

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Reforma a Vapor do Etanol sobre Catalisadores de Ni e Co Suportados”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Autora: Janete Werle de Camargo Liberatori

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

São Carlos – SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L695rv

Liberatori, Janete Werle de Camargo.

Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e
Co suportados / Janete Werle de Camargo Liberatori. -- São
Carlos : UFSCar, 2004.

109 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2004.

1. Catálise. 2. Reforma a vapor. 3. Álcool. 4. Níquel.
5. Cobalto. I. Título.

CDD: 660.2995(20^a)

Ao meu marido Leandro pelo apoio, amor, confiança e compreensão. Aos meus pais Paulo e Maria pelo amor e pela formação. Aos meus irmãos Junior, Márcio, Joanilda e Flávio, pelo carinho e incentivo.

O mérito deste trabalho também é de vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. **José Maria Corrêa Bueno**, pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A Professora Dra. **Clélia Mara de Paula Marques** pela colaboração, incentivo e amizade.

Ao professor Dr. **Fábio B. Passos** pelo incentivo para o desenvolvimento do trabalho na área de catálise.

Ao programa de **Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química** pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento desta Dissertação.

A doutoranda Natália V. Parizotto pela amizade, parceria na preparação dos catalisadores e análises de TPR e grande incentivo no decorrer deste trabalho.

A doutoranda Lilian Feio pela enorme amizade, pela presença em todos os momentos e pelo apoio nos ensaios de reforma a vapor do etanol.

A pesquisadora Sônia Damyanova do Institute of Kinetics and Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgária, pelas importantes sugestões no início deste trabalho.

Aos professores Mansur e Everaldo pela colaboração nos resultados deste trabalho.

Ao mestre Augusto pelo auxílio no início do trabalho e pela amizade.

Aos técnicos Oscar, Rômulo e Espanhol pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos Joelmir, Kleper, Leonardo, Bene, Ana Cláudia, André, Sânia, Rosilene, Cássia, Carlos, Alexandre, Juliana, Leandro, Eliezer, Luciana, Patrícia e Bia pelo apoio e amizade.

A minha sogra e amiga Cristina pelo carinho e incentivo.

As amigas Rosane e Deana que mesmo distante estiveram sempre presentes com incentivo e amizade.

Aos colegas, funcionários e professores do DEQ/UFSCar que contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Símbolos	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 Condições operacionais para a reforma a vapor do etanol	05
2.2. Catalisadores	07
2.3. Formação de coque	13
2.4. Caracterização dos catalisadores	17
2.4.1. Redução a Temperatura Programada (TPR)	17
2.4.2. Área Superficial Específica (B.E.T.)	20
2.4.3. Difração de Raios X (DRX)	21
3. OBJETIVO	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Escolha dos catalisadores para a reforma a vapor do etanol	24
4.1.1. Reagentes utilizados	25
4.2. Preparação dos catalisadores	26
4.3. Ativação dos catalisadores	29
4.4. Caracterização dos catalisadores	29
4.4.1. Redução à temperatura programada (TPR)	30

4.4.2. Área superficial total e volume de poros	30
4.4.3. Difração de Raios X (DRX)	30
4.4.4. Análise de Carbono (ATG)	31
4.5 Ensaio Catalítico	31
4.5.1. Procedimento experimental	33
4.5.1.1. Análise cromatográfica	33
4.5.1.1.1. Condições operacionais do cromatógrafo	33
4.5.2. Análise dos efluentes do reator	34
4.5.2.1. Número de mols	34
4.5.2.2. Conversão do etanol	34
4.5.2.3. Distribuição dos diferentes produtos	35
4.5.2.4. Atividade dos catalisadores	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
1ª. Parte: Caracterização dos Catalisadores e Análise de Estabilidade Catalítica	39
5.1. Caracterização dos catalisadores	40
5.1.1. Redução a temperatura programada (TPR)	40
5.1.1.1. Redução do catalisador 15%Ni/Al ₂ O ₃	40
5.1.1.2. Perfil de Redução dos catalisadores Ni/Al promovidos com Sn	42
5.1.1.3. Perfil de Redução dos catalisadores Ni/Al promovidos com Ag	43
5.1.1.4. Perfil de Redução do catalisador 15Ni/12La-Al	44
5.1.1.5. Perfil de redução do catalisador 13Co/Si	44
5.1.1.6. Perfil de redução dos catalisadores de Co/Al ₂ O ₃ e Co/La-	46
Al ₂ O ₃	

5.2. Área superficial total e volume de poros	49
5.3. Difração de Raios X (DRX)	51
5.3.1. Catalisadores de níquel	51
5.3.2. Catalisadores de cobalto	52
5.4. Efeito da adição de promotores na estabilidade dos catalisadores	56
5.4.1. Influência da adição de Sn	59
5.4.2. Influência da adição de Ag	62
5.5. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre catalisador de Co suportado em SiO ₂ .	67
5.6. Conclusões parciais	74
2^a. Parte: Estudo das Reações sobre os Catalisadores de Níquel e Cobalto Suportados	77
6.1. Introdução	78
6.2. Testes catalíticos	79
6.2.1. Análise da velocidade de formação dos produtos em fase homogênea, com a temperatura de reação	79
6.2.2. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os diferentes catalisadores de Ni suportados	81
6.2.3. Atividade dos suportes Al ₂ O ₃ e La-Al ₂ O ₃ na conversão do etanol e distribuição de produtos.	85
6.2.4. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores com diferentes cargas de Co suportados em La-Al ₂ O ₃ .	87
6.2.5. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores de Co suportados em diferentes suportes	90

6.2.6. Possível mecanismo para as reações que ocorrem sobre os catalisadores de níquel e cobalto suportados	94
6.3. CONCLUSÕES	103
7. Sugestões para trabalhos futuros	104
8. REFERÊNCIAS	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais promotores para os catalisadores de níquel.....	16
Tabela 4.1 - Catalisadores preparados para a reforma a vapor do etanol.....	29
Tabela 5.1 - Influência da adição de promotores na área superficial total (S_{BET}), volume de poros (V_{poros}) e raio médio de poros (R_{poros}) dos catalisadores de Ni/Al.	49
Tabela 5.2 - Distribuição dos produtos CO mais CO ₂ , e CH ₄ , na temperatura de 500°C (razão molar H ₂ O/EtOH=2, vazão de alimentação da mistura líquida=2mL/h.....	58
Tabela 5.3 - Velocidade de deposição de carbono nos catalisadores (r_C) após o uso em reação na temperatura de 600°C com diferentes razões H ₂ O/EtOH ($R_{H_2O/EtOH}$), massa de catalisador $m_{cat}=0,200g$ e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos=2mL.....	61
Tabela 5.4. - Velocidade de deposição de carbono nos catalisadores (r_C) após o uso em reação na temperatura de 600°C com diferentes razões H ₂ O/EtOH ($R_{H_2O/EtOH}$), massa de catalisador $m_{cat}=0,200g$ e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos=2mL.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático de sistema para geração de hidrogênio para célula a combustível.....	02
Figura 2.1 - Comparação de conversão e seletividade de vários catalisadores para a produção de hidrogênio.....	09
Figura 2.2 - Modelo proposto para descrever a excepcional estabilidade do catalisador de Ni/La ₂ O ₃	10
Figura 2.3 - Curva de análise térmica diferencial da alumina não dopada e dopada com 1% de óxido de lantânio.....	11
Figura 2.4 - Área superficial da alumina promovida com óxido de lantânio, sinterizada por 40 horas a 840°C com vapor a 12 bar.....	12
Figura 2.5 - Modelo de representação da desidroxilação na região de contato entre duas partículas adjacentes.....	13
Figura 4.1 - Equipamento utilizado nos testes de atividade catalítica e seletividade.	32
Figura 5.1 - Perfil de TPR da amostra 15Ni/Al.....	41
Figura 5.2 - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de Ni/Al promovidos por Sn.....	42
Figura 5.3 - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de Ni/Al promovidos por Ag.....	43
Figura 5.4 - Perfil de redução dos catalisadores 15Ni/Al e 15Ni/12La-Al.....	44
Figura 5.5. Perfil de redução do catalisador 13%Co/SiO ₂	45
Figura 5.6. Perfil de redução dos catalisadores 12%Co/Al ₂ O ₃ e 12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	46

Figura 5.7 - Perfil de redução dos catalisadores 1%Co/12%La-Al ₂ O ₃ , 6%Co/12%La-Al ₂ O ₃ e 12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	48
Figura 5.8 - Difrátogramas de Raios X dos catalisadores 15%Ni/Al ₂ O ₃ e 15%Ni/12%La-Al ₂ O ₃	51
Figura 5.9. Difrátogramas de Raios X das séries de catalisadores de Ni promovido.	
(A) Catalisadores 0,3%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃ e 0,6%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	52
(B) Catalisadores 15Ni/Al ₂ O ₃ , 0,5Sn/15Ni/Al ₂ O ₃ e 3Sn/15Ni/Al ₂ O ₃	52
Figura 5.10 - Difrátogramas dos catalisadores 12%Co/Al ₂ O ₃ e 12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	53
Figura 5.11 - Difrátograma dos catalisadores 1%Co/La-Al, 6%Co/La-Al e 12%Co/La-Al.....	54
Figura 5.12. Difrátograma do catalisador 13Co/SiO ₂	55
Figura 5.13 - Catalisador 15%Ni/Al ₂ O ₃ . Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H ₂ O/EtOH=2, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h, m _{cat} =120mg).....	56
Figura 5.14 - Efeito da temperatura na conversão dos produtos. Razão molar H ₂ O/EtOH=2, m _{cat} =0,120g, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h.....	59
Figura 5.15 - Efeito da temperatura na conversão dos produtos. Razão molar H ₂ O/EtOH=2, m _{cat} =0,120g, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h.....	63
Figura 5.16. Distribuição dos produtos para o catalisador 13%Co/SiO ₂ . Razão molar H ₂ O/EtOH=3, m _{cat} =0,120g, vazão de alimentação da mistura de reagentes	

líquidos de 2 mL/h.....	69
Figura 5.17 - Reforma a vapor do etanol sobre catalisador 13%Co/SiO ₂ , em uma pequena faixa de temperatura (H ₂ O/EtOH=3, m _{cat} =0,120g).....	71
Figura 5.18 - Catalisador 30%Cu/0,303Co/SiO ₂ , (m _{cat} =0,120g, H ₂ O/EtOH=3).....	73
Figura 6.1 - Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H ₂ O/EtOH=3, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h e sem catalisador).....	79
Figura 6.2 - Conversão do etanol em função da temperatura para razões água/etanol de 2, 3 e 4.....	81
Figura 6.3. Efeito da temperatura na conversão do etanol e distribuição de produtos (m _{cat} =0,120g, R _{H₂O/EtOH} =6 e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h).....	82
Figura 6.4 - Atividade dos catalisadores 15%Ni/Al ₂ O ₃ e 15%Ni/12%La-Al ₂ O ₃ em baixa temperatura.....	84
Figura 6.5 - Atividade dos suportes para conversão do etanol e formação dos produtos. (m _{sup} =0,120g, R _{H₂O/EtOH} =6, vazão de reagentes líquidos de 2 mL/h)	
(A) Suporte Al ₂ O ₃	86
(B) Suporte 12%La-Al ₂ O ₃	86
Figura 6.6 - Distribuição de produtos para os catalisadores 1%, 6% e 12% de cobalto suportados La-Al ₂ O ₃ (m _{cat} =0,120g, R _{H₂O/EtOH} =6).	
(A) 1%Co/12%La-Al ₂ O ₃	89
(B) 6%Co/12%La-Al ₂ O ₃	89
(C) 12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	89
Figura 6.7 - Distribuição de produtos para o catalisador 13%Co/SiO ₂	

($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$, $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=6$).....	91
Figura 6.8 - Distribuição de produtos para o catalisador 12%Co/Al ₂ O ₃	
($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$ e $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=6$).....	91
Figura 6.9 - Energia de Ativação para as espécies em Ni (211) e Ni (111). Fonte:	
Bengaard 2002.....	98

LISTA DOS SÍMBOLOS

BET - Área Superficial Específica

C1 - Espécie de produto formado com um carbono

EtOH - Etanol

DRX - Difração de Raios X

g_{carbono} - gramas de carbono

g_{Ni} - gramas de níquel

m_{cat} - massa de catalisador

m_{sup} - massa de suporte

r_{C} - velocidade de deposição de carbono

$R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}$ - razão molar água/etanol

RTR - Resposta Térmica Relativa

T - temperatura

TCD - Detector de Condutividade Térmica

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

TPR - Redução a Temperatura Programada

Resumo

Os catalisadores de Ni e Co suportados em Al_2O_3 e $12\%\text{La-Al}_2\text{O}_3$ e o suporte $12\%\text{La-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo processo de impregnação com solução aquosa de nitrato destes metais. Os catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), área superficial específica (B.E.T.) e por difração de Raios X (DRX). A velocidade da reação de decomposição do etanol em fase homogênea torna-se significativa em relação à reação heterogênea em temperaturas superiores a 620°C . O catalisador de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ com alta carga de Ni (15%) é ativo para desidrogenação e hidrogenólise em temperaturas $<500^\circ\text{C}$, apresentando alta seletividade para formação de CH_4 e CO . Em temperatura $>500^\circ\text{C}$ tem-se a reforma a vapor do CH_4 formado. Os catalisadores de $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ com alta carga de Co (12%) são ativos para desidrogenação em temperaturas $<480^\circ\text{C}$, apresentando alta seletividade para reforma do etanol, formando predominantemente CO_2 . A presença La nos catalisadores de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ suprime a atividade e seletividade para formação de CH_4 . O decréscimo do teor de Co de 12 para 1 % nos catalisadores de $\text{Co/La-Al}_2\text{O}_3$ proporciona um decréscimo na seletividade para desidrogenação do etanol em baixa temperatura, por outro lado proporciona maior exposição da área do suporte $\text{La-Al}_2\text{O}_3$, o qual é ativo para desidratação do etanol. Os catalisadores de Ni ou Co apresentaram alta atividade para deposição de carbono. As adições de promotores Ag e Sn não resultaram em efeito positivo para suprimir a deposição de carbono. O aumento na razão água/etanol mostrou-se como a principal forma para inibir a deposição de carbono sobre estes catalisadores.

Abstract

The Ni and Co catalysts supported on Al₂O₃ and 12%La-Al₂O₃ and the carrier 12%La-Al₂O₃ were prepared by impregnation of the support with an aqueous solution of corresponding nitrates metals. The catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR), specific surface area (B.E.T.) and X-Ray Diffraction (XRD). The reaction rate for decomposition of ethanol in homogeneous phase becomes significant relative to the heterogeneous reaction at higher temperature ($\geq 620^{\circ}\text{C}$). The Ni/Al₂O₃ catalyst with higher Ni loading (15 wt.%) is active for dehydrogenation and hydrogenolysis of ethanol at temperatures lower than 500°C, showing high selectivity to CH₄ and CO. The rate to steam reforming of CH₄ over Ni/Al₂O₃ catalyst became significant at temperature higher than 500°C. The Co/Al₂O₃ catalyst with high Co loading (12 wt %) is mainly active for dehydrogenation at temperatures lower than 480°C, showing high selectivity to steam reforming of ethanol, forming predominantly CO₂. The selectivity to CH₄ was suppressed on La-containing catalysts (Ni/La-Al₂O₃ and Co/La-Al₂O₃). The decreasing Co loading from 12 to 1 wt % in the Co/La-Al₂O₃ catalyst provides a decreasing on the selectivity to dehydrogenization of ethanol. The La-Al₂O₃ support shows active sites for dehydrogenation of ethanol, these sites are blocked increasing the Co loading. The Ni and Co catalysts show activity for carbon deposition. The addition of the promoters Ag and Sn have no positive effect to suppress the carbon deposition. The carbon deposition was suppressed increasing water/ethanol ratio up to stoichiometric ratio.

1. Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo. O PROALCOOL, iniciado em 1975 como alternativa à gasolina importada, atingiu o seu apogeu em 1985, quando cerca de 76% da frota de veículos de passeio era movida a álcool (IBGE, 2000) [Tomasquim - 2003]. Estudos recentes buscam apresentar outras formas de se utilizar esta matéria prima. Uma das alternativas apresentadas é a de se utilizar o etanol como fonte de hidrogênio para ser utilizado como combustível para células a combustível. Algumas das principais vantagens do uso do etanol neste processo são:

- Combustível de alta densidade energética;
- Reduzida emissão de gases de efeito estufa;
- Menor toxicidade que o metanol e a gasolina;
- Mais fácil de reformar que a gasolina, hidrocarbonetos e a maioria dos combustíveis alternativos devido a sua estrutura molecular relativamente simples [Tomasquim – 2003].

Além das vantagens acima citadas, o etanol ainda apresenta-se como matéria prima promissora para a produção de hidrogênio por também ser produzido a partir de fontes renováveis (biomassa).

Os sistemas para geração de hidrogênio para células a combustível podem ser representados esquematicamente conforme apresentado na Figura 1. Estes sistemas são formados pelo acoplamento dos reatores químicos de reforma, reação Shift e oxidação seletiva do CO. Embora exista um reator específico para a reação Shift, os catalisadores muito ativos para a reação de reforma também são

ativos para esta reação. Porém a reação Shift é uma reação exotérmica reversível [Rostrup-Nielsen - 1999] e nas condições da reação de reforma obtêm-se altas concentrações de CO para uma célula a combustível. Desta forma, para obter-se baixas concentrações de CO torna-se necessário trabalhar na saída do reator Shift em temperaturas da ordem de 220°C. A remoção do CO é necessária especialmente quando se trabalha com células a combustível que utilizam catalisadores a base de platina, como por exemplo as células do tipo SPFC (Solid Polymer Fuel Cell, pilha de combustível de polímero sólido), pois o CO é um inibidor da platina (Pt) e a sua concentração tem de ser reduzida para concentrações entre 10-100 ppm (http://www.amerlis.pt/fuel_cell/fuelcell.htm).

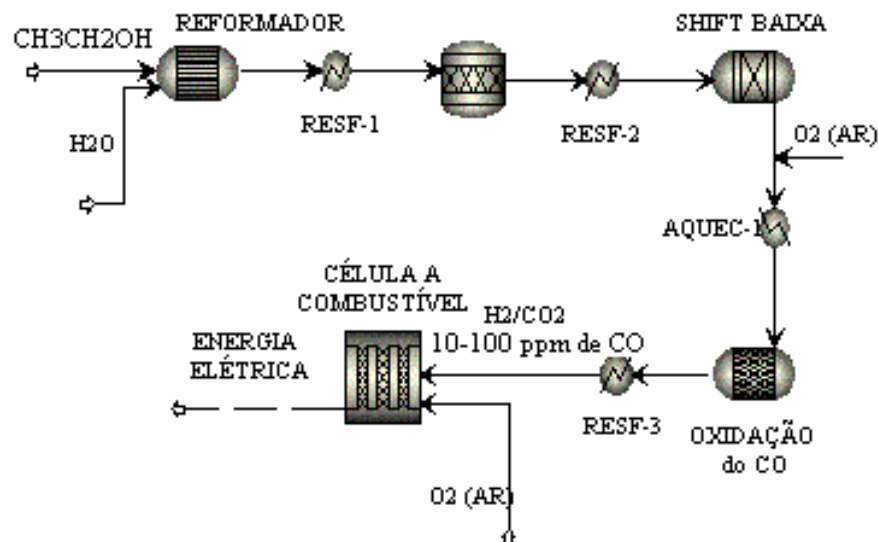


Figura 1. Diagrama esquemático de sistema para geração de hidrogênio para célula a combustível.

A geração de hidrogênio, a princípio, poderia ser efetuada segundo duas tecnologias:

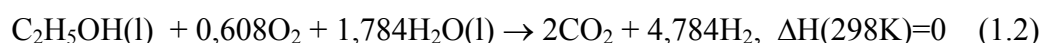
a) Reforma a vapor

A reação global de reforma a vapor do etanol para a máxima produção de hidrogênio, reação endotérmica, pode ser representada pela equação estequiométrica (1.1), a qual pode ser descrita pelas reações de reforma a vapor (1.2) e de deslocamento gás-água (1.3) [Fatsikostas – 2002]:



b) Reforma auto-térmica

A reação de “reforma auto-térmica” é o resultado do acoplamento das reações de oxidação com as reações de reforma de tal maneira que o calor de reação resultante seja zero, conforme processo apresentado por Ioannides, 2001, que pode ser representado pela reação global:



O principal desafio encontrado no processo de reforma a vapor está na alta desativação dos catalisadores utilizados, por deposição de carbono. Estudos termodinâmicos apontam a necessidade de se trabalhar com alta razão água/etanol [Garcia e Laborde - 1991], que é uma condição desfavorável para a formação de carbono. Porém, um aumento na quantidade de água resulta em um acréscimo no custo operacional. Outra alternativa pode ser o uso de promotores para os catalisadores, que aparecem como sendo eficientes na redução da formação de carbono na reforma a vapor de hidrocarbonetos [Trimm - 1999]. O uso destes promotores poderia ser interessante pois permitiria que se trabalhasse com razão

água/etanol próxima do valor estequiométrico para máxima formação de hidrogênio (reação 1.1).

Sendo assim, neste trabalho está sendo estudada a reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de metal não nobre (Ni e Co), buscando-se entender este processo e então melhorar os catalisadores no sentido de diminuir a desativação dos mesmos por deposição de carbono, aumentando sua vida útil e com isso aumentar a produção de hidrogênio por grama de catalisador usado.

2. Revisão Bibliográfica

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

Neste capítulo faz-se uma breve análise dos estudos já realizados sobre a reforma a vapor do etanol para a produção de hidrogênio, buscando conhecer as melhores condições de trabalho e dando ênfase principalmente no que diz respeito aos tipos de catalisadores utilizados neste processo.

2.1. Condições operacionais para a reforma a vapor do etanol

Entre os combustíveis líquidos, etanol promete ser uma fonte de hidrogênio, pois ele pode ser facilmente produzido de fontes renováveis (biomassa). Também é menos tóxico que o metanol ou outros hidrocarbonetos. A reação global de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol corresponde a formação de 6 mols de H₂ por mol de etanol.



O processo consiste, em geral, de uma reforma a vapor e um reator de oxidação seletiva para oxidação do CO [Ioannides - 2001].

Ioannides e colaboradores, 2001, estudaram a termodinâmica da reforma do etanol por duas formas de fornecimento de calor, uma externa e outra interna ao reator. Na reforma onde o calor é fornecido externamente, o combustível é queimado externamente para fornecer o calor requerido para a reforma e este combustível quando proveniente dos gases não convertidos no processo de

reforma torna o processo economicamente viável. No caso da reforma onde o calor é fornecido internamente, ar é co-alimentado com etanol e água e o calor requerido é fornecido por combustão de uma fração de etanol.

Os autores observaram que as melhores condições de trabalho para a produção de hidrogênio, para ambas as formas de fornecimento de calor, estão em trabalhar a uma pressão próxima da pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 900K e razão de alimentação água/etanol estequiométrica (R=3).

Garcia e Laborde, 1991, analisaram em seu trabalho computacional, a reforma do etanol considerando a existência de somente espécies gasosas em equilíbrio. Os autores observaram os efeitos de temperatura, pressão e razão de alimentação água/etanol. A temperatura foi variada entre 400 e 800 K, a pressão de 1 a 9 atm e a razão de alimentação água/etanol foi entre 10/1-1/10. Como resultado, eles obtiveram que os melhores parâmetros para a reforma a vapor do etanol são: pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 650 K e água em excesso.

Considerando o alto custo acarretado na evaporação da água para a reação de reforma a vapor do etanol, seria interessante trabalhar-se com razão água/etanol próxima ao seu valor estequiométrico para maior produção de hidrogênio (razão 3). Sendo assim, para auxiliar neste processo seria interessante o desenvolvimento de catalisadores ativos para esta reação, de forma a se obter esta máxima produção de hidrogênio com baixo custo operacional.

2.2. Catalisadores

No caso do etanol, alguns trabalhos foram publicados recentemente sobre o uso de Rh/Al₂O₃ [Freni – 2001, Cavallaro - 2001], Ni/La₂O₃ [Fatsikostas - 2002], Co/MgO e Ni/MgO [Freni - 2003], Cu, Ni, Pt ou Rh em vários suportes [Cavallaro - 1996] e sistema de dois leitos catalíticos de Pd/C e Ni/alumina [Galvita - 2001].

Llorca e colaboradores, 2002, estudaram a reação entre etanol e água em uma faixa de temperatura de 573-723 K e pressão atmosférica sobre catalisador de cobalto suportado. O catalisador com 1% de cobalto foi preparado por impregnação de Co₂(CO)₈ em MgO, γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂, e Sm₂O₃. Dependendo do suporte, diferentes fases do cobalto foram identificadas por microscopia eletrônica de transmissão: partículas metálicas de cobalto, Co₂C, CoO e La₂CoO₄. Os autores observaram que a extensão e natureza da deposição de carbono foram dependentes da amostra analisada e da temperatura de reação. Amostras suportadas em ZnO mostraram o melhor comportamento catalítico, onde foram obtidas cerca de 100% de conversão, seletividade de 73,8% para o H₂ e de 24,2 para o CO₂. Estes resultados foram obtidos com uma razão água/etanol de 13:1 e faixas de temperatura entre 573-723 K. Foi observado que a conversão do etanol e a produção de H₂ e CO₂ aumentaram com a temperatura para todos os catalisadores comparados, com os vários suportes correspondentes. Os autores sugerem como melhor opção para a

reforma a vapor do etanol o catalisador com Co/ZnO, nas condições operacionais por eles utilizadas.

Fatsikostas e colaboradores, 2002, investigaram a reforma a vapor do etanol com catalisadores de níquel suportado em La₂O₃, Al₂O₃, YSZ e MgO, e também com metais nobres como Ru/TiO₂ e Rh/Al₂O₃, sob condições operacionais de T=750°C, razão molar água/etanol de 3:1 ou 2:1 e pressão atmosférica. Os resultados revelaram que o catalisador de Ni/La₂O₃ exibiu maior atividade e seletividade para a produção de hidrogênio e, mais importante, longa estabilidade térmica para a reforma a vapor do etanol. O catalisador 3% Ru/TiO₂ exibiu melhor comportamento mas a conversão do etanol e a seletividade para hidrogênio mostraram-se significativamente menores que os valores correspondentes obtidos com 20% Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). O catalisador 0,5% Rh/Al₂O₃ exibiu atividade comparável ao Ni/(La₂O₃/Al₂O₃). Entretanto, a seletividade para produção de hidrogênio é inferior ao catalisador de ródio, especialmente a temperaturas menores que 750°C. As figuras abaixo apresentam os resultados obtidos em termos de conversão e seletividade:

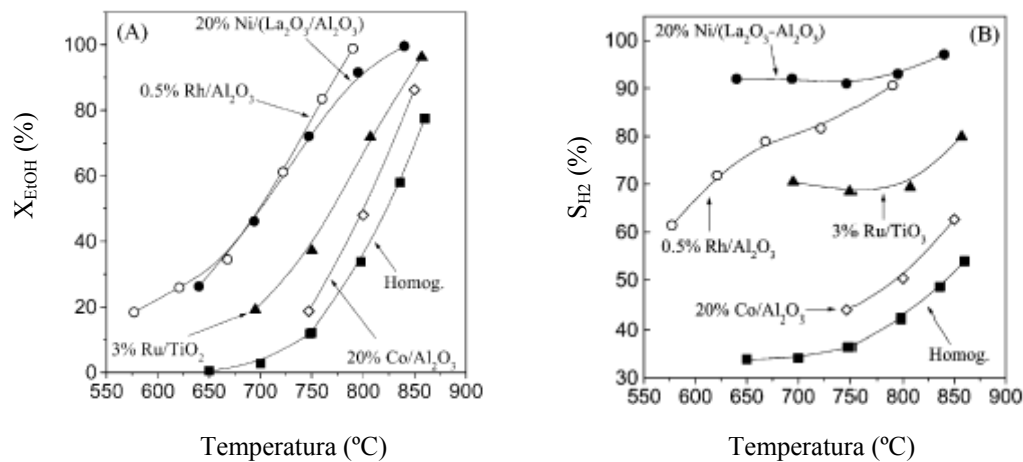


Figura 2.1. Comparação de conversão e seletividade de vários catalisadores para a produção de hidrogênio. Fonte: Fatsikostas e colaboradores, 2002.

Os autores [Fatsikostas - 2002] atribuíram como efeito para o bom resultado do catalisador de 20%Ni/(La₂O₃-Al₂O₃), o fato de que o óxido de lantânio atua na estabilização do suporte e também auxilia na gaseificação do carbono. Sendo assim propõem o esquema abaixo para explicar a alta estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃.

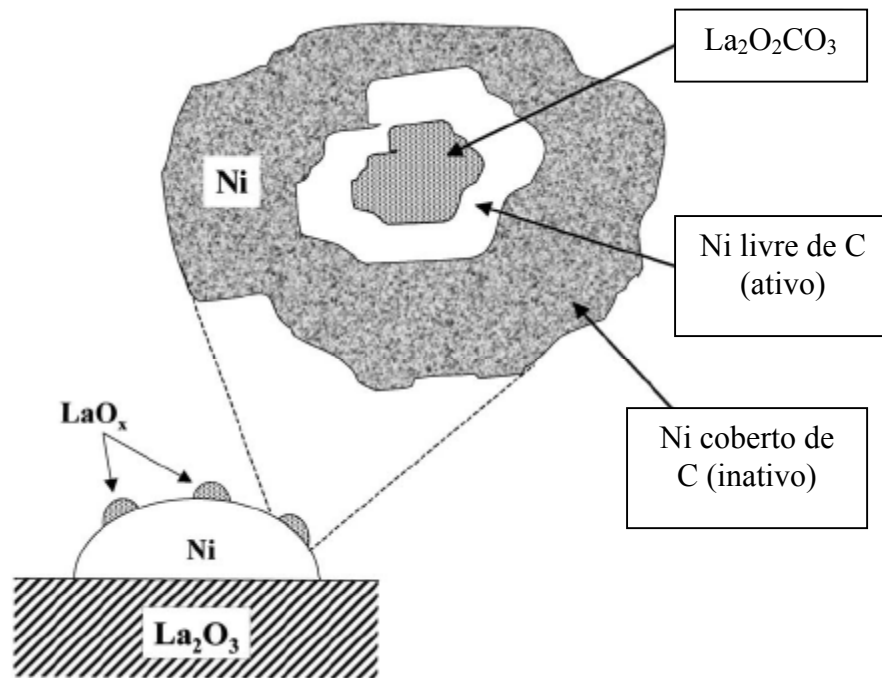
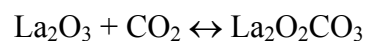
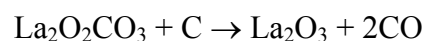


Figura 2.2. Modelo proposto para descrever a estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃

Segundo os autores, sob as condições da reação de reforma adotadas, espécies de óxido de lantânio, que decoram as partículas de Ni, reagem com dióxido de carbono para formar La₂O₂CO₃:



Espécies de oxicarbonato de lantânio reagem com o carbono superficial, à sua periferia, limpando assim a superfície de Ni do carbono depositado:



Neste caminho, o carbono superficial e periférico das partículas de oxicarbonato é removido, resultando na boa estabilidade observada, característica do catalisador.

