Sequencial
 - 4.4. Reforma auto térmica
5. Conclusões

1. Introdução

A forte dependência pelos combustíveis fósseis é uma justificativa viável para a necessidade de se utilizarem fontes de energia renovável. Apesar de no Brasil a participação das energias renováveis na matriz energética ser significativa (42.4% em 2012), o consumo de combustíveis fósseis é ainda elevado.¹ Dados os problemas ambientais e de saúde pública causados por esta forte utilização, o hidrogênio aliado às células a combustível revela-se uma opção bastante promissora e atrativa. As células a combustível, cujo combustível de escolha é o hidrogênio, permitem obter energia elétrica limpa, do ponto de vista local, uma vez que o

único subproduto é a água.²

O hidrogênio é considerado o combustível do futuro e pode ser produzido a partir de várias fontes e por diferentes processos. Atualmente é produzido em escala industrial a partir de combustíveis ou derivados de combustíveis fósseis que contribuem grandemente para o aumento das emissões de gases de efeito de estufa. A utilização de fontes de energia renovável, como a biomassa, para a produção de hidrogênio possibilitará reduzir significativamente estas emissões.

Na pirólise rápida da biomassa, o principal produto é o bio-óleo, entre 75-80% em massa e a sua composição varia de acordo com o tipo de biomassa que lhe deu origem.

Contudo, a análise do bio-óleo proveniente de vários tipos de biomassa permitiu constatar a presença dos seguintes grupos: ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, açúcares e fenóis.³ O ácido acético é uma das moléculas que o constituem e que se encontra em grandes quantidades, mais de 12% e por essa razão é utilizado como molécula representativa do bio-óleo. Existem outros compostos em quantidades significativas, como o etanol, o metanol e o acetol e que também são utilizados como moléculas modelo.³ Até a presente data vários trabalhos no âmbito da produção de hidrogênio foram realizados utilizando o metanol e o etanol, mas poucos se referem à conversão do ácido acético em hidrogênio.⁴ No presente trabalho fez-se um levantamento dos estudos realizados utilizando o ácido acético como molécula modelo com vista à produção de hidrogênio, onde se destaca a reforma a vapor e a oxidação parcial.

2. Moléculas representativas do bio-óleo

A escolha das moléculas modelo para representar o bio-óleo nos vários processos é

realizada com base na quantidade em que estas moléculas se encontram no bio-óleo e na distribuição das funções químicas presentes tipicamente. Partir de moléculas modelo e estudá-las nos vários processos permite entender qual a contribuição das mesmas nas reações a que o bio-óleo é sujeito, ou seja, quais os produtos que estas poderão originar e ainda estabelecer correlações de estrutura-atividade. Claro está que quando se estuda a mistura real destes compostos, o comportamento e os resultados serão diferentes, pois o comportamento dos vários compostos na mistura é diferente quando comparados com o desempenho individual, pois dependerá com certeza de muitos fatores, como a pressão e a temperatura e de reações entre estes compostos. No entanto, os resultados das moléculas modelo são essenciais para se estabelecer um panorama mais completo do sistema reacional real. Na Tabela 1 encontra-se uma estimativa da composição de dois tipos de bio-óleo provenientes da pirólise rápida da casca de eucalipto e da madeira a várias temperaturas.⁵ Como se pode verificar pela análise da Tabela 1, os ácidos acético e fórmico são moléculas encontradas em maior quantidade no bio-óleo em várias temperaturas, sendo portanto justificável a escolha do ácido acético como molécula modelo do bio-óleo.

Tabela 1. Distribuição mássica típica de alguns componentes presentes no bio-óleo proveniente da casca de eucalipto e da madeira a várias temperaturas. Os resultados são expressos em miligrama de composto por grama de biomassa⁵

Composto	Casca de Eucalipto							Madeira
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	580 °C	
Ciclopentanona	0,00	0,05	0,05	0,13	0,16	0,12	0,12	0,19
2- Propanona	3,93	7,41	8,34	5,95	6,16	7,25	7,06	18,28
Hidroxiacetaldeído	7,00	8,23	8,21	5,25	2,66	3,71	4,77	45,45
Ácido Acético	13,68	26,14	27,84	19,82	17,73	17,16	17,08	37,50
Furfural	1,28	2,02	2,03	3,05	2,35	1,60	1,59	5,20
Ácido Propanóico	0,62	1,12	1,16	1,17	1,28	1,18	1,17	1,44
Álcool furfúrico	0,33	0,30	0,34	0,36	0,43	0,45	0,36	0,33
2(5H)-furanona	0,74	1,16	1,24	1,19	1,09	0,49	0,28	3,94
Guaicol	0,61	1,43	1,85	2,68	2,47	0,59	0,24	1,38
Metil guaicol	0,16	0,42	0,60	1,17	1,12	0,22	0,06	0,63

Estudos termodinâmicos das reações de reforma auto térmica e a vapor do ácido acético, do etileno-glicol e da acetona, todos compostos representativos do bio-óleo, mostraram que a partir deles é possível obter um bom rendimento em hidrogênio (80-90%) a 625 °C.⁶ O estudo do comportamento das moléculas modelo permite a síntese de catalisadores eficientes para a utilização em vários processos usando o bio-óleo.