H. Schaper e colaboradores, 1983, realizaram um estudo sobre a influência do óxido de lantânio na estabilidade térmica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte para catalisadores, e H. Schaper e colaboradores, 1985, estudaram a estabilização térmica da alumina com alta área superficial. Os autores chamaram a atenção sobre o efeito de estabilização do lantânio.

Em Schaper e colaboradores, 1983, foi trabalhado com uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada com lantânio e calcinada a 450°C por uma noite. O resultado comparativo de análise térmica diferencial feita entre os suportes de alumina dopada e não dopada com óxido de lantânio pode ser visto na figura abaixo:

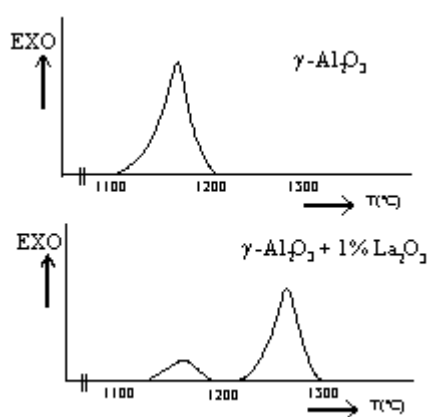


Figura 2.3. Curva de análise térmica diferencial da alumina não dopada e dopada com 1% de óxido de lantânio.

Segundo os autores, o óxido de lantânio diminui a sinterização da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela formação de aluminato de lantânio na superfície.

Em H. Schaper e colaboradores, 1985, os autores trabalharam com impregnação do suporte alumina por 1-5%mol de óxido de lantânio e os resultados obtidos para os testes de área superficial específica, após calcinação por 40 horas em temperatura de 840°C e pressão de 12 bar, são apresentados na figura abaixo:

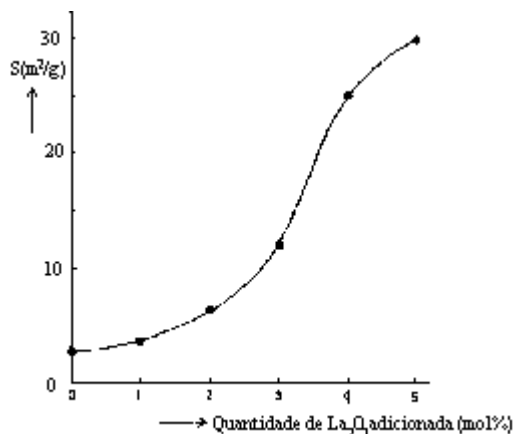


Figura 2.4. Área superficial da alumina promovida com óxido de lantânio, sinterizada por 40 horas a 840°C com vapor a 12 bar.

Os autores consideraram que a estabilização da alumina é resultado de um decréscimo da razão de difusão da superfície pela presença do aluminato de lantânio.

Slagtern e colaboradores, 1997, realizaram um estudo pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de catalisadores de 0,15%Ni/Al₂O₃ modificado por lantânio 1,7% em massa de La. Os resultados obtidos mostraram que o La está distribuído sobre toda a superfície da alumina, embora não homogeneamente. O níquel apresentava-se aleatoriamente distribuído na superfície, independentemente da presença ou não de lantânio. O catalisador promovido com 1,7% de lantânio foi mais ativo e estável que o catalisador não promovido, para a reação de reforma “seca” do metano. Os autores consideraram que a maior estabilidade do catalisador contendo lantânio, foi devido a uma aceleração na gaseificação de espécies do tipo carbonáceo formadas na superfície do catalisador, realizada pelo La.

Arai e colaboradores, 1996, citam o trabalho de Johnson onde foi proposto que os grupos hidroxila superficiais teriam um papel importante no crescimento da partícula de alumina em transição. Neste modelo, Johnson propôs que a sucessiva eliminação de água pelos grupos hidroxila residentes em partículas adjacentes causam o crescimento da partícula, gerando assim ligações Al – O – Al e trazendo mais hidroxilas adjacentes, conforme pode ser visto na figura abaixo.

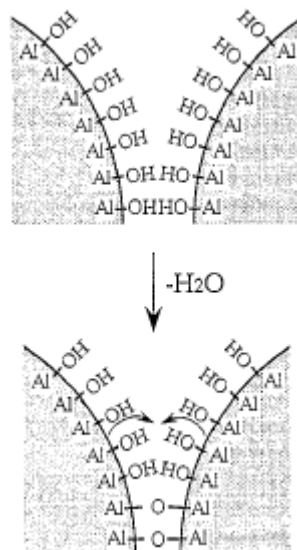


Figura 2.5. Modelo de representação da desidroxilação na região de contato entre duas partículas adjacentes

Com a desidroxilação ocorre a formação de elos entre as partículas, dando início ao crescimento destas partículas, acompanhado por perda significativa de área superficial. A presença de vapor de água no meio intensifica a perda de área pois as moléculas de água mantêm a concentração superficial de hidroxilas que iniciam a formação dos elos entre as partículas.

2.3. Formação de coque

Trimm e colaboradores, 1997, estudaram a formação de coque e a sua minimização durante as reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Segundo eles, a formação de coque nas reações de reforma a vapor resulta principalmente das reações catalíticas e o controle da formação deste coque depende do controle dos intermediários cinéticos da reação. Conforme os autores, mesmo quando a razão vapor/carbono é ajustada na alimentação para favorecer a gaseificação do carbono depositado no catalisador, a cinética do processo pode ser demorada. Em aplicação industrial, a gaseificação é acelerada pelo uso de metal alcalino ou suporte contendo metal alcalino. Materiais a base de magnésio [Rostrup-Nielsen - 1975] e potássio [Marino - 2003] são os mais usados, entretanto outros promotores podem ser desenvolvidos. O fator crítico parece ser a afinidade do suporte MgO pela água [Rostrup-Nielsen - 1974]. Tem sido demonstrado que a adição de traços de enxofre na alimentação minimiza a formação de coque [Rostrup-Nielsen - 1984, Rostrup-Nielsen - 1999].

Segundo Trimm e colaboradores, 1999, em estudo realizado para os catalisadores de níquel, a formação de carbeto foi sugerida como sendo o intermediário essencial na rota de formação de carbono. Desta maneira, é razoável que a prevenção da formação de carbeto na superfície poderia diminuir o processo de formação de coque, desde que a dissolução e a precipitação pudessem ocorrer provavelmente apenas via formação de carbeto.

A estrutura eletrônica do carbono é muito similar a estrutura eletrônica de metais tetra- e penta-valente p (tais como Ge, Sn e Pb ou As, Sb ou Bi) e de enxofre. Estes elementos contêm elétrons p “disponíveis” em sua camada mais

externa próximo a um orbital s estável. O carbetos de níquel é formado a partir da interação de dois elétrons p do carbono com três elétrons d do níquel. Desta maneira poderia ser possível que metais tetra- ou penta-valente p pudessem também interagir com elétrons 3d do Ni, de modo a reduzir a possibilidade da formação de carbetos de níquel [Trimm - 1999].

A formação de uma liga para reduzir a formação de carbetos pode ser uma possibilidade, mas ela é indesejável devido a perda das propriedades globais do níquel, visto que a reforma a vapor deve ser catalisada. No entanto, como a formação de carbetos pode ser apenas esperada na superfície, a formação de uma liga superficial poderia ser desejável. Isto significa que o segundo componente poderia estar favorecendo uma segregação superficial [Trimm - 1999].

O emprego de dopantes pode conduzir a uma segregação superficial no entanto, a formação de uma liga não necessariamente ocorre [Trimm - 1999]. O enriquecimento superficial por dopantes poderia também formar “clusters” os quais definem um “ensemble” de níquel.

O que está claro é que o emprego de dopantes (por exemplo, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ag) no desenvolvimento de catalisadores pode decrescer a formação de coque enquanto apresentam um pequeno efeito na reforma a vapor. Porém, não está certo se os dopantes atuam para prevenir a formação de carbetos ou para delinear a formação de “ensembles” na superfície [Trimm - 1999].

A Tabela 2.1 abaixo apresenta os principais promotores para o níquel analisados pelo autor [Trimm - 1999], com o objetivo de reduzir a deposição de coque no catalisador.

Tabela 2.1. Principais promotores para os catalisadores de níquel [Trimm - 1999]:

Catalisador Ni/Al ₂ O ₃	Coque formado (gmol/h.gcat)
100% Ni	0,358
75% Ni, 25% Pb	0,200
0,5% Sn, 99,5% Ni	0,210
1,75%Sn, 98,25%Ni	0,025
99%Ni, 1% Sb	0,103
99,5% Ni, 0,5% As	0,028
0,5% Ag, 99,5% Ni	0,035

Kawagoshi, H. e colaboradores, 1977, também investigaram a deposição de coque em catalisadores de níquel. Eles desenvolveram um catalisador para reforma a vapor de hidrocarbonetos o qual contém níquel como o principal componente ativo e cerca de 2mg de Ag como um promotor por 100g de catalisador e, como suporte a alumina. O emprego da prata contribui na supressão da formação de carbono e, este efeito promotor foi sugerido pelos autores estar relacionado com o aumento da reatividade entre o carbono e o vapor proporcionado pela prata.

Os autores [Kawagoshi - 1977] adicionaram ao catalisador Ni/Ag/Al₂O₃ um elemento de terra rara (La, Ce ou Y) com uma razão atômica Ag/La =1. A presença de um elemento de terra rara contribuiu na inibição da deposição de carbono e aumentou a resistência térmica do catalisador, na reforma a vapor de hidrocarbonetos.

2.4. Caracterização dos catalisadores

São apresentadas aqui as técnicas de Redução a Temperatura Programada (TPR), Medida de Área Superficial Específica (B.E.T.) e Difração de Raios X (DRX) que serão empregadas na caracterização dos catalisadores estudados neste trabalho.

2.4.1. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada é fundamentada na medida do consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associado com as reduções das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada [Cordero, 2001]. Esta técnica tem sido aplicada para identificar as espécies presentes no precursor e também para prever o grau de interação entre o suporte e as espécies óxidas do metal.

Liu e Au, 2003, encontraram para catalisadores de níquel e lantânio na forma de La_2NiO_4 suportados em alumina, a formação de quatro ou cinco picos de acordo com a temperatura de calcinação dos catalisadores. Comparando com os espectros de TPR das substâncias La_2NiO_4 e NiO , os autores atribuíram ao pico próximo de 350°C a redução de NiO superficial e a aproximadamente 400°C a redução do NiO presente na fase “bulk”. O pico próximo de 550°C foi atribuído como sendo a redução da espécie de La_2NiO_4 . Os autores encontraram ainda um

pico a 750°C ao qual foi atribuída a redução do aluminato de níquel não estequiométrico, Ni/ γ -Al₂O₃ e outro pico a 800°C onde foi considerada a redução das espécies de NiAl₂O₄.

Li e Chen, 1995, estudaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados por impregnação e por precipitação. Os autores observaram que os catalisadores preparados por impregnação com teor de Ni de 1,8% apresentaram mais de uma espécie detectada por TPR e também forte interação do óxido de níquel com a alumina. Observaram também que os catalisadores preparados com teor de níquel de 24,8% apresentaram apenas a redução do NiO. Não foi observada a presença do espinélio NiAl₂O₄. Nos catalisadores preparados por precipitação foi observada a presença do espinélio NiAl₂O₄ em todas as amostras e também a redução de três espécies de óxido de níquel.

Chen e colaboradores, 1998, estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina e calcinados em alta temperatura (850°C). Os autores observaram nestes catalisadores a presença de apenas um pico de redução (TPR), em temperatura acima de 840°C e sugeriram como sendo a redução de espécies de NiAl₂O₄ de forte interação com o suporte.

Nichio e colaboradores, 2000, estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina e promovidos com estanho. Os autores observaram que a adição de estanho resultou na diminuição da temperatura de redução da espécie de NiO presente na fase “bulk” de aproximadamente 100°C, baixando de 600°C para

o catalisador Ni/ α -Al₂O₃, para temperaturas entre 480 e 500°C para os catalisadores Sn-Ni/ α -Al₂O₃. Este resultado é atribuído como sendo uma modificação na interação entre o óxido de níquel e o suporte, como consequência de uma forte afinidade entre os íons de níquel e de estanho.

Batista e colaboradores, 2003, estudaram catalisadores de cobalto suportados em Al₂O₃, SiO₂ e MgO e observaram que todos os materiais mostraram um pico de redução a 390°C, que foi atribuído à redução do Co₃O₄ para Co metálico. Os picos de redução centrados a 500°C (para Co/Al₂O₃ e Co/MgO) e 650°C (somente para Co/Al₂O₃) correspondem à redução do CoO_x para cobalto metálico, para um sistema com forte interação do cobalto com o suporte. Estes picos não foram observados para o Co/SiO₂ e, segundo os autores, mostraram uma ausência de interação entre as espécies de cobalto e este suporte.

Rodrigues e colaboradores, 2002, estudaram catalisadores de cobalto suportados em sílica com alta e baixa interação. Os autores observaram, por TPR, duas regiões de consumo de hidrogênio de acordo com a temperatura de redução das espécies de CoO_x presentes: (a) uma região de baixa temperatura (<550°C) e outra (b) região de alta temperatura (>550°C). Segundo os autores, os catalisadores de Co/SiO₂ de baixa interação mostraram espécies predominantes de CoO_x que são reduzidas abaixo de 550°C. E os catalisadores de Co/SiO₂ de alta interação, as espécies formadas dependem fortemente de quantidade de cobalto.

Para os catalisadores com 35 e 13% de cobalto de alta interação, foi observada a presença de dois picos de redução a 375°C e 417°C característicos da redução de partículas do tipo Co_3O_4 em duas etapas ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$). Os autores suportaram este resultado por análises de DRX.

2.4.2. Área Superficial Específica (B.E.T.)

Esta técnica visa avaliar o efeito da adição de promotores aos catalisadores no sentido de garantir maior estabilidade aos mesmos, ou seja, menor perda de área.

Segundo Shaper, 1985, a adição de lantânio ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode resultar em um ganho de até 100°C, no sentido de retardar a mudança de fases da alumina.

Parizotto, 2003, observou que a adição de uma pequena quantidade de La (1% em peso) promove maior estabilidade térmica ao suporte quando calcinado a 900°C. Observou também que para os catalisadores contendo Ni como fase ativa apresentaram um pequeno decréscimo da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação de 450°C para 800°C, e que este decréscimo é mais acentuado para a amostra contendo alto teor de La (12%). A autora sugere que este resultado pode ser devido uma maior mobilidade do óxido de níquel, com o aumento da temperatura, para amostras contendo alto teor de La.