3. Ácido acético

O ácido acético de fórmula química CH₃COOH, também chamado ácido etanóico, é um ácido carboxílico saturado e de cadeia aberta. É miscível em água, possui um ponto de ebulição de 118,1 °C e uma densidade de 1,049 g/cm³.⁷ O ácido acético pode ser facilmente obtido a partir da fermentação da biomassa e além disso, ao contrário do metanol e do etanol, não é inflamável, portanto a sua utilização para a produção de hidrogênio pode ser considerada segura.⁸

A reforma a vapor do ácido acético é um tema bastante abordado na literatura sendo majoritariamente estudada a influência do metal, do suporte e do precursor na reação.⁹⁻³² A influência do Ni e dos metais nobres em suportes como Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃ e MgO/Al₂O₃ tem sido o tema mais estudado.⁹

Além da reforma a vapor do ácido acético existem outros processos como a oxidação parcial, onde também se estuda o efeito do metal, do suporte e do precursor de metal.

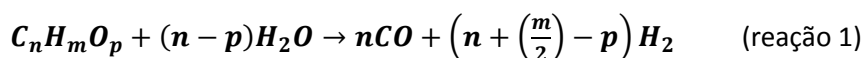
O principal objetivo destes estudos concentra-se no tipo de metal e suporte mais adequados para obtenção de altas seletividades em hidrogênio, além da tendência de formar compostos carbonáceos que limitam a sua aplicação em larga escala.⁹ Portanto, pretende-se analisar os aspectos necessários para a preparação de catalisadores eficientes para a sua posterior utilização no bio-óleo.

4. Hidrogênio a partir do ácido acético

4.1. Reforma a vapor

A reforma a vapor do bio-óleo é uma extensão da tecnologia usada na reforma a vapor dos hidrocarbonetos. Neste processo, os compostos de carbono reagem com o vapor a elevadas temperaturas (600-800 °C) formando CO e H₂.¹⁰

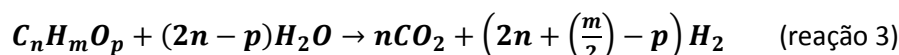
A reforma a vapor dos compostos oxigenados do bio-óleo ocorre segundo a reação 1 fortemente endotérmica.¹⁰



A reação 1 é acompanhada pela reação de deslocamento gás-água (reação de shift).



Resultando na reação global 3.



A reforma a vapor do ácido acético é, de todos os processos de conversão desta molécula modelo em hidrogênio, o mais

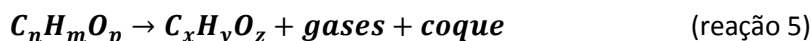
estudado e relatado na literatura. A reação 4 é a da reforma a vapor para o ácido acético.



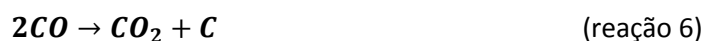
A entalpia da reação é de 134.77 kJ/mol a 25 °C.¹⁰

É possível que devido às altas temperaturas em que a reforma a vapor se realiza, que ocorram também reações de decomposição térmica. Estes compostos são

geralmente termicamente instáveis, conduzindo assim à formação de coque e consequente à desativação do catalisador, pelo que devem ser evitadas. As reações de decomposição podem ser descritas pela reação 5.¹¹



Grande parte do coque forma-se segundo a reação 6 (reação de Boudouard).¹¹



Podem, além destas reações podem ocorrer várias reações laterais. Por exemplo a reação entre o monóxido de carbono e o hidrogênio, entre o dióxido de carbono e hidrogênio, produzindo metano e água e

também a decomposição do ácido acético produzindo acetona.¹¹ Estas transformações são representadas pelas reações 7 a 9, respectivamente.



O processo seria ótimo se apenas ocorresse a reação de reforma, a reação de deslocamento gás-água e as reações de decomposição do ácido acético, onde os produtos destas reações seriam posteriormente reformados para a obtenção do produto desejado, ou seja, o hidrogênio.¹⁰ É neste sentido que surgem vários estudos para tentar aperfeiçoar o processo, focados no catalisador, alterando-se por exemplo, o tipo de metal ou suporte do catalisador e a temperatura da reação.

- **Catalisadores de reforma a vapor do ácido acético**

A preparação do catalisador e a seleção do suporte são dois fatores fundamentais para a obtenção de um elevado rendimento em hidrogênio, baixo rendimento em metano e monóxido de carbono e para a baixa desativação dos sítios ativos do catalisador.¹¹

Catalisadores de níquel e de metais nobres são os mais utilizados na reforma e já foram testados neste processo. Os catalisadores de níquel são de menor custo quando comparados com os de metais nobres.¹¹ Vários autores estudaram a reforma a vapor do ácido acético com vista à produção de hidrogênio usando catalisadores de níquel e de metais nobres. Basagiannis e

Verykios³ estudaram o efeito de catalisadores de Ni, Pt, Pd, Rh, Ru suportados em Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃ e verificaram que os catalisadores de Ni e Ru apresentaram alta atividade e seletividade em hidrogênio. A ordem decrescente de atividades dos catalisadores testados foi 17% Ni/Al₂O₃ > 0.5% Rh/Al₂O₃ > 1% Ru/Al₂O₃ > 1% Pd/Al₂O₃ > 1% Pt/Al₂O₃. Basagiannis e Verykios³ concluíram ainda que a atividade catalítica depende da natureza do metal e do suporte e que a adição de La₂O₃ e MgO à Al₂O₃ permitiu diminuir a formação de compostos carbonáceos.