2.4.3. Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica é empregada para a identificação das fases presentes nos catalisadores.

Xu e colaboradores, 2001, estudaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores de níquel. Os autores observaram, através da comparação dos difratogramas de DRX, que para os catalisadores com teor de níquel inferior a 7,1% em massa, não se observa a presença da fase Ni cristalina. Para teores maiores que 11,8%, aparece uma fase monocristalina de NiO, aumentando a intensidade deste sinal com o aumento do teor do metal.

Parizotto, 2003, estudou a influência da adição de vários teores de La ao suporte γ -Al₂O₃ (1%, 3% e 12%) e observou que não são verificados picos de difração de Raios X do La₂O₃. A autora observou a presença dos picos de difração característicos da γ -Al₂O₃ em 33,6°, 37,5°, 39,4°, 45-46° e 67,4°.

Batista e colaboradores, 2003, encontraram para os catalisadores Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂, a presença de picos de difração centrados a $2\theta = 32^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59^\circ$ e 65° que, segundo os autores, são indicativos da formação de Co₃O₄ (CoO_xCo₂O₃) durante a etapa de calcinação.

Rodrigues, 2001, trabalhando com catalisadores com diversos teores de cobalto suportado em sílica com baixa e alta interação, observou que o aumento do teor de Co favoreceu a formação da fase Co_3O_4 com uma estrutura do tipo espinélio. Observou também que o tamanho do cristalito e o grau de cristalinidade aumentaram com o conteúdo de cobalto.

3. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo o estudo da reação de reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de metais não nobres (Ni e Co) suportados e promovidos com Ag e Sn.

4. Materiais e Métodos

4.1. Escolha dos catalisadores para a reforma a vapor do etanol

Baseado no que foi estudado até o momento sobre a reforma a vapor do etanol, os catalisadores possíveis de serem estudados, os quais apresentam um custo que os tornam viáveis para uma aplicação, estão presentes basicamente no grupo dos metais não nobres, especialmente o Ni e o Co.

O suporte do catalisador escolhido embora possa apresentar grande influência na atividade e estabilidade dos catalisadores, sua participação é no sentido de melhorar as propriedades dos catalisadores, tais como atividade, estabilidade a deposição de carbono, e não a de determinar propriamente as propriedades catalíticas do metal. Desta forma, um metal que não apresente propriedade de atividade promissora, quando em um suporte neutro, possivelmente também não apresentará boas propriedades mudando o suporte. Por outro lado, um metal que apresente bons resultados de atividade, porém baixa resistência a deposição de carbono, então esta propriedade possivelmente poderá ser melhorada através do suporte.

Em função do exposto acima escolhemos como suporte para este trabalho a alumina, Al_2O_3 , que não deve modificar as propriedades eletrônicas do metal suportado, mas apresenta acidez suficiente para apresentar atividade significativa para a desidratação do etanol. Porém, como não é objetivo aqui desidratar o etanol, escolheu-se modificar a alumina com a adição de pequena quantidade (12% em peso) de lantânio, o qual deverá formar uma monocamada sobre a

superfície da alumina, reduzindo sua acidez e também sua interação com o metal (Ni ou Co), além de auxiliar na estabilidade destes catalisadores no sentido de reduzir a deposição de carbono.

4.1.1. Reagentes utilizados

4.1.1.1. Sólidos

O suporte alumina foi preparado utilizando-se a γ -Al₂O₃, marca Strem Chemicals, com área superficial de 200 m²/g.

O suporte sílica utilizado foi uma sílica aerosil-200 Degussa, com 200 m²/g.

O sal Ni(NO₃)₂.6H₂O – nitrato de níquel hexahidratado, 99,39% de pureza, da marca Aldrich.

O sal SnCl₂.2H₂O - cloreto de estanho, 99% de pureza, da marca Nuclear..

O sal AgNO₃ – nitrato de prata, 99,8% de pureza, da marca Merck.

O sal Co(NO₃)₂.6H₂O – nitrato de cobalto hexahidratado, 99% de pureza, da marca Aldrich.

O sal La(NO₃)₂.xH₂O – nitrato de lantânio hidratado, 99,9% de pureza, da marca Aldrich.

4.1.1.2. Líquidos

Metanol (da marca Merck), água deionizada e etanol (absoluto da marca Merck).

4.1.1.3. Gases

Para o tratamento térmico dos catalisadores foram utilizados os gases: Ar Comprimido Medicinal e N₂ (gás nitrogênio, com 99,997% de pureza), da marca A. G. A.

Para os testes de atividade e estabilidade, os gases utilizados foram o He (gás hélio) e o H₂ (gás hidrogênio), ambos com 99,997% de pureza, da marca A. G. A.

4.2. Preparação dos catalisadores

O suporte γ -Al₂O₃ foi submetido a calcinação em temperatura de 500°C, por um período de 8 horas, sendo o aquecimento partindo da temperatura ambiente e aumentando com rampa 10°C/min, em fluxo de ar sintético de 80mL/min.

Para o suporte γ -Al₂O₃ modificado com La, após a calcinação da γ -Al₂O₃ realizou-se a impregnação do mesmo, com uma solução aquosa do sal de nitrato de lantânio, com a devida concentração, de acordo com a carga do metal desejada no catalisador, seguida por secagem em estufa a 110°C por 12 horas. Após esta etapa, o material foi calcinado em fluxo de ar sintético, em temperatura de 900°C, saindo da temperatura ambiente seguindo uma rampa de 3°C/min, permanecendo então por um período de 8 horas nesta temperatura de 900°C.

Ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que não teve a adição de La, também realizou-se o tratamento térmico em fluxo de ar sintético (80mL/min), saindo da temperatura ambiente, seguindo uma rampa de 3°C/min, até 900°C, permanecendo neste patamar por um período de 8 horas.

A impregnação do metal Ni que compõe a fase ativa do catalisador, foi realizada da seguinte forma: preparou-se uma solução aquosa do sal do metal, de modo que houvesse 1 mL de água para cada grama de suporte. Em seguida, gotejou-se esta solução sobre o suporte, estando este em um bécher em banho-maria em temperatura entre 70 e 80°C. O material foi misturado continuamente com o auxílio de um bastão de vidro. Este material foi então seco em estufa por 12 horas, em temperatura de 100°C. A seguir foi realizado o tratamento térmico para a decomposição do nitrato, em fluxo de ar sintético de 80mL/min, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, partindo da temperatura ambiente até 450°C, permanecendo neste patamar por um período de 2 horas.

Os catalisadores de Ni/Al₂O₃ promovidos com Ag ou Sn foram preparados da mesma maneira que prepararam-se as amostras de Ni acima descritas. Apenas, adicionou-se o sal de cada um destes metais ao sal de Ni nas quantidades desejadas e então se preparou a solução aquosa para a impregnação ao suporte.

Para as amostras contendo Co como fase ativa, o processo de impregnação das amostras foi o mesmo utilizado na preparação das amostras de Ni/Al₂O₃. Porém, após a secagem, o precursor foi submetido ao seguinte tratamento térmico, conforme estudo realizado por Rodrigues, 2001,: a amostra foi inicialmente submetida à secagem em atmosfera renovável de N₂, com fluxo de 80 cm³/min,

elevando-se a temperatura até 100°C com uma taxa de aquecimento de aquecimento de 2°C/min e mantendo-se nesta temperatura por 1 hora. Em seguida, realizou-se a etapa de decomposição do nitrato. Elevou-se a temperatura de 100°C até 400°C a 2°C/min em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 80 cm³/min, mantendo-se neste patamar por 1 hora.

Para a amostra de Co/SiO₂, utilizou-se o catalisador preparado conforme Rodrigues, 2001,: O precursor foi obtido por impregnação incipiente a partir de soluções de nitrato de cobalto hexahidratado (99%+ - Aldrich). Quantidade apropriada de nitrato de cobalto foi dissolvida em metanol, seguindo a relação de 5 mL de metanol para cada grama de suporte (sílica com 200 m²/g – aerosil-200 Degussa). Adicionou-se essa solução em um bécher de polietileno contendo o material do suporte. Misturou-se a solução com a sílica até a formação de um gel homogêneo. Este gel foi submetido a secagem a temperatura ambiente por 24 horas. Após esta secagem, os precursores foram submetidos a secagem em atmosfera de N₂ e a tratamento térmico, segundo o processo descrito anteriormente para amostras contendo Co como fase ativa.

A composição dos catalisadores preparados para a reforma a vapor do etanol encontra-se na tabela 4.1:

Tabela 4.1 Catalisadores preparados para a reforma a vapor do etanol

Amostra	Suporte Al ₂ O ₃	Suporte SiO ₂	La (%)	Ni (%)	Sn (%)	Ag (%)	Co (%)
15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15			
0,5%Sn-15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15	0,5		
3%Sn-15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15	3		
0,1%Ag-15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15		0,1	
0,3%Ag-15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15		0,3	
0,6%Ag-15%Ni/Al ₂ O ₃	X			15		0,6	
15%Ni/12%La-Al ₂ O ₃	X		12	15			
13%Co/SiO ₂		X					13
1%Co/12%La-Al ₂ O ₃	X		12				1
6%Co/12%La-Al ₂ O ₃	X		12				6
12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	X		12				12

4.3. Ativação dos catalisadores

Os precursores na forma de óxidos, foram submetidos a uma redução, também chamada de ativação, em hidrogênio. A ativação foi efetuada em fluxo de H₂ com vazão de 50 cm³/min a 500°C por 3 horas na velocidade de aquecimento de 10°C/min. A escolha da temperatura final de ativação foi baseada nas análises de redução a temperatura programada.

4.4. Caracterização dos catalisadores

4.4.1. Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de TPR foram obtidos empregando-se equipamento Micromeritics Pulse ChemiSorb 2707 da Micromeritics, operando em pressão atmosférica. Aproximadamente 15mg de cada amostra, já submetida ao tratamento térmico, foi aquecida em um reator de quartzo em atmosfera redutora contendo 5% H_2/N_2 a um fluxo total de 30 cm^3/min , partindo da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os gases provenientes da cela foram passados por um “trap” a -20°C, onde foi retida a água. O consumo de hidrogênio foi monitorado através de um detector de condutividade térmica (TCD), o qual foi calibrado por injeções de quantidades conhecidas de hidrogênio em um fluxo de nitrogênio.

4.4.2. Área superficial total (S_{BET}) e volume de poros

As amostras foram inicialmente submetidas a um pré-tratamento térmico a 200°C. As medidas de área superficial total e volume de poros das amostras foram realizadas no equipamento Quanta Chrome Nova 1200. Os dados foram obtidos pelo fluxo de uma mistura de 10% N_2/He como gás de medida. Os cálculos foram realizados através dos dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196°C.

4.4.3. Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas por Difração de Raios X no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) – DQ – UFSCar, em difratômetro da marca SIEMENS modelo D5000, com monocromador de grafite e fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, com passo de 0,03°/segundo e ângulo de varredura de 5° a 80°. O difratômetro foi operado em 40kV e 40mA. As amostras de catalisadores analisados por difração de Raios X estavam na forma de óxidos.

4.4.4. Análise de Carbono (ATG)

Os catalisadores, após o uso em reação, foram submetidos a análise termogravimétrica (ATG) de carbono, utilizando-se uma termo-balança SDT 2960 da TA Instruments. As amostras foram inicialmente aquecidas na temperatura de 120°C em atmosfera de N_2 e mantidas nesta temperatura até atingirem o peso constante. Em seguida o N_2 foi trocado por uma atmosfera contendo 5% (v/v) em O_2 e as amostras foram aquecidas até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A quantidade de amostra utilizada para análise foi de aproximadamente 10 mg.

4.5 Ensaio Catalítico

As análises de atividade catalítica dos catalisadores e sua seletividade para os diversos produtos da reação de reforma a vapor do etanol foram realizados em um reator tubular de quartzo em leito fixo (dimensões do reator onde ocorre a reação: comprimento = 23cm e diâmetro interno = 0,8cm) e a vazão de

alimentação da mistura reacional água/etanol foi de 2mL/h. O equipamento utilizado neste processo está representado na figura 4.1 abaixo.

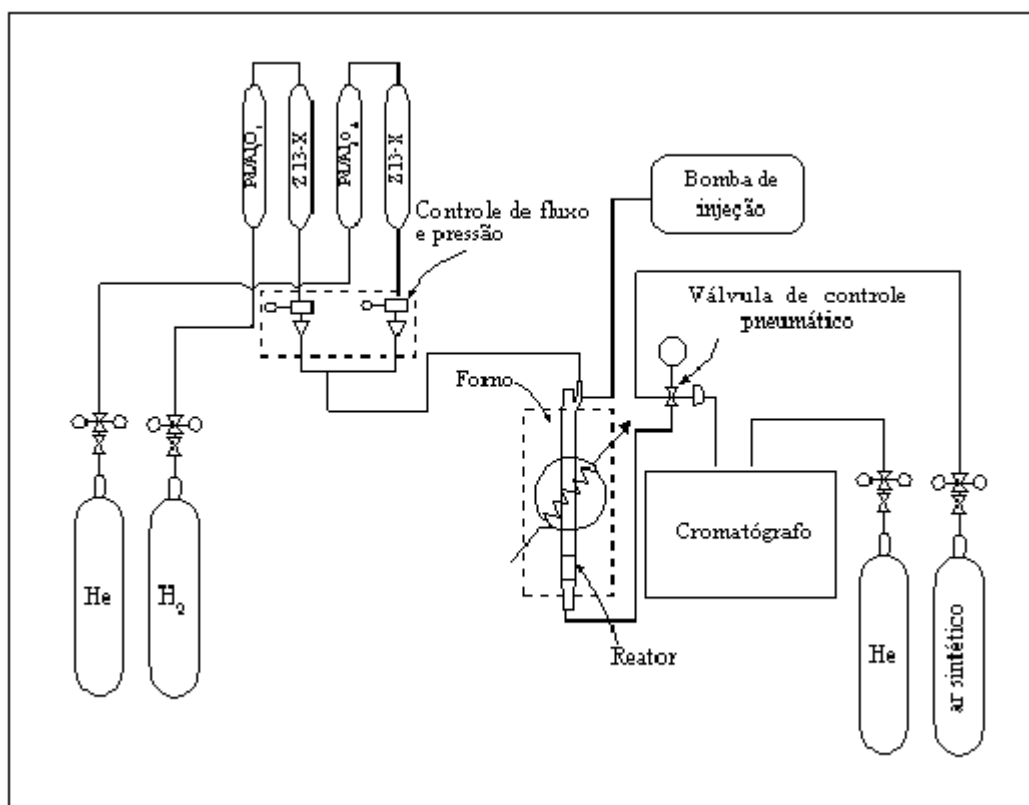


Figura 4.1. Equipamento utilizado nos testes de atividade catalítica e seletividade

Este equipamento está dotado de um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico, um medidor de pressão, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian 3600 CX acoplado a uma “Workstation”. A mistura de reagentes (etanol e água) foi alimentada ao reator com o auxílio de uma bomba de injeção (KD Scientific – Model 100) acoplada ao reator, com o ajuste da vazão desejada. A composição dos produtos de saída foi analisada em linha por cromatografia gasosa, empregando uma coluna de 4,5m de Carbowax 20M com 20% de chromosorb-W depositado (80/100 mesh), e utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD).