O desempenho do catalisador Pt/ZrO₂ na reforma a vapor do ácido acético foi estudado por Takanabe *et al.*,¹²⁻¹⁴ os quais demonstraram que este catalisador apresenta uma boa atividade e rendimento em hidrogênio. Mesmo usando quantidades excessivas de vapor o catalisador apresentou desativação por causa da formação de oligômeros que bloquearam os sítios ativos. Roh e outros autores¹⁵⁻¹⁷ estudaram catalisadores de Ni suportados em ZrO₂, CeO₂, MgAl₂O₃, Ce-ZrO₂, na reforma a vapor do metano e do etanol e concluíram que estes catalisadores tinham um bom desempenho na reação, ou seja, altas conversões e seletividades em hidrogênio. Posto isto, outros autores estudaram também o desempenho destes catalisadores na reação de reforma do ácido acético^{18,19,21,22} como molécula representativa do bio-óleo.

Zheng¹⁸ e colaboradores prepararam catalisadores de Ni suportados em ZrO₂ usando várias porcentagens mássicas de Ni (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12%) e Ce (0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10%) e estudaram o desempenho dos mesmos na reação de reforma, bem como o efeito da temperatura e da razão vapor/carbono (S/C). De todos os catalisadores testados, o 12% Ni/7,5% Ce-ZrO₂ foi o que obteve melhor desempenho, dadas as elevadas seletividades em H₂ e CO₂ obtidas. O Ni promoveria a quebra de ligações C-C e C-H e o Ce promoveria a quebra de ligações C-C e a dispersão do Ni

pelo suporte. A razão S/C é um parâmetro de grande importância nas reações de reforma. Neste estudo, verificou-se que numa razão S/C igual a 3, a conversão do ácido acético e a seletividade em hidrogênio atingiam valores próximos de 90 %. O efeito da temperatura foi avaliado no intervalo de 500 a 900 °C usando o catalisador 12% Ni/7,5 Ce-ZrO₂, uma razão S/C de 3 e uma LHSV (*Liquid hour space velocity*) de 4,2 h⁻¹. Os resultados mostraram que em temperaturas superiores a 500 °C a conversão do ácido acético atingia valores próximos de 100 % e a seletividade em hidrogênio foi também elevada, na ordem dos 90 %. Do estudo da estabilidade deste mesmo catalisador verificaram que a seletividade se mantinha elevada durante vinte e cinco horas de reação.

Um dos problemas da reforma é a grande formação de coque que se deposita na superfície dos catalisadores. Em particular, os catalisadores de níquel são propícios a formar grandes quantidades de coque. Este coque acarreta várias desvantagens, sendo a principal a desativação do catalisador. A formação e deposição destes compostos carbonáceos pode ser minimizada inibindo as reações que levam à formação de carbono, conseguida pela presença de metais específicos nos catalisadores e através do uso de reatores específicos.^{19,20} Em outro estudo realizado por Hu *et al.*²¹ usando os mesmos catalisadores concluiu-se que a acetona e o monóxido de carbono são os principais precursores de coque e que no catalisador 12% Ni/CeO₂-ZrO₂ o coque depositado na sua superfície foi carbono grafite.

Vagia e Lemonidou²² estudaram o desempenho de catalisadores de Ni e Rh suportados em um óxido misto de céria - zircônia. Foi avaliada a atividade do óxido misto (Ce-Zr), dos catalisadores 5% Ni/Ce-Zr e 0,5% Rh/Ce-Zr nas temperaturas de 550, 650 e 750 °C, usando uma razão S/C igual a 3. Em temperaturas inferiores a 750 °C, o óxido misto foi pouco ativo em comparação com os catalisadores metálicos uma vez que existiam preferencialmente reações como a descarboxilação e a decomposição. A adição

dos metais (Ni e Rh) tornou o óxido mais ativo, dado o alto rendimento em hidrogênio a 650 °C e uma vez que a reação de reforma prevalecia. Além disso, a adição dos metais permitiu diminuir a formação de coque. Adicionalmente, a quantidade de coque formada dependeu da natureza do metal e foi mais elevada nos catalisadores de Ni.

Além de Basagiannis e Verykios,³ Hu e Lu²⁰ também estudaram a reforma a vapor do ácido acético e de outras moléculas representativas do bio-óleo sobre o catalisador de Ni/Al₂O₃. Mas neste estudo, o principal objetivo foi identificar, dentre os vários precursores qual o que mais contribuiu para a diminuição da formação de coque. A formação de coque foi menor para o ácido acético e os subprodutos da reação que levam à formação de coque foram o etileno, o monóxido de carbono e a acetona. Li et al.⁴ também estudaram o desempenho do catalisador Ni/La₂O₃ na reação de reforma do ácido acético. Foram variados o teor de Ni e a temperatura da reação, entre outros parâmetros para determinar quais são as condições que levam a um melhor desempenho catalítico. Foi observado que na presença do catalisador 20% Ni/La₂O₃, é possível obter hidrogênio (seletividades maiores do que 93%) a uma temperatura moderada, para a reforma (350 °C), uma LHSV de 5.1 h⁻¹ e uma razão S/C de 7.5:1. Os resultados de caracterização mostraram que existe interação entre o Ni e o La₂O₃ e que este último absorve calor e reage com o CO₂ formando La₂O₂CO₃ que poderá reagir com os depósitos de carbono que se depositaram na superfície, restaurando a sua atividade.