4.5.1. Procedimento experimental

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de reforma a vapor do etanol, no equipamento descrito anteriormente. Os testes foram realizados próximos a pressão atmosférica. O seguinte procedimento experimental foi adotado:

- 1) Limpeza do reator iniciando com água régia (3mL HCl: 1mL HNO₃), seguido de lavagem com água deionizada e secagem em estufa;
- 2) Carregamento do reator com 120 mg de amostra para os ensaios de atividade e 200 mg para os ensaios de estabilidade;
- 3) Ativação do catalisador conforme procedimento descrito no item 4.3.;
- 4) Aquecimento do reator até a temperatura de operação das análises, estando esta entre 250°C e 750°C, em fluxo de gás de arraste, He, de 40 cm³/min;
- 5) O ajuste da vazão da mistura alimentada pela bomba foi de 2 mL/h.
- 6) A determinação da composição dos produtos da reação foi realizada por análise cromatográfica.

4.5.1.1. Análise cromatográfica

4.5.1.1.1. Condições operacionais do cromatógrafo

- Gás de arraste: He
- Vazão do gás de arraste: 30mL/min

- Temperatura da coluna: 54°C por 3,5 min, seguido de aquecimento com rampa de 30°C/min até 170°C, mantido neste patamar por 7 min;
- Temperatura do injetor: 150°C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica (TCD): 150°C.

4.5.2. Análise dos efluentes do reator

Os dados obtidos nas medidas experimentais de estabilidade e distribuição de produtos foram trabalhados em termos das seguintes variáveis:

4.5.2.1. Número de mols

O número de mols de cada componente no volume da mistura gasosa analisado foi obtido com o uso da expressão 4.5.2.1:

$$\text{Mols}_i = A_i / \text{RTR}_i \quad (4.5.2.1)$$

onde:

Mols_i = número de mols da espécie i ;

A_i = área do pico correspondente à espécie i no cromatograma;

RTR_i = fator de resposta térmica relativa da espécie i , (mol^{-1}).

4.5.2.2. Conversão do etanol

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação apresentada em 4.5.2.2:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j (v_j \cdot Mols_j)}{\sum_i (v_i \cdot Mols_i)} \quad (4.5.2.2)$$

onde:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j;

I = refere-se a todas as espécies presentes na corrente de saída, exceto o H₂;

j = refere-se a todos os produtos da reação, excluindo o etanol e o H₂;

v_i = número de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i;

v_j = número de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j.

4.5.2.3. Distribuição dos diferentes produtos

A distribuição dos diferentes produtos da reação determinada pela equação

4.5.2.3:

$$Distribuição\ de\ produtos_k = \frac{v_k \cdot Mols_k}{\sum_k (v_k \cdot Mols_k)} \quad (4.5.2.3)$$

onde:

$Distribuição\ de\ produtos_k$ = distribuição dos produtos da reação em termos de conversão para cada produto k.

k = refere-se a todos os produtos da reação excluindo-se o H₂.

4.5.2.4 Atividade dos catalisadores

Os cálculos das atividades dos catalisadores utilizados foram realizados através da equação 4.5.2.4:

$$Atividade_{cat} = \frac{W_{EtOH} \cdot X_{EtOH}}{m_{cat}} \quad (4.5.2.4)$$

onde:

$Atividade_{cat}$ = atividade referente ao catalisador, em mol/h/g_{Ni};

W_{EtOH} = vazão molar de etanol na alimentação, em mol/h;

m_{Ni} = massa de níquel contida no catalisador, em gramas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A opção por catalisadores de níquel e níquel promovido com prata e Sn baseou-se na eficiência deste metal para a reforma a vapor do metano [Parizotto – 2003 e Trimm - 1999] e de outros hidrocarbonetos mais pesados tais como o butano [Kawagoshi - 1977]. Buscando maior estabilidade para o catalisador de níquel, optou-se por estudar também a adição de lantânio ao suporte alumina.

Por outro lado, o emprego de catalisadores de cobalto na reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio tem mostrado resultados satisfatórios [Llorca - 2002]. O desafio está nas condições de trabalho com este catalisador para evitar a desativação por deposição de carbono. Sendo assim, optou-se por estudar as reações que ocorrem sobre este metal suportado em um suporte neutro, sílica, e também o efeito da adição de lantânio ao suporte alumina no sentido de melhorar as propriedades de estabilidade térmica do suporte deste catalisador.

Com isso, este trabalho está dividido em duas partes:

1. Na primeira parte é apresentado o resultado das caracterizações dos catalisadores e da influência da razão água/etanol na desativação dos mesmos por deposição de carbono. Também para auxiliar na interpretação das reações que estão ocorrendo na superfície dos catalisadores, é realizada uma análise do catalisador de Cu/Co.
2. Na segunda parte é apresentado um estudo referente às reações possíveis de estarem ocorrendo na superfície dos catalisadores de níquel e de cobalto. É

sugerido então, com base na termodinâmica, um possível mecanismo para a ocorrência destas reações sobre estes catalisadores.

1ª Parte

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E ANÁLISE DE ESTABILIDADE CATALÍTICA

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Redução à temperatura programada (TPR)

5.1.1.1. Redução do catalisador 15%Ni/Al₂O₃

Pode-se verificar que a amostra contendo 15%Ni/Al₂O₃, apresentada na Figura 5.1, apresenta três picos de redução em temperaturas de aproximadamente 336°C, 445°C e 535°C. Resultados similares são encontrados na literatura [Parizotto - 2003, Liu - 2003, Nichio - 2000], onde o pico a 336°C, é atribuído como sendo redução das espécies contendo nitrato ainda não decomposto durante o tratamento térmico. O pico a 445°C é atribuído como sendo a redução de espécies de óxido de níquel presentes na fase “bulk”, e a 535°C a redução de espécies de óxido de níquel que estão interagindo mais fortemente com o suporte, porém sem a formação da espécie aluminato de níquel.

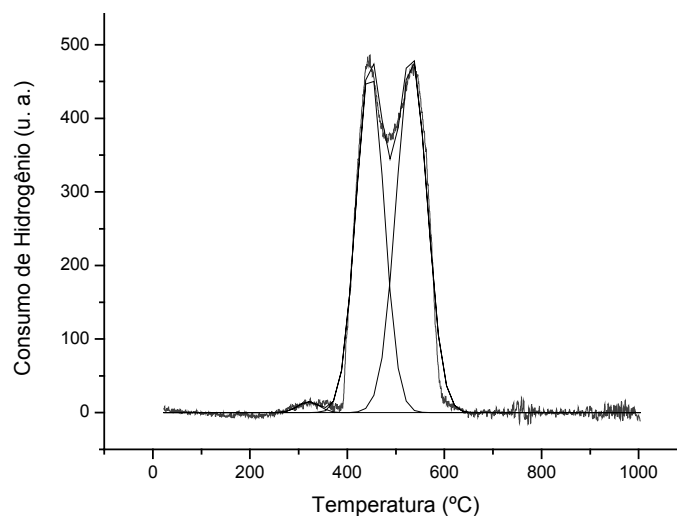


Figura 5.1. Perfil de TPR da amostra 15%Ni/Al₂O₃

No perfil de TPR acima é possível verificar que as espécies que se reduzem a baixa temperatura ($\sim 336^{\circ}\text{C}$), consomem apenas 1,1% do total de hidrogênio consumido na redução das diferentes espécies de NiO presentes na amostra. Este valor mostra que a espécie que se reduz em menor temperatura encontra-se presente em quantidade muito inferior às de redução em temperatura maior. As medidas obtidas mediante análise de decomposição do perfil de redução do catalisador 15%Ni/Al₂O₃, mostraram ainda que as espécies que se reduzem a aproximadamente 445°C e 535°C apresentaram consumo de hidrogênio de 46,2% e 52,7%, respectivamente, resultado este compatível com o que está descrito na literatura [Parizotto – 2003 e Nichio - 2000].

5.1.1.2. Perfil de Redução dos catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos com Sn.

Na Figura 5.2 estão apresentados os resultados de TPR das amostras contendo 15% de Ni em peso (15%Ni/Al₂O₃) e com diferente carga de Sn (Sn15%Ni/Al₂O₃):

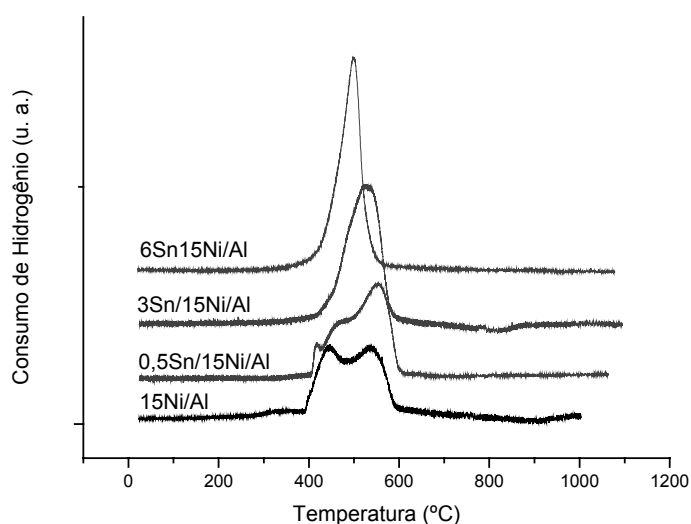


Figura 5.2. Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos por Sn (15%Ni/Al₂O₃, 0,5%Sn/15%Ni/Al₂O₃, 3%Sn/15%Ni/Al₂O₃ e 6%Sn/15%Ni/Al₂O₃)

Ao ser adicionado Sn como promotor do catalisador de Ni/Al₂O₃, observa-se um desaparecimento gradativo das espécies de redução nas temperaturas mais baixas, de acordo com o aumento da quantidade deste promotor, bem como uma diminuição na temperatura de redução da espécie de maior temperatura de redução, ou seja, de maior interação com o suporte. Segundo a literatura [Nichio - 2000], no caso de sistemas SnNi, a diminuição na temperatura de redução indica uma modificação na interação entre o óxido de níquel e o suporte.

5.1.1.3. Perfil de Redução dos catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos com Ag.

O perfil de redução dos catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos com diferentes cargas de Ag são apresentados na Figura 5.3. a seguir:

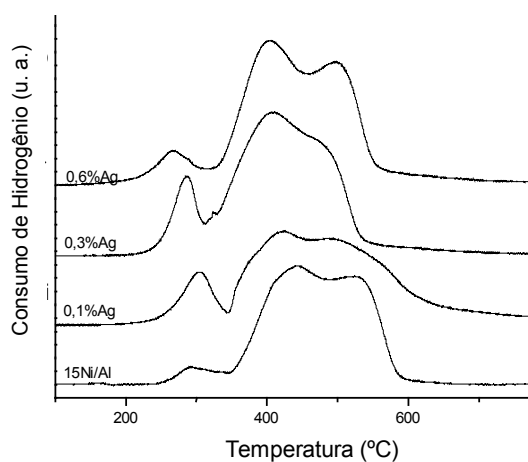


Figura 5.3. Perfil de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos por Ag (0,1%Ag/15%Ni/Al₂O₃, 0,3%Ag/15%Ni/Al₂O₃ e 0,6%Ag/15%Ni/Al₂O₃)

Com a adição de prata observa-se um favorecimento das espécies que se reduzem nas temperaturas mais baixas, similar a resultados encontrados por outros autores também [Parizotto – 2003, Richardson e colaboradores - 1992]. Os autores sugerem que, como a redução do óxido de níquel para níquel metálico depende da força existente na ligação Ni-O, a Ag estaria atuando como redutor da força de ligação entre Ni-O, na camada superficial do catalisador [Richardson e colaboradores - 1992]. Com o aumento da quantidade deste promotor tem-se a diminuição da temperatura de redução das espécies de Ni que se reduzem em

temperaturas mais elevadas, similarmente ao que acontece com a adição de estanho.

5.1.1.4. Perfil de Redução do catalisador 15%Ni/12%La-Al₂O₃

A Figura 5.4. apresenta o espectro de redução a temperatura programada do catalisador com 15%Ni/12%La-Al₂O₃, onde se tem 12% em massa de La.

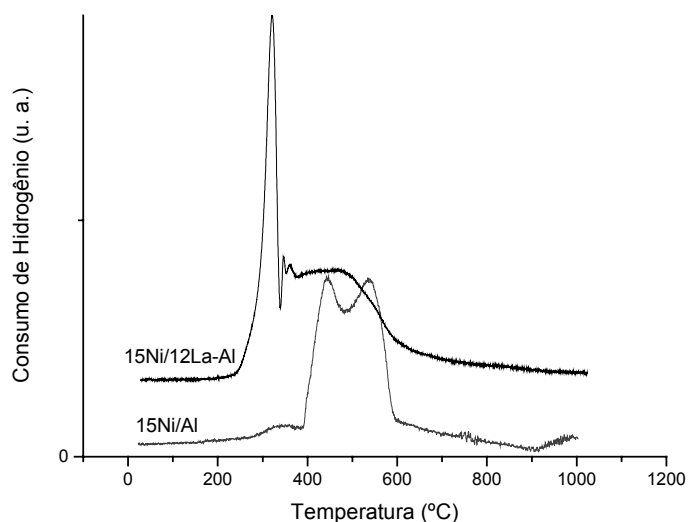


Figura 5.4 Perfil de redução das amostras 15%Ni/Al₂O₃ e 15Ni%/12%La-Al₂O₃

Nesta Figura 5.4. observa-se que com a adição de La ocorre um favorecimento na redução das espécies contendo nitrato ainda não decomposto durante o tratamento térmico, ou seja, redução/decomposição de NO_x que interfere no resultado do TPR (no TCD) e não representa o consumo exato de H₂ para reduzir este nitrato. Ocorre também um aumento na redução de espécies de menor temperatura de redução, conforme observado por Parizotto, 2003, onde é

sugerido que o lantânio atua de forma a reduzir a interação do óxido de níquel com o suporte, gerando espécies com maior facilidade de redução.

5.1.1.5. Perfil de redução do catalisador 13Co/SiO₂

A figura 5.5. a seguir apresenta o perfil de redução do catalisador 13%Co/SiO₂, calcinado a 400°C.

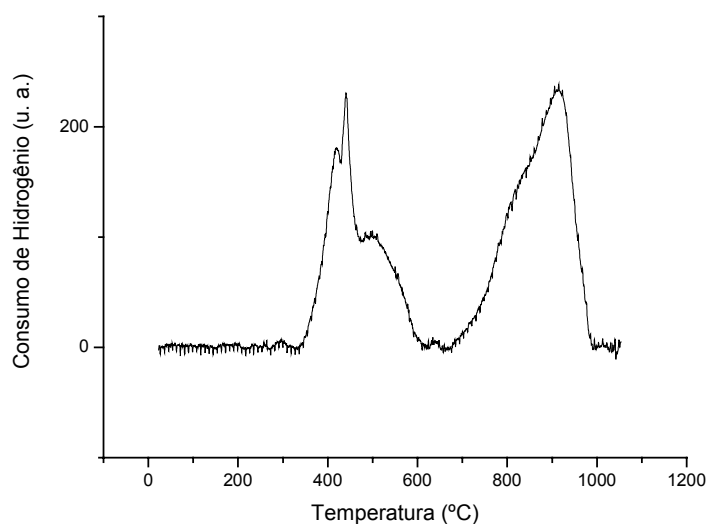


Figura 5.5. Perfil de redução do catalisador 13%Co/SiO₂

Pela Figura acima é possível observar duas regiões de consumo de hidrogênio, de acordo com a temperatura de redução das espécies de CoO_x presentes, sendo (a) espécies reduzidas a baixa temperatura (T<590°C) e (b) espécies reduzidas a alta temperatura (T>590°C). Estes resultados estão de acordo com outros encontrados na literatura [Rodrigues - 2001].