Vagia e Lemonidou¹⁹ estudaram também a reforma a vapor do ácido acético sobre catalisadores metálicos (Ni, Rh e Ir) suportados em dois tipos de aluminato de cálcio: CaO.2Al₂O₃ e 12CaO.7Al₂O₃. Estudos anteriores no âmbito da reforma a vapor e oxidação parcial do metano foram realizados utilizando catalisadores suportados em vários tipos de aluminatos de cálcio. Eles mostraram uma boa estabilidade, baixa produção de coque e bom rendimento em hidrogênio. A razão molar entre o CaO e a Al₂O₃, bem como

o método de preparação dos catalisadores influenciaram tanto a atividade como a taxa de produção de coque na reforma a vapor do metano.²³⁻²⁸ O rendimento em hidrogênio depende do metal utilizado e da razão entre o CaO e a Al₂O₃, tal como na reforma a vapor do metano. Os melhores resultados, em termos de hidrogênio produzido foram verificados nos catalisador 5% Ni/CaO.2Al₂O₃ entre 650 e 750 °C enquanto que no catalisador 0.5% Rh/CaO.2Al₂O₃ a quantidade de coque produzida foi inferior.¹⁹ Mais uma vez se verificou que nos catalisadores de Ni, a quantidade de coque produzida foi superior.

Um estudo mais recente, usando aluminato de cálcio como suporte de catalisador foi realizado por Mohanty¹¹ e colaboradores. Foi investigada a influência do Cu e do Zn na reação de reforma usando o catalisador 10% Cu-1% Zn/12CaO.7Al₂O₃. Estes metais são considerados baratos e acessíveis, quando comparados com os metais nobres. Além disso, foi possível obter um bom rendimento em hidrogênio e uma baixa formação de coque, em outros trabalhos.^{29,30} O maior rendimento em hidrogênio obtido na presença do catalisador foi de 80% a 800 °C e a presença de Zn contribuiu efetivamente para este rendimento dado que reduz a desativação do catalisador.¹¹ O uso de excesso de oxigênio permitiu também reduzir significativamente a deposição de coque na superfície do suporte. Em outro trabalho³¹ realizado por alguns dos autores do estudo anterior, investigou-se o desempenho de três catalisadores bimetalicos: Ni-Co (0,25:1), Ni-Co/CeO₂-ZrO₂ e 17% Ni/La₂O₃-Al₂O₃, em uma faixa de temperaturas de 500 a 750 °C. O catalisador não suportado, ou seja, Ni-Co, foi o que mostrou ser mais ativo e que permitiu obter maior quantidade de H₂, indicando que na presença deste catalisador a reação de reforma é predominante em relação à reação de metanação e de deslocamento gás-água. A execução do processo à temperatura de cerca de 500-550 °C é termodinamicamente mais favorecida para a reação e dá o máximo rendimento de hidrogênio. Em um estudo antigo, realizado por Hu e Lu⁸ verificou-se que o mesmo catalisador, Ni-Co (0.25:1),

dentre os estudados, se mostrou bastante ativo, uma vez que o ácido acético foi totalmente convertido e obteve-se uma seletividade em hidrogênio de 96,3 %. Para os autores, as condições mais favoráveis para a reação, foram a uma temperatura de 400 °C, LHSV de 5,1 h⁻¹ e razão S/C de 7,5:1. Catalisadores de Ni e Co foram também testados por Assaf,⁹ usando Al₂O₃ como suporte. Os catalisadores bimetálicos Ni-Co obtiveram um melhor desempenho, a uma temperatura de 500 °C, quando comparados com os catalisadores monometálicos.

A adição de Ce e La permitiu obter melhorias nos resultados de atividade e estabilidade de catalisadores Co/Al₂O₃.³² A adição de Ce diminuiu a formação de precursores de coque, como a acetona e consequentemente permitiu aumentar o rendimento em hidrogênio, enquanto que a adição de La diminuiu a temperatura à qual o catalisador era mais ativo. Portanto, a adição de Ce e La no catalisador Co/Al₂O₃, permitiu aumentar a resistência à oxidação da fase metálica e diminuir a formação de coque.

Ribeiro³³ e seus colaboradores estudaram o comportamento de catalisadores de Ni suportados em MgO, CeO₂ e Y₂O₃ na reação de reforma a vapor do ácido acético. O suporte afetou a natureza das espécies de níquel presentes no catalisador, após calcinação. No catalisador suportado em CeO₂, o níquel está sob a forma de NiO, enquanto que nos catalisadores Ni/MgO e Ni/Y₂O₃ ocorre a formação de uma solução sólida MgNiO₂ e NiYO₃. Verificou-se ainda que nos espectros de Espectroscopia no infravermelho com reflexão difusa com transformada de *Fourier* (DRIFTS), a intensidade das bandas correspondentes as espécies acetato segue a ordem de basicidade dos suportes, ou seja, Ni/MgO > Ni/Y₂O₃ > Ni/CeO₂.

Para um melhor entendimento do tópico dos catalisadores de reforma a vapor do ácido acético, encontra-se na Tabela 2 um resumo dos catalisadores usados e as principais conclusões dos vários trabalhos descritos anteriormente.