Os dois picos a 420°C e a 441°C são atribuídos com sendo a redução das partículas de Co₃O₄ em duas etapas (Co₃O₄ → 3CoO → 3Co) [Rodrigues - 2001, Rodrigues - 2002]. Esta redução em duas etapas é comprovada por

OKAMOTO, Y. e colaboradores, 1991, e é atribuída a limitações difusionais ocasionadas pelo grande tamanho dos cristais, na redução do Co_3O_4 não suportado. O ombro presente a 493°C pode ser atribuído a redução de grandes cristalitos de Co_3O_4 e/ou espécies de Co^{n+} tendo uma intermediária interação com a sílica [Van Steen - 1996].

O pico presente na alta temperatura ($T > 590^\circ\text{C}$), aproximadamente 907°C é atribuído como sendo a redução de espécies interagidas fortemente com a sílica, podendo ser espécies do tipo hidroxissilicatos de cobalto [Van Steen - 1996].

5.1.1.6. Perfil de redução dos catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Os perfis de TPR dos catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 5.6. a seguir:

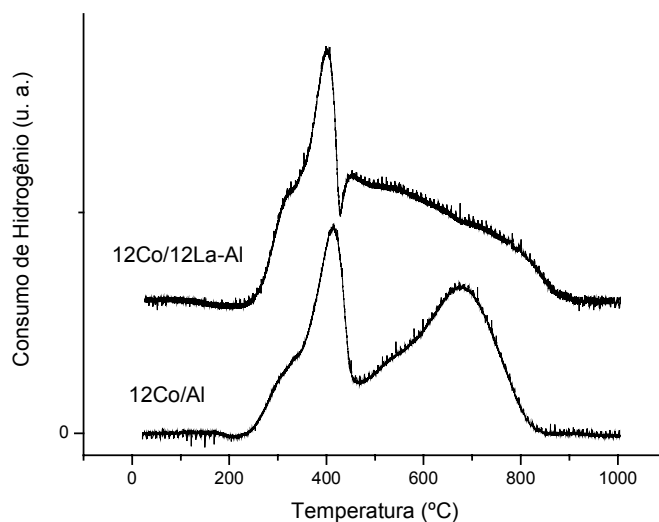


Figura 5.6. Perfil de redução dos catalisadores $12\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $12\%\text{Co}/12\%\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pela figura acima, para o catalisador 12Co/Al, observa-se a formação de um ombro e dois picos de redução, nas temperaturas de aproximadamente 350°C, 447°C e 650°C, respectivamente. O ombro que aparece na temperatura de aproximadamente 350°C é sugerido como sendo a redução de cristalitos de Co_3O_4 . Os picos que aparecem nas temperaturas de 447°C e 650°C são sugeridos como sendo íons de Co^{3+} presentes em cristalitos estequiométricos de Co_3AlO_6 ou dispersos na superfície e íons de Co^{2+} presentes na superfície, respectivamente [Arnoldy e Moulijin, 1983].

Nota-se na Figura 5.6. que a adição de lantânio ao suporte alumina, catalisador 12Co/12La-Al, resulta em uma diminuição na temperatura de redução das espécies de maior temperatura de redução.

Ao ser variado o teor de cobalto nos catalisadores de cobalto suportado em alumina modificada com lantânio, catalisadores 1%Co/12%La- Al_2O_3 , 6%Co/12%La- Al_2O_3 e 12%Co/12%La- Al_2O_3 apresentados na figura 5.7, observa-se que quanto menor o teor de cobalto presente, menor a redução de espécies que se reduzem em maior temperatura, sugeridas como sendo espécies de Co^{2+} presentes na superfície [Arnoldy e Moulijin – 1983]. Observa-se também que para o catalisador com 1%Co aparece a formação de apenas um pico de redução e em baixa temperatura ($\sim 400^\circ\text{C}$), sugerindo a presença de espécies de Co^{3+} (Co_3AlO_6), conforme resultado encontrado por Arnoldy e Moulijin, 1983. Um aumento na quantidade de cobalto para 6% resulta na formação de dois picos de redução bem definidos a 380°C e 420°C, respectivamente. Estes resultados sugerem a redução de cristalitos de Co_3O_4 e também a presença de Co^{3+} presente

em cristalitos estequiométricos de Co_3AlO_6 ou dispersos na superfície [Arnoldy e Moulijin - 1983].

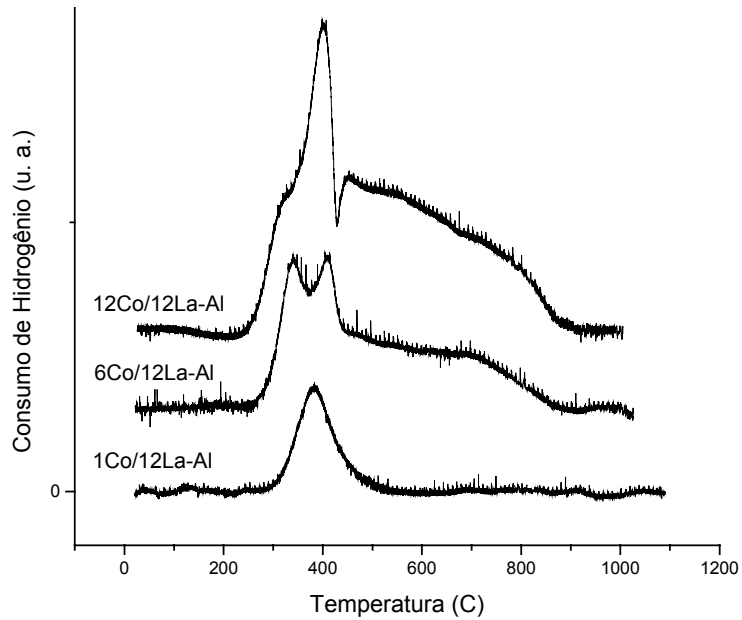


Figura 5.7. Perfil de redução dos catalisadores 1%Co/12%La- Al_2O_3 , 6%Co/12%La- Al_2O_3 e 12%Co/12%La- Al_2O_3 .

5.2. Área específica total (S_{BET}) e volume de poros (V_{poros})

Tabela 5.1. Influência da adição de promotores na área superficial total (S_{BET}) e volume de poros (V_{poros}) dos catalisadores de Ni/Al.

Amostra	S_{BET} m ² /g	V_{poros} cm ³ /g
15%Ni/Al ₂ O ₃	67,10	0,18
3%Sn/15%Ni/Al ₂ O ₃	68,30	0,16
6%Sn/15%Ni/Al ₂ O ₃	73,20	0,16
0,1%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	67,10	0,17
0,3%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	60,10	0,15
0,6%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	57,30	0,17
15%Ni/12%La-Al ₂ O ₃	71,80	0,14
13%Co/SiO ₂	13,80	0,63
1%Co/12%La-Al ₂ O ₃	94,40	0,19
12%Co/12%La-Al ₂ O ₃	85,20	0,15
Al ₂ O ₃	78,00	0,20
12%La-Al ₂ O ₃	74,00	0,19

Pela Tabela 5.1 observamos que a adição de La ao suporte alumina não influencia de forma significativa na área superficial e volume de poros do suporte. É possível notar também que a adição de Ni ao suporte leva a uma perda em termos de área superficial comparado ao suporte alumina. Este resultado sugere um recobrimento do suporte pelo metal, depositando este também nos poros e diminuindo o tamanho dos mesmos e com isso reduzindo a área superficial e o volume de poros do suporte.

Analisando a tabela 5.1. acima, podemos notar ainda, que a adição dos promotores Sn e Ag não influencia de forma significativa nas propriedades texturais do catalisador de 15%Ni/Al₂O₃. Observamos também que os catalisadores de cobalto suportados em alumina modificada com 12% de lantânio apresentaram uma redução de área superficial específica e volume de poros com o aumento da carga de cobalto. Este resultado pode ser devido a deposição do metal nos poros, reduzindo a área dos mesmo, semelhante ao efeito observado nos catalisadores de níquel.

5.3. Difração de Raios X (DRX)

5.3.1. Catalisadores de níquel

Pode-se observar na figura 5.8. os difratogramas dos precursores dos catalisadores 15%Ni/Al₂O₃ e 15%Ni/12%La-Al₂O₃. Verifica-se a presença de picos de difração (33,6, 39,4, 46, e 67,4°), característicos da γ -alumina conforme sugerido por Shyi, 1983, Vázquez, 1997 e JCPDS, 1994. Observa-se também a presença de picos de difração característicos do óxido de níquel em $2\theta = 37,3, 43,3$ e $62,9$ [Parizotto, 2003]. Conforme estudo realizado por Parizotto, 2003, com relação aos suportes de alumina modificada com lantânio, não são verificados picos de difração do La₂O₃, sugerindo que o óxido de lantânio encontra-se interagindo com o suporte formando espécies superficiais de LaAlO₃ e/ou La₂O₃ altamente disperso em partículas não detectáveis por DRX.

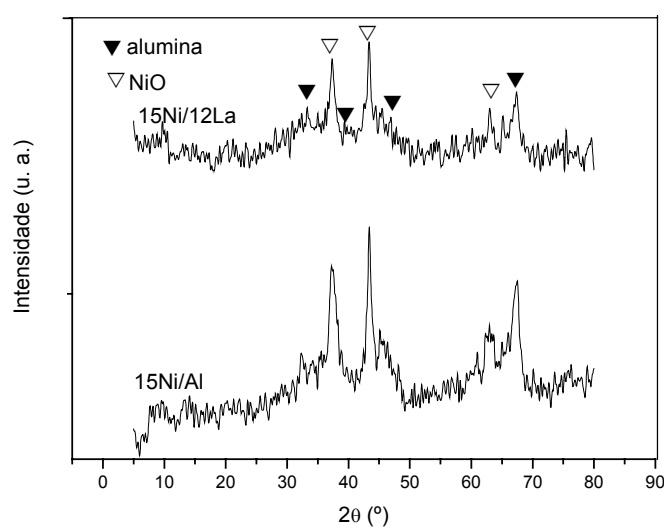
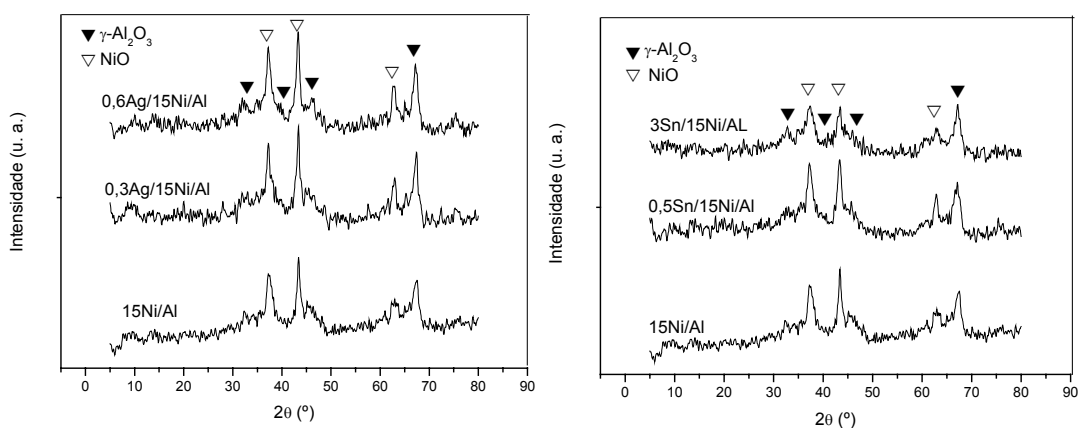


Figura 5.8. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores 15%Ni/Al₂O₃ e 15%Ni/12%La-Al₂O₃.

A Figura 5.9 apresenta os difratogramas dos catalisadores de níquel promovido com prata (A) e estanho (B), respectivamente. É possível observar que a presença do promotor Ag (figura 5.9 (A)) intensifica levemente o sinal detectável por DRX dos picos relacionados ao NiO conforme é aumentado o teor de prata.



(A) Catalisadores 0,3%Ag/15%Ni/Al₂O₃ (B) Catalisadores 15Ni/Al₂O₃,
e 0,6%Ag/15%Ni/Al₂O₃. 0,5Sn/15Ni/Al₂O₃, 3Sn/15Ni/Al₂O₃.

Figura 5.9. Difratogramas de Raios X das séries de catalisadores de Ni promovido.

Observa-se também, na figura 5.9 (B), que a presença de Sn tem efeito contrário ao observado para a Ag (figura 5.9 (A)), ou seja, a adição deste metal resulta numa pequena diminuição do sinal detectado por DRX, para os picos relacionados ao NiO, conforme é aumentado o teor de Sn.

5.3.2. Catalisadores de cobalto

Os difratogramas dos catalisadores de cobalto suportado em alumina e em alumina modificada com lantânio, 12%Co/Al₂O₃ e 12%Co/12%La-Al₂O₃, podem ser vistos na figura 5.10. É possível observar que a presença do La₂O₃ não é

verificada, mas sua influência é vista com a diminuição da intensidade do sinal dos picos de Co_3O_4 de acordo com os dados observados nas análises de TPR, e ainda, semelhante ao que acontece com os catalisadores de Ni, onde o lantânio diminui o sinal de NiO detectáveis por DRX, conforme resultado também observado por Parizotto, 2003.

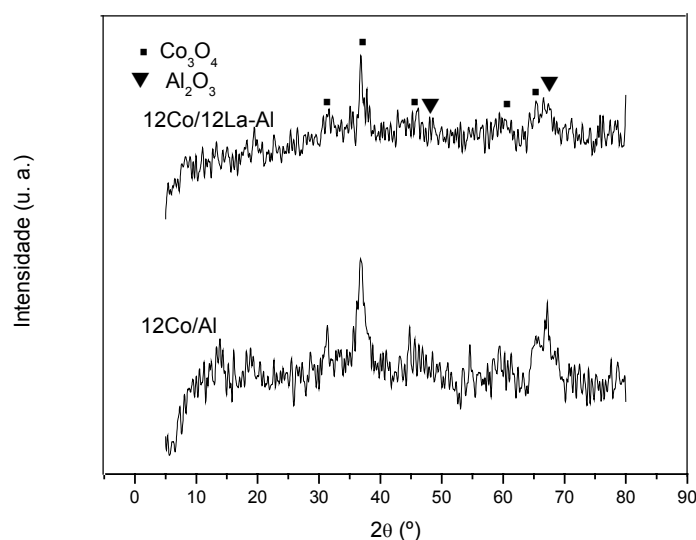


Figura 5.10. Difratogramas dos catalisadores 12%Co/ Al_2O_3 e 12%Co/12%La- Al_2O_3 .