Tabela 2. Resumo dos catalisadores usados na reação de reforma a vapor do ácido acético, condições da reação e principais conclusões

Autor	Catalisadores	T (°C)	Principais conclusões
Basagiannis e Verykios ³	1% Ru/Al ₂ O ₃ , 5% Ru/Al ₂ O ₃ 5% Ru/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 5% Ru/MgO/Al ₂ O ₃ 5% Ru/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 17% Ni/Al ₂ O ₃ , 17% Ni/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , 17% Ni/MgO/Al ₂ O ₃	550-800	Ordem decrescente de atividade: 17% Ni/Al ₂ O ₃ > 0,5% Rh/Al ₂ O ₃ > 1% Ru/Al ₂ O ₃ > 1% Pd/Al ₂ O ₃ > 1% Pt/Al ₂ O ₃ A adição de La ₂ O ₃ e MgO à Al ₂ O ₃ permitiu diminuir a formação de compostos carbonáceos.
Takanabe et al. ¹²⁻¹⁴	0,5% Pt/ZrO ₂	20	S/C=5. Boa atividade e rendimento em hidrogênio mas desativa mesmo usando quantidades excessivas de vapor.
Zheng et al. ⁸	x% Ni/ %y Ce-ZrO ₂ x= 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12 y=0, 2.5, 5, 7.5, 10	500-900	12% Ni/ 7,5% Ce-ZrO ₂ foi o que obteve melhor desempenho. Com S/C=3 a conversão e seletividade foram na ordem dos 90% e manteve-se estável durante 25 horas.
Vagia e Lemonidou ²²	CeO ₂ -ZrO ₂ 5% Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ 0,5% Rh/CeO ₂ -ZrO ₂	550 650 750	S/C=3. Os catalisadores metálicos foram mais ativos que o óxido misto. A 650 °C o rendimento em H ₂ foi elevado, com 85% para 0,5% Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ e 75% para o 5% Ni/CeO ₂ -ZrO ₂

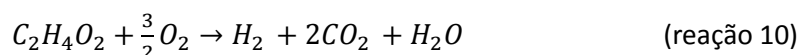
Hu e Lu ²⁰	30% Ni/Al ₂ O ₃	300-800	Dentre as várias moléculas modelo, a formação de coque foi menor para o ácido acético.
Li et al. ⁴	x% Ni/La ₂ O ₃ x=0, 5, 9, 13, 16, 20, 23, 26	200-650	20% Ni/Al ₂ O ₃ foi o melhor catalisador nas condições: 350 °C, S/C=7.5, seletividade de 93,8% e conversão de 100%.
Vagia e Lemonidou ¹⁹	Ca2Al=CaO.2Al ₂ O ₃ 12Ca7Al=12CaO.7Al ₂ O ₃ 5% Ni/Ca2Al 10% Ni/Ca2Al 0,5% Rh/Ca2Al 0,5% Ir/Ca2Al 5% Ni/12Ca7Al 10% Ni/12Ca7Al 0,5% Rh/12Ca7Al 0,5% Ir/12Ca7Al	550 650 750	S/C=3. O 5% Ni/CaO.2Al ₂ O ₃ entre 650 e 750 °C obteve uma seletividade em H ₂ de 90%. Nos catalisadores com metais nobres a seletividade em H ₂ foi 80% a 750 °C. Formou-se maior quantidade de coque nos catalisadores de Ni.
Mohanty et al. ¹¹	10% Cu - 1% Zn/12CaO.7Al ₂ O ₃	600-800	O rendimento em H ₂ foi de 80% a 800 °C e a adição de Zn permitiu reduzir a desativação do catalisador.
Pant e Mohanty ³¹	Ni-Co (0,25:1) 15% Ni-60%/10% CeO ₂ - 15%ZrO ₂ 17% Ni -15% Co/10% CeO ₂ - 68% ZrO ₂	500-750	A reação no intervalo de temperaturas de 500-550 °C usando o catalisador Ni-Co (0,25:1) permitiu obter o maior rendimento em H ₂ .
Hu e Lu ²⁰	Ni-Co (x:y) x=0,1; 0,25; 0,5; 1 y=0,5; 1	250-550	S/C=7,5:1. O catalisador Ni-Co(0.25:1) obteve 96,3% de seletividade em H ₂ a 400 °C.
Assaf et al. ⁹	x% Ni/ Al ₂ O ₃ com x=10, 20, 30 20% Ni-10% Co/ Al ₂ O ₃ 20% Ni-5% Co/ Al ₂ O ₃	500-600	Catalisadores Bimetálicos com melhor desempenho a 500 °C.
Hu e Lu ³²	Co/Al ₂ O ₃ Co-Ce/Al ₂ O ₃ Co-La/Al ₂ O ₃	350-450	A adição de Ce permitiu diminuir a formação de coque. A adição de La permitiu diminuir a temperatura à qual o catalisador é mais ativo. S/C=7,5. A 450 °C, seletividade em H ₂ de 95,5 % e conversão de 100% para Co-La/Al ₂ O ₃ .
Ribeiro et al. ³³	15% Ni/MgO 15% Ni/CeO ₂ 15% Ni/Y ₂ O ₃	40 100 200 300 400	Ordem decrescente de atividade: Ni/MgO > Ni/Y ₂ O ₃ > Ni/CeO ₂ .

4.2. Oxidação Parcial

A oxidação parcial de compostos oxigenados do bio-óleo é um processo não muito estudado quando comparado com a reforma a vapor. Os que foram realizados, na grande maioria usaram o etanol ou metanol como molécula representativa do bio-óleo.

Na oxidação parcial, os compostos oxigenados reagem com o oxigênio numa quantidade inferior à estequiométrica. A reação é exotérmica e comparando com a reação de reforma, em termos energéticos, é um processo mais favorável.

Para o ácido acético, a reação de oxidação parcial é representada por (reação 10):



A utilização de ar em vez de oxigênio permitir balancear a energia requerida para o processo de oxidação, mas se o ar entrar em excesso poderá ocorrer combustão formando CO_2 e H_2O .³⁴ Além disto, o uso de ar acarreta num maior volume dos equipamentos e necessidade de separação posterior do N_2 .

Tendo em conta a produção de hidrogênio, a oxidação parcial pode ser dividida em oxidação parcial térmica (ou oxidação parcial não catalítica) e oxidação parcial catalítica. Como o próprio nome indica, a oxidação parcial térmica necessita de altas temperaturas, 1150-1315 °C e a oxidação parcial catalítica é um processo que se realiza a temperaturas mais baixas, sendo que esta temperatura varia de acordo com o composto que é convertido. No caso do ácido acético a oxidação parcial catalítica ocorre até 590 °C. Apontam-se algumas vantagens da oxidação parcial catalítica que permitem contornar alguns problemas aparentes da reforma a vapor, mais precisamente a resistência térmica e resistência mecânica dos catalisadores³⁵ que aparecem devido às altas temperaturas a que a reforma a vapor ocorre, quando comparadas com as temperaturas da oxidação parcial. A oxidação parcial possui ainda outras vantagens tais como a capacidade de diminuição da formação de coque devido à utilização de O_2 , elevadas taxas de transferência de calor e eficiência térmica, baixos tempos de contato (na ordem de 10^{-3} s) e alta conversão.³⁶

Quando utiliza O_2 puro, este processo torna-se dispendioso, sendo compensado pela produção de calor ao longo da reação pois a reação é exotérmica, de modo que não necessita de fornecimento de calor exterior.

- **Catalisadores da oxidação parcial**

Catalisadores de paládio suportados em

diferentes suportes foram preparados e estudados nesta reação por Esteves³⁷ e Brijaldo *et al.*³⁸ O objetivo destes estudos que se encontram em desenvolvimento é verificar a influência do suporte e do precursor na reação de oxidação parcial do ácido-acético. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, com 1% em peso de paládio em suportes como TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , e La_2O_3 . Os precursores foram o acetilacetato de paládio³⁷ e o cloreto de paládio.³⁸ Estes suportes possuem características diferentes, por exemplo, a Al_2O_3 possui propriedades ácidas, o TiO_2 e Nb_2O_5 são suportes redutíveis. O estudo de catalisadores suportados em Nb_2O_5 tem importância estratégica, pois o Brasil possui mais de 85% das reservas mundiais.³⁷

Através da técnica de Espectroscopia no infravermelho com reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) foi possível observar que a formação de CO_2 , CH_4 , CO e H_2 se iniciou a partir dos 400 °C por meio da formação das espécies de acetato adsorvidas nas superfícies dos catalisadores. Portanto, é a partir das espécies acetato que todo o mecanismo reacional se desencadeia, como se pode ver na Figura 1. Depois da adsorção, as espécies acetato são oxidadas formando espécies carbonato e metano. As espécies carbonato podem decompor-se e gerar dióxido de carbono.

Além da oxidação pode ocorrer a decomposição das espécies acetato em monóxido de carbono, espécies carbonato e espécies metil. Tal como anteriormente, estas espécies carbonato podem decompor-se e gerar dióxido de carbono. Os grupos metil podem recombinar-se com átomos de hidrogênio formando metano ou podem sofrer desidrogenações sucessivas formando carbono e hidrogênio. Este carbono vai ficando depositado na superfície do catalisador, promovendo a sua desativação.

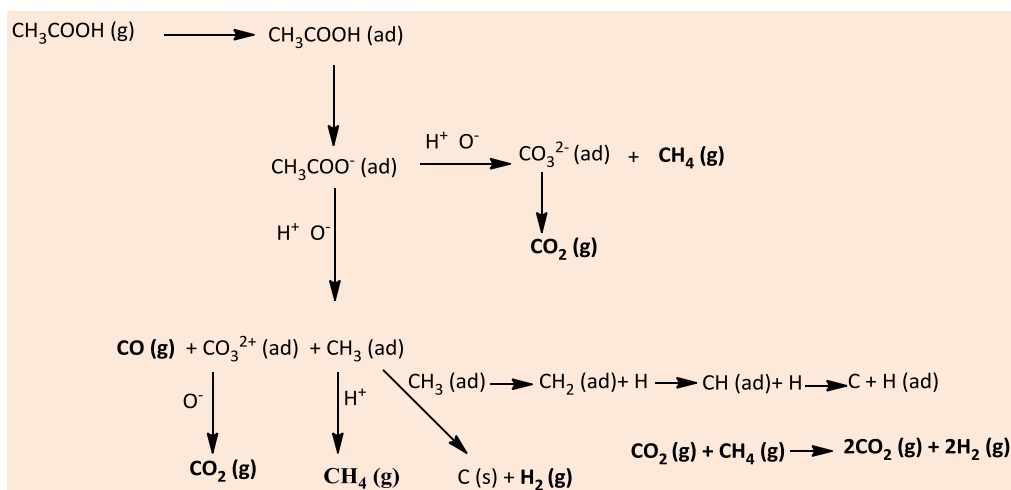


Figura 1. Mecanismo da reação de oxidação parcial do ácido acético proposto de acordo com os resultados das análises de DRIFTS³⁷

Do estudo realizado por Esteves³⁷ verificou-se o catalisador de paládio em TiO_2 (usando acetilacetato de paládio como precursor) se mostrou mais ativo, uma vez que permitiu obter maior quantidade de espécies acetato e conseqüentemente maior quantidade de hidrogênio produzido. Dos testes catalíticos, apesar de ainda serem resultados preliminares também se verificou que o catalisador Pd/TiO_2 foi o que permitiu obter melhores resultados, ou seja, maior atividade e conseqüentemente maior quantidade de hidrogênio produzido.