Observa-se na figura 5.10. a presença de picos de difração de Raios X, em $2\theta = 32, 37, 45, 59$ e 65° , indicando a formação de Co_3O_4 ($\text{CoO}_x\text{Co}_2\text{O}_4$), durante a etapa de tratamento térmico dos catalisadores, conforme sugerido por Batista, 2003. Os picos em 47 e 68° são característicos do suporte.

A formação dos cristais de Co_3O_4 também pode ser observada na figura 5.11., onde foram estudados catalisadores com diferentes teores de cobalto suportado em alumina modificada com 12% de lantânio.

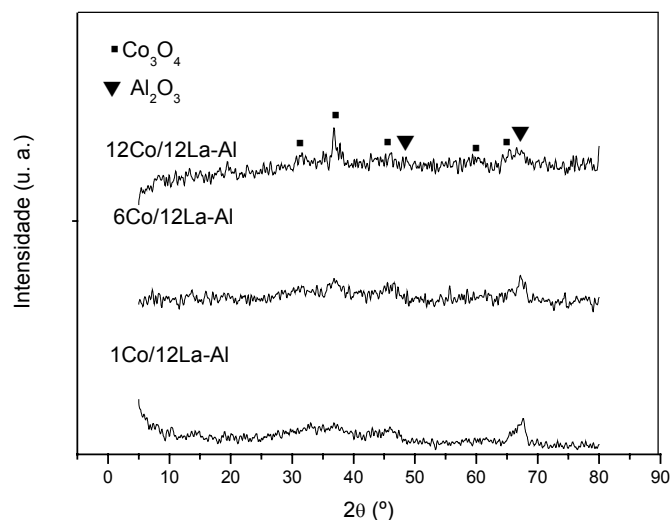


Figura 5.11. Difratoograma dos catalisadores 1%Co/La-Al, 6%Co/La-Al e 12%Co/La-Al.

É possível observar na figura 5.11. que a formação dos picos de difração de Raios-X referentes à formação de cristais de Co_3O_4 é aumentada de acordo com o aumento do teor de cobalto presente em cada catalisador. Estes resultados estão de acordo com os dados observados nas análises de redução a temperatura programada onde para o catalisador com apenas 1% de cobalto não foi observada a presença de espécies do tipo Co^{+2} (Figura 5.7), sugerindo que a presença destes picos está diretamente relacionada com o teor do metal, Co, na composição do catalisador.

A figura 5.12. apresenta o difratoograma do catalisador de cobalto suportado em sílica, $13\text{Co}/\text{SiO}_2$. Observa-se a presença de um pico central a $2\theta=37^\circ$, que é sugerido como sendo correspondente a difração de Raios-X de partículas de pequeno tamanho de Co_3O_4 , conforme Rodrigues, 2002. Este resultado está consistente com o resultado apresentado nas análises de redução a

temperatura programada onde é observada a redução de partículas grandes de Co_3O_4 ocorrendo em etapas ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$) [Rodrigues, 2002].

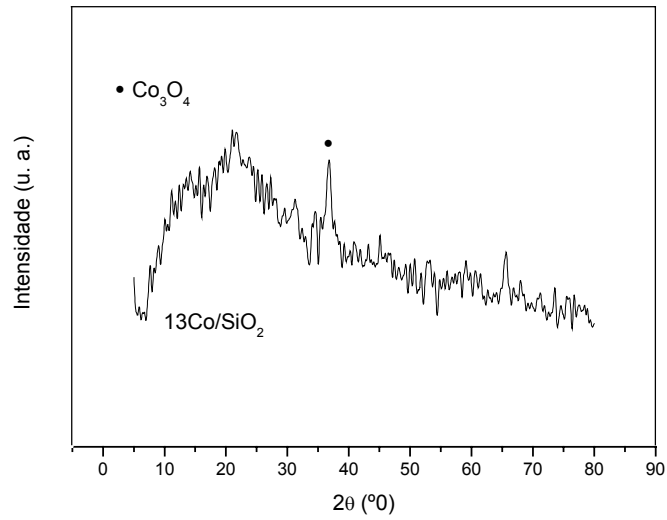


Figura 5.12. Difratoograma do catalisador $13\text{Co}/\text{SiO}_2$.

5.4. Efeito da adição de promotores na estabilidade dos catalisadores.

Na Figura 5.13. estão apresentados os dados de conversão do etanol e distribuição dos produtos de reação em função da temperatura para o catalisador Ni/Al₂O₃. Para este estudo foi trabalhado com razão água/etanol de 2/1 por ser uma condição mais favorável para formação de coque e assim possibilitar uma avaliação da estabilidade do catalisador quando operado nesta condição.

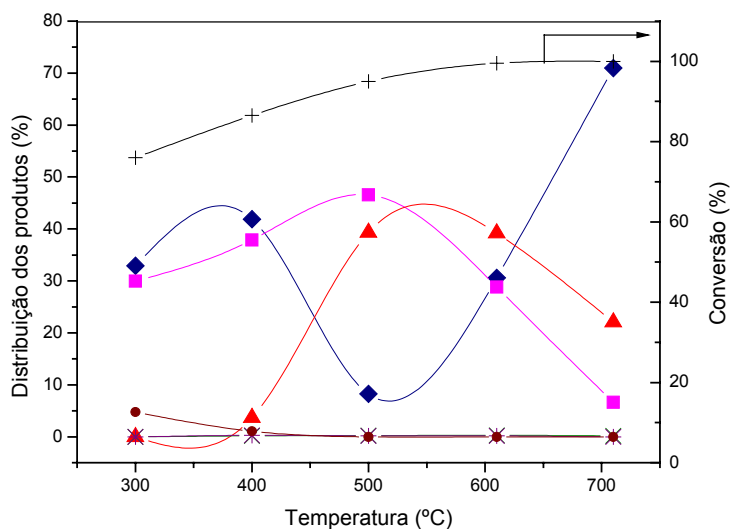


Figura 5.13. Catalisador 15%Ni/Al₂O₃. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar H₂O/EtOH=2, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h, m_{cat}=120mg)

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Verifica-se que o etanol é completamente convertido para temperaturas de aproximadamente 600°C. Nas temperaturas até 400°C pode-se observar que a distribuição dos produtos CH₄ e CO é praticamente igual e que o acetaldeído formado pela desidrogenação do etanol, vai desaparecendo com o aumento da

temperatura. Para a faixa de temperatura entre 400°C e 500°C, observa-se que a formação de CH₄ continua aumentando, passando por um máximo próximo a 45% na temperatura de aproximadamente 500°C. Já a formação de CO começa a diminuir na temperatura de aproximadamente 400°C, passando por um mínimo próximo a 15% na temperatura de aproximadamente 500°C. O aumento da temperatura acima de 500°C, observa-se que há uma queda na formação de CH₄, chegando a valores próximos de zero para temperaturas superiores a 700°C. Com relação à formação do CO, é observado que a formação deste tende a aumentar com o aumento da temperatura, chegando a valores próximos de 70% para a temperatura de 700°C.

A formação de CO₂ passa a apresentar valores significativos em temperaturas acima de 400°C, o qual aumenta simultaneamente com a formação de metano até a temperatura de 500°C. Comas e colaboradores, 2004, também encontraram formação de CO₂, CH₄ e H₂ para temperatura entre 400°C e 500°C, semelhante ao resultado aqui obtido. É interessante observar na Figura 5.13. que a formação de CO₂ passa por um valor máximo de aproximadamente 43% na temperatura próxima a 540°C, tendendo então a diminuir para temperaturas superiores a esta, chegando a apenas 20% na temperatura de 700°C.

A queda na formação de CO₂ em temperaturas superiores 500°C acompanhada pelo aumento acentuado na formação de CO pode sugerir uma desativação do catalisador, possivelmente por grande formação de carbono. Este resultado foi observado quando se trabalhou com a temperatura fixa em 500°C, com variação no tempo de residência (W/F). Foi mantida a razão água/etanol de 2/1 e a vazão de alimentação de reagentes líquidos em 2 mL/h. Os dados obtidos

neste estudo podem ser vistos na Tabela 5.2. Devido à alta desativação das mesmas por deposição de carbono estas medidas de conversão de etanol em função do tempo de residência foi trabalhado com amostras novas para cada tomada de dados em diferentes tempos de residência. Sendo assim, para cada ponto tem-se o valor da conversão no tempo inicial. Os resultados obtidos nesta análise são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Distribuição dos produtos CO mais CO₂, e CH₄, na temperatura de 500°C (razão molar H₂O/EtOH=2, vazão de alimentação da mistura líquida=2mL/h.

W/F (mol/h/g _{Ni})	CO/CO ₂	Conversão CO + CO ₂	Conversão para CH ₄	Conversão do etanol
0,84	0,24	49,6	49,9	99,6
0,56	0,26	42,3	38,9	82,2
0,28	0,31	33,9	25,0	64,3
0,14	0,34	17,7	9,9	31,0

É interessante observar nos resultados apresentados na tabela acima que a soma dos produtos CO mais CO₂ formados para baixos tempos de residência é superior ao CH₄ formado neste mesmo tempo de residência. Estes resultados sugerem que uma diminuição no tempo de residência poderia levar a uma menor formação de CH₄ ou também a uma menor deposição de carbono que pode estar ocorrendo através da decomposição do CO ($2CO \rightarrow C + CO_2$).

Com a finalidade de melhorar o comportamento do catalisador de Ni/Al no sentido de promover a reação de reforma a vapor do etanol com máxima formação de hidrogênio, e também de diminuir a desativação, foram preparadas amostras contendo diferentes quantidades dos promotores Sn e Ag. Estes promotores foram escolhidos com base em resultados apresentados na literatura onde eles aparecem como eficientes para a reforma a vapor do metano, quando utilizados como promotores do catalisador de Ni [Trimm 1999 e Parizotto 2003].

5.4.1. Influência da adição de Sn

Na Figura 5.14.A e B estão sendo apresentadas a conversão do etanol e distribuição dos produtos para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ contendo diferentes teores de Sn.

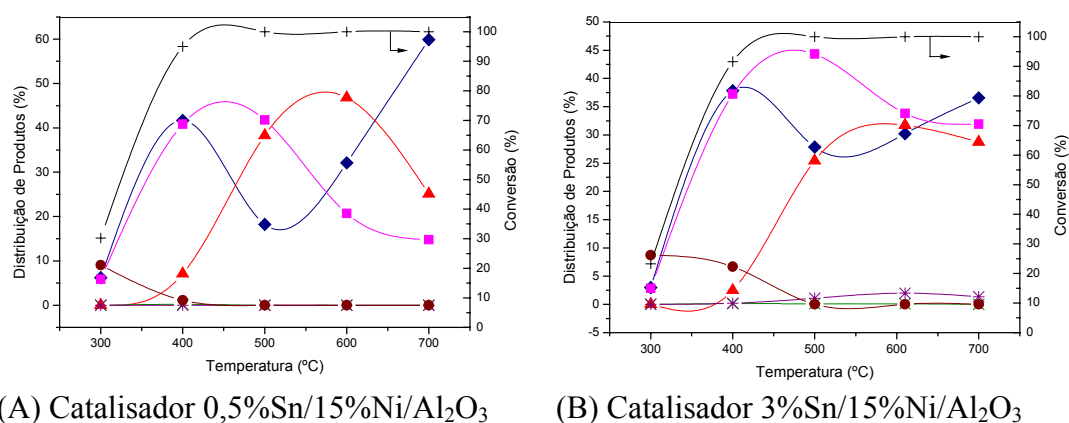


Figura 5.14. Efeito da temperatura na conversão dos produtos. Razão molar H₂O/EtOH=2, m_{cat}=0,120g, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h.

(◆ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, ● ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Na Figura 5.14 observa-se que para temperaturas de reação abaixo de 400°C onde ocorre predominantemente a reação de hidrogenólise do etanol, tem-se um decréscimo da conversão do etanol em relação ao catalisador 15%Ni/Al₂O₃, e um aumento na formação do acetaldeído com o aumento do teor de Sn, evidenciando assim um decréscimo da atividade específica do catalisador com o aumento do teor de Sn. Para temperatura entre 400°C e 500°C, observa-se um aumento na formação de CO₂, semelhante ao que ocorre com o catalisador não promovido, porém, a formação de CH₄ também aumenta levemente nesta faixa de temperatura de acordo com o aumento no teor de Sn, sugerindo que pode estar ocorrendo um recobrimento, pelo Sn, dos sítios ativos de níquel com defeitos que poderiam ser os mais reativos para as reações de reforma a vapor do metano [Bengaard, 2002].

Para temperaturas acima de 500°C passa a haver uma tendência ao equilíbrio para a distribuição dos produtos CO, CH₄, e CO₂, com o aumento do teor de Sn. Este resultado sugere que com o aumento no teor de Sn, pode estar ocorrendo também um decréscimo na atividade catalítica do catalisador para a reforma do metano formado, possivelmente devido à desativação do catalisador por deposição de carbono.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 5.14. A e B, observa-se que, embora em temperaturas maiores que 500°C a distribuição de produtos na reforma do etanol seja muito similar a da reforma do CH₄, formada por uma mistura de H₂O, CO, CO₂, H₂ e CH₄, em condições de composição H/C e O/C similares para reforma do etanol e do CH₄, o catalisador Ni/Al₂O₃ promovido com Sn, que apresenta um efeito promotor positivo de resistência à deposição de carbono para

reforma a vapor do metano [Trimm - 1999], não apresenta o mesmo resultado para a reforma do etanol, onde é observado que este efeito promotor não ocorre. Os resultados de deposição de carbono para os catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ e promovido 3%Sn (3%Sn/15%Ni/Al₂O₃) são apresentados na tabela 5.3, para duas razões água/etanol, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 5.3. Velocidade de deposição de carbono nos catalisadores (r_C) após o uso em reação na temperatura de 600°C com diferentes razões H₂O/EtOH ($R_{H_2O/EtOH}$), massa de catalisador $m_{cat}=0,200g$ e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos=2mL.

Amostra	$R_{H_2O/EtOH}=2$	$R_{H_2O/EtOH}=3$
	r_C (g _{carbono} /h/gNi)	r_C (g _{carbono} /h/gNi)
15%Ni/Al ₂ O ₃	19,2	6,3
3%Sn/15%Ni/Al ₂ O ₃	117,2	63,7

Observa-se nestes resultados que houve grande formação de coque para as amostras 15%Ni/Al₂O₃ e 3%Sn/15%Ni/Al₂O₃. Este resultado sugere que o estanho possa estar formando uma liga superficial com o níquel, sem efeito promotor positivo para resistência a deposição de carbono, bloqueando os defeitos da superfície [Bengaard - 2002], e com isso inibindo a reação de reforma. Observa-se ainda que um acréscimo na quantidade de água resultou em um efeito positivo em termos de redução da deposição de carbono para ambos os catalisadores.

Estes resultados sugerem que as reações de formação de carbono na reforma do etanol ocorrem de forma diferente que para reforma do metano. Possivelmente, o carbono é formado a partir do etanol adsorvido sobre a superfície do Ni e a maior concentração de intermediários de adsorção do etanol em relação ao metano, proporcione uma maior susceptibilidade para formação de carbono na reforma do etanol. A reforma a vapor do etanol deve ocorrer com a formação inicial de intermediários de reação com deposição de carbono e em seguida a formação de metano, CO, CO₂ e H₂ com a reforma destes intermediários. Como um aumento na quantidade de água resultou em uma redução na deposição de carbono (Tabela 5.3), é provável que a velocidade de ativação da molécula de água sobre a superfície do catalisador, para a remoção do carbono superficial, seja muito inferior à velocidade de ativação da molécula de etanol e, conseqüentemente, o controle da deposição de carbono torne-se mais eficiente pelo aumento da razão água/etanol e da temperatura de reação.