4.3. Craqueamento Sequencial

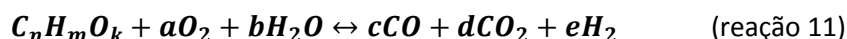
No craqueamento sequencial do bio-óleo, dá-se inicialmente o craqueamento do bio-óleo (sem adição de água) seguindo-se a regeneração do catalisador com oxigênio. A principal vantagem deste processo é que permite reduzir os depósitos de carbono uma vez que se realiza a regeneração do catalisador de modo sequencial, ou seja, craqueamento seguido de regeneração e assim sucessivamente. Contudo, a quantidade de hidrogênio produzida, quando comparada com a quantidade produzida no processo de reforma a vapor é menor. Além de permitir um controle da quantidade de

coque formada, o processo pode ser executado de forma auto térmica. Tal como mencionado anteriormente, a complexidade do bio-óleo leva a que se usem moléculas modelo para estudar estes processos. Davidian *et al.*³⁹ estudaram o craqueamento sequencial do ácido acético com vista à produção de hidrogênio sobre catalisadores de Ni e metais nobres (Pt, Rh, Ru e Pd). Os catalisadores de Ni mostraram-se mais eficientes neste processo, em termos de atividade e seletividade em hidrogênio, quando comparados com os metais nobres.

4.4. Reforma auto-térmica

A reforma auto-térmica é uma combinação entre a reforma a vapor e a oxidação parcial, ou seja, o bio-óleo reage junto com ar e vapor.⁴⁰ Sob o ponto de vista técnico e econômico, a principal vantagem deste processo reside no fato da reação não necessitar de fornecimento de energia externa uma vez que todo o calor produzido na oxidação é depois consumido durante o passo de reforma. Como desvantagem aponta-se o fato de se produzir menos hidrogênio quando comparado com a quantidade de hidrogênio produzido na reforma.^{40,41}

A reforma auto-térmica dá-se segundo a reação 11:



Os coeficientes estequiométricos a e e dependem da temperatura da reação de reforma e da quantidade de $C_nH_mO_k$ disponível.

O processo de reforma auto térmica do gás natural, de hidrocarbonetos leves e pesados, do metanol, entre outros já se encontra estudado, havendo no entanto uma falha nos estudos da reforma auto-térmica do bio-óleo e dos seus compostos modelo. Vagia e Lemonidou⁴¹ estudaram a reforma auto térmica do ácido acético. Através do software *Aspen Plus* 11.1 foram estudadas variáveis importantes no processo como a razão S/C, a temperatura e pressão e foi calculada a quantidade ótima de oxigênio necessária para obter um processo auto-térmico. Foi concluído que a distribuição dos produtos da reação depende destes fatores e que a temperatura é a variável que mais afeta a quantidade de hidrogênio produzida. A 626,9 °C, com uma razão S/C de 6 e a pressão de 1 atm se obtém o maior rendimento em hidrogênio e a quantidade ótima de oxigênio, ou seja, O_2/C é de 0,33.

5. Conclusões

Com o presente trabalho conclui-se que a grande demanda energética aliada à necessidade de se utilizar combustíveis alternativos serve de justificativa para o estudo e implementação de novas tecnologias na área das energias renováveis. As potencialidades do hidrogênio como vetor energético são cada vez mais notáveis e a sua produção a partir do bio-óleo proveniente da biomassa poderá reduzir significativamente a dependência atual por combustíveis fósseis.

De todos os processos mencionados para a produção de hidrogênio a partir do ácido

acético, a reforma a vapor é de fato o processo mais desenvolvido. Os catalisadores de Ni são os mais utilizados nos processos de reforma, mas têm facilidade de formação de coque e como consequência a desativação do catalisador. Como uma das preocupações em qualquer processo é a integração energética, realça-se a oxidação parcial e a reforma auto térmica por serem processos termicamente suficientes. Contudo, existe ainda uma grande necessidade no desenvolvimento destes processos em variáveis como o melhor tipo de catalisador e as condições operacionais ótimas para a produção de hidrogênio.

Referências Bibliográficas

- ¹ Balanço energético nacional. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%A9ntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2013_Web.pdf>. Acesso em: 14 abril 2014.
- ² Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A. Comparative study of different cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 981. [CrossRef]
- ³ Basagiannis, A. C.; Verykios, X. E. Catalytic Steam Reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3343. [CrossRef]
- ⁴ Li, Z.; Hu, X.; Zhang, L.; Lu, G. Renewable hydrogen production by mild-temperature steam reforming of the model compound acetic acid derived from bio-oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *355*, 123. [CrossRef]
- ⁵ Mourant, D.; Lievens, C.; Gunawan, R.; Wang, Y.; Hu, X.; Wu, L.; Syed-Hassan, S. S. A.; Li, C. Z. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. *Fuel* **2013**, *108*, 400. [CrossRef]

- ⁶ Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming. *Journal of Catalysis* **2010**, *269*, 388. [CrossRef]
- ⁷ Wikipedia, a enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_e_tanoico>. Acesso em: 26 dezembro 2013.
- ⁸ Hu, X.; Lu, G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *261*, 43. [CrossRef]
- ⁹ Assaf, P. G. M.; Nogueira, F. G. E.; Assaf, E. M. Ni and Co Catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass. *Catalysis Today* **2013**, *213*, 2. [CrossRef]
- ¹⁰ Trane, R.; Dahl, S.; Skjøth-Rasmussen, M. S.; Jensen, A. D. Catalytic steam reforming of bio oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 6447. [CrossRef]
- ¹¹ Mohanty, P.; Patel, M.; Pant, K. K. Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu-Zn supported calcium aluminate. *Bioresource Technology* **2012**, *123*, 558. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Takanahe, K.; Aika, K.; Seshan, K.; Lefferts, L. Mechanistic aspects of catalytic steam reforming of biomass-related oxygenates. *Topics in Catalysis* **2008**, *49*, 68. [CrossRef]
- ¹³ Takanahe, K.; Aika, K.; Seshan, K.; Lefferts, L. Sustainable hydrogen from bio-oil/steam reforming of acetic acid as a model oxygenate. *Journal of Catalysis* **2004**, *227*, 101. [CrossRef]
- ¹⁴ Takanahe, K.; Aika, K.; Inazu, K.; Baba, T.; Seshan, K.; Lefferts, L. Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 263. [CrossRef]
- ¹⁵ Roh, H. S.; Jun, K. W.; Dong, W. S.; Chang, J. S.; Park, S. E.; Joe, Y. I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *181*, 137. [CrossRef]
- ¹⁶ Biswas, P.; Kunzru, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: effect of support and metal loading. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 969. [CrossRef]
- ¹⁷ Li, S. R.; Li, M. S.; Zhang, C. X.; Wang, S. P.; Ma, X. B.; Gong, J. L. Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: effect of support on product distribution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2940. [CrossRef]
- ¹⁸ Zheng, X.; Yan, C.; Hu, R.; Li, J.; Hai, H.; Luo, W.; Guo, C.; Li, W.; Zhou, Z. Hydrogen from acetic acid as the model compound of biomass fast-pyrolysis oil over Ni catalyst supported on ceria-zirconia. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 12987. [CrossRef]
- ¹⁹ Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *351*, 111. [CrossRef]
- ²⁰ Hu, X.; Lu, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 376. [CrossRef]
- ²¹ Hu, R.; Yan, C.; Zheng, X.; Liu, H.; Zhou, Z. Carbon deposition on Ni/ZrO₂-CeO₂ catalyst during steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 6033. [CrossRef]
- ²² Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming. *Journal of Catalysis* **2010**, *269*, 388. [CrossRef]
- ²³ Zhao, X.; Perry, S. S.; Horvath, J. D.; Gellman, N. J. Adsorbate induced kink formation in straight step edges on Cu (533) and Cu (221). *Surface Science* **2004**, *553*, 217. [CrossRef]
- ²⁴ Lemonidou, A. A.; Goula, M. A.; Vasalos, I. A. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% nickel calcium aluminate catalysts – effect of preparation method. *Catalysis Today* **1998**, *46*, 175. [CrossRef]
- ²⁵ Goula, M. A.; Lemonidou, A. A.; W. Grunert, W.; Baerns, M. Methane partial oxidation to synthesis gas using nickel on

- calcium aluminate catalysts. *Catalysis Today* **1996**, *32*, 149. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Lemonidou, A. A.; Stamboul, A. E.; Tjatjopoulos, G. J.; Vasalos, I. A. Partial Oxidation of methane to synthesis gas over unpromoted and (0.1-0.5%) Ni-promoted calcium aluminate catalysts. *Catalysis Letters* **1997**, *43*, 235. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Yang, S.; Kondo, J. N.; Hayashi, K.; Hirano, M. Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *277*, 239. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Goula, M. A.; Lemonidou, A. A.; Efstathiou, A. M. Characterization of Carbonaceous Species Formed during Reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO–Al₂O₃ Catalysts Studied by Various Transient Techniques. *Journal of Catalysis* **1996**, *161*, 626. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 212. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Dave, C. D.; Pant, K. K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. *Renewable Energy* **2011**, *36*, 3195. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Pant, K. K.; Mohanty, P.; Agarwal, S.; Dalai, A. K. Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni-Co catalysts. *Catalysis Today* **2013**, *207*, 36. [[CrossRef](#)]
- ³² Hu, X.; Lu, G. Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co-Ce/Al₂O₃ and Co-La/Al₂O₃ catalysts – The promotion effect of Ce and La addition. *Catalysis Communications* **2010**, *12*, 50. [[CrossRef](#)]
- ³³ Ribeiro, V. M.; Neto, R. C. R.; Passos, F. B.; Noronha, F. B.; *Resumos do 16º Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão, Brasil, 2011. [[Link](#)]
- ³⁴ Adhikari, S.; Fernando, S. D.; Haryanto, A. Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management* **2009**, *50*, 2600. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Chaubey, R.; Sahu, S.; James, O. O.; Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable source. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *23*, 443. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Rennard, D.; French, R.; Czernik, S.; Josephson, T.; Schmidt, L. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *25*, 4048. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Esteves, L. M. M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Superior Técnico, 2013. [[Link](#)]
- ³⁸ Brijaldo, M. H.; Ramos, G.; Rojas, H. A.; Ramirez, J. J.; Passos, F. B.; *Resumo do 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul*, Gramado, Brasil, 2013. [[Link](#)]
- ³⁹ Davidian, T.; Guillaume, N.; Daniel, C.; Mirodatos, C. Continuous hydrogen production by sequential catalytic cracking of acetic acid Part I. Investigation of reaction conditions and application to two parallel reactors operated cyclically. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *335*, 64. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Chattanathan, S. A.; Adhikari, S.; Abdoulmoumine, N. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *16*, 2366. [[Link](#)]
- ⁴¹ Vagia, E. C.; Lemonidou, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 2489. [[CrossRef](#)]