5.4.2. Influência da adição de Ag

Observamos a seguir, na Figura 5.15. A e B, a influência da adição de teores diferentes de Ag ao catalisador 15%Ni/Al₂O₃.

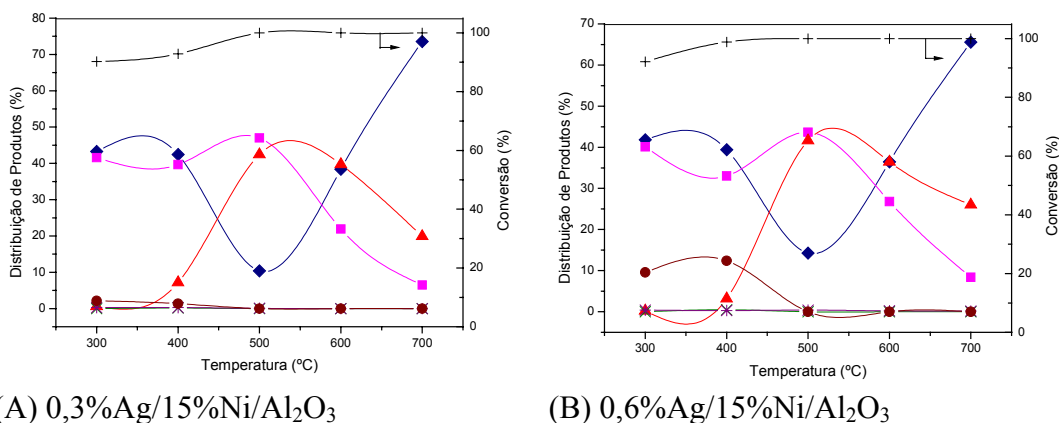


Figura 5.15. Efeito da temperatura na conversão dos produtos. Razão molar $H_2O/EtOH=2$, $m_{cat}=0,120g$, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h.

(◆ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, ● ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Analisando o perfil de distribuição dos produtos como função da temperatura, apresentado na Figura 5.15., observamos que a adição do promotor Ag teve influência positiva apenas em baixas temperaturas (menor que 500°C) em termos de conversão do etanol a produtos e que esta influência diminui à medida que o teor de Ag é aumentado. Em termos de promoção para as reações que ocorrem sobre o catalisador de 15%Ni/Al₂O₃, os catalisadores promovidos com Ag não apresentam nenhum efeito neste sentido. Para toda a faixa de temperatura estudada, é possível observar que o comportamento da distribuição de produtos para estas amostras é similar ao comportamento apresentado pela amostra sem promotor (Figura 5.13), independentemente do teor de Ag adicionado ao catalisador de 15%Ni/Al₂O₃. Este resultado, semelhante ao observado com a adição de Sn, sugere que a reação de reforma do etanol ocorre possivelmente pela adsorção do etanol sobre a superfície ativa do catalisador, formando produtos

intermediários e estes produtos é que são então reformados pelo catalisador para CO, H₂ e CO₂. E que possivelmente esta seja a principal causa da desativação destes catalisadores, pois, os catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ promovidos com Ag são tidos como catalisadores estáveis, com alta resistência a deposição de carbono, não sendo observada sua desativação em temperaturas entre 600°C e 750°C por períodos de análise de 6 horas [Parizotto - 2003] para a reforma a vapor do metano. Os resultados de velocidade de deposição de carbono para o catalisador 15%Ni/Al₂O₃ e para os catalisadores Ag/15%Ni/Al₂O₃ são apresentados na Tabela 5.4. Nesta tabela também são apresentados os resultados de deposição de carbono para as amostras 25%Ni/Al₂O₃ e 0,3%Ag/25%Ni/Al₂O₃, usadas na reforma a vapor do metano em condições extremas de operação, em termos de desativação (600°C e H₂O/CH₄=0,5), em análises realizadas em nosso laboratório. São apresentados ainda nesta tabela (5.4) os dados de deposição de carbono para o catalisador 15%Ni/12%La-Al₂O₃.

Tabela 5.4. Velocidade de deposição de carbono sobre os catalisadores (r_C) após o uso em reação na temperatura de reação de 600°C com diferentes razões H₂O/EtOH ($R_{H_2O/EtOH}$), massa de catalisador $m_{cat}=200\text{mg}$ e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos=2mL/h.

Amostra	$R_{H_2O/EtOH}=2$	$R_{H_2O/EtOH}=3$	$R_{H_2O/CH_4}=0,5$
	r_C (g _{carbono} /h/g _{Ni})	r_C (g _{carbono} /h/g _{Ni})	r_C (g _{carbono} /h/g _{Ni})
15%Ni/Al ₂ O ₃	19,2	6,3	
0,1%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	14,0	6,4	
0,3%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	27,3	18,0	
0,6%Ag/15%Ni/Al ₂ O ₃	29,8	24,2	
25%Ni/Al ₂ O ₃			46,1
0,3%Ag/25%Ni/Al ₂ O ₃			3,3
15%Ni/12%La-Al ₂ O ₃	18,1	7,6	

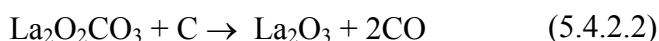
Para o catalisador 0,1%Ag/15%Ni/Al₂O₃, observa-se uma redução da velocidade à deposição de carbono, em relação ao catalisador não promovido, de aproximadamente 27% quando se trabalha com baixa razão H₂O/EtOH. Isso poderia sugerir que este promotor, quando em pequenas quantidades, estaria diluindo os sítios ativos do níquel, de forma a controlar a formação de alguns intermediários da reação e, com isso, diminuindo a deposição de carbono sobre o catalisador de níquel. Porém, ao ser aumentada a razão H₂O/EtOH, observa-se uma pequena elevação na deposição de carbono para esta amostra, comparada ao catalisador sem promotor.

Estes resultados sugerem que o aumento da razão $H_2O/EtOH$ torna-se muito mais eficiente para o controle de deposição de carbono em relação à adição de promotores. Diferentemente do que ocorre para a reforma do etanol, na reforma do metano ou hidrocarbonetos mais pesados como o butano, a adição de promotores (Ag) resulta em uma forma eficiente de controle à deposição de carbono, conforme dados apresentados na tabela acima (5.4.) para a reforma do metano. Talvez esta diferença do processo de reforma a vapor do etanol esteja no fato de o etanol apresentar um grupo hidroxila em sua molécula, que o torna muito mais reativo que o metano ou butano, conduzindo assim a formação de espécies precursoras da formação de carbono sobre a superfície do Ni em temperaturas muito inferiores ao observado para o metano ou butano [Kawagoshi - 1997]. Conforme descrito anteriormente para o catalisador promovido com Sn, possivelmente, em baixa temperatura de reação à ativação da água para remoção do carbono superficial seja muito inferior a velocidade de ativação da molécula de etanol e, conseqüentemente, o controle da deposição de carbono torne-se mais eficiente pelo aumento da razão $H_2O/EtOH$ e da temperatura de reação, conforme resultados apresentados na Tabela 5.4.

Com relação ao promotor Ag observa-se que um aumento do teor deste promotor também resultou em aumento na deposição de carbono, conforme pode ser visto nos resultados da Tabela 5.4. Possivelmente, ocorre o mesmo efeito observado na adição de Sn, de bloqueio dos defeitos da superfície [Bengaard - 2002], inibindo a reação de reforma do etanol devido a formação de produtos intermediários precursores de coque na superfície do catalisador. É provável que a

adição destes promotores esteja auxiliando na adsorção dos intermediários de reação e assim, “facilitando” a deposição de carbono.

Os dados da literatura sugerem que seja utilizado o La modificando o suporte alumina para os catalisadores de Ni, pois o La poderia formar espécies carbonáceas com o CO₂ presente na fase “*bulk*” e então estas espécies, reagindo com o carbono presente na superfície do catalisador, manteriam a superfície ativa disponível para as reações de reforma, conforme as reações [Fatsikostas - 2002]:



Porém, nas condições de trabalho aqui adotadas, não foi possível observar este efeito de redução na deposição de carbono, conforme pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 5.4, onde os dados mostram que a taxa de deposição de carbono sobre o catalisador 15%Ni/12%La-Al₂O₃ foi praticamente a mesma observada para o catalisador 15%Ni/Al₂O₃. Os resultados de velocidade de deposição de carbono para o catalisador 15%Ni/12%La-Al₂O₃ (tabela 5.4) também mostram o efeito positivo do acréscimo na quantidade de água, no sentido de reduzir a deposição de carbono.

5.5. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre catalisador de Co suportado em SiO₂.

Com a finalidade de obter maior formação de hidrogênio, realizou-se um estudo referente à utilização de catalisadores a base de cobalto para a reforma a

vapor do etanol. O uso deste metal para a reforma a vapor do etanol aparece na literatura como promissor para este processo, porém aparece sempre acompanhado pela utilização de altas razões água:etanol (13:1, 8,4:1) [Llorca - 2002, Cavallaro - 2001].

Segundo a literatura [Llorca - 2002], o catalisador de Co/ZnO apresentou resultado mais promissor para a produção de hidrogênio com 73,8% de seletividade para este produto nas condições operacionais adotadas. Nestas condições [Llorca - 2002], o catalisador Co/SiO₂ apresentou 49,8% de seletividade para hidrogênio. Sendo assim, o catalisador a base de cobalto pode ser uma opção interessante para a reforma a vapor do etanol, para máxima produção de hidrogênio.

Trabalhando com teor de Co superior ao adotado pela literatura, 1%, [Llorca - 2002], analisamos então o catalisador com 13% de Co suportado em sílica. A Figura 5.16 apresenta o resultado obtido em termos de distribuição de produtos para as condições de operação: pressão atmosférica, razão água/etanol de 3:1 e temperatura variando entre 400° e 560°C.

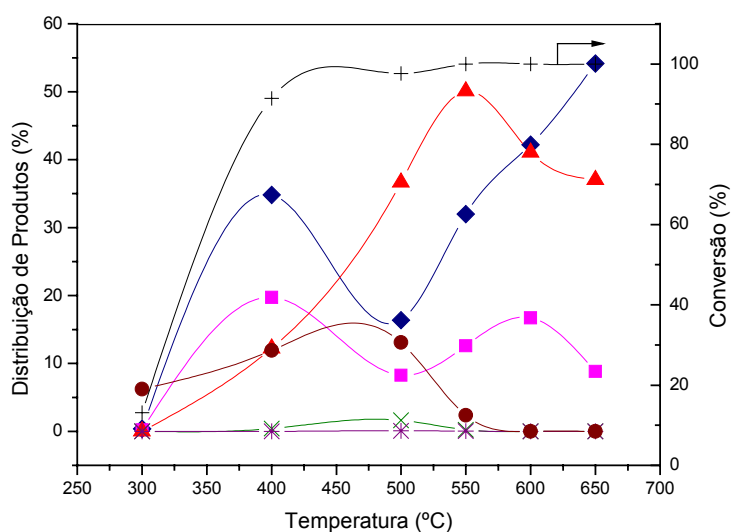


Figura 5.16. Distribuição dos produtos para o catalisador 13%Co/SiO₂. Razão molar H₂O/EtOH=3, m_{cat}=0,120g, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h.

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✖ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Pela Figura 5.16 é possível observar que para a temperatura de 300°C, todo o etanol convertido resulta na formação de acetaldeído, indicando assim a ocorrência de reação de desidrogenação, semelhante ao que ocorre com o catalisador de níquel.

Um aumento na temperatura até 400°C resulta na formação dos produtos CO, CH₄ e CO₂, sendo o CO com maior formação e o CO₂ com menor formação. Com o aumento da temperatura até 500°C, observa-se que a formação de CO e de CH₄ são diminuídas, enquanto a formação de acetaldeído passa por um máximo a 500°C e a formação de CO₂ continua aumentando até a temperatura de 550°C superando a formação de todos os outros produtos, onde então começa a diminuir, tendendo a manter-se estável em aproximadamente 37% para temperaturas

superiores a 600°C. Estes resultados sugerem alta seletividade do catalisador de cobalto para a reação de reforma a vapor do etanol, em temperaturas mais baixas.

A formação de acetaldeído passa por um valor máximo de aproximadamente 15% na temperatura de 500°C, tendendo a zero em temperaturas superiores a esta. A formação de CO passa por um valor mínimo na temperatura de 500°C, tendendo a aumentar em temperaturas maiores. Já a formação de metano cai para aproximadamente 7% na temperatura de 500°C, tendendo a subir para próximo de 17% na temperatura de 550°C, tendendo novamente a diminuir para temperaturas superiores a esta. É interessante observar na figura 5.16. que onde a formação de acetaldeído é máxima, a formação de CO e CH₄ é mínima e conforme vai diminuindo a formação de acetaldeído vai aumentando a formação de CO e CH₄, sugerindo a ocorrência da reação de hidrogenólise do acetaldeído para formar estes dois produtos. As variações observadas na formação do metano podem ser devido às reações de hidrogenólise do acetaldeído em temperatura inferior a 500°C e de reforma do metano em temperaturas superiores a 550°C e/ou ainda devido à formação de carbono na superfície do catalisador em baixa temperatura.

Com o objetivo de entender melhor o que está ocorrendo na faixa de temperatura entre 400°C e 550°C, realizou-se uma análise nesta faixa e nas mesmas condições do ensaio anterior. O resultado é apresentado na Figura 5.17.

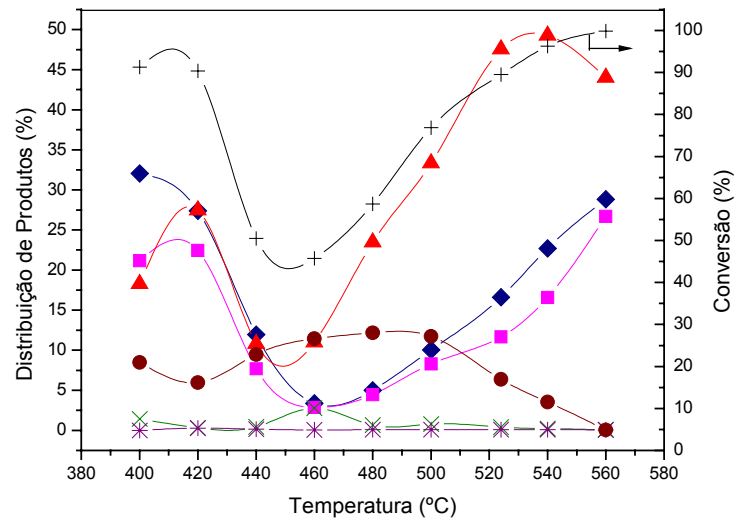
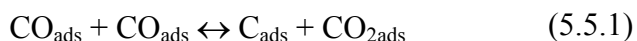


Figura 5.17. Reforma a vapor do etanol sobre catalisador 13%Co/SiO₂, em uma pequena faixa de temperatura (H₂O/EtOH=3, m_{cat}=0,120g)

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Pelos resultados apresentados acima é possível observar que para temperatura até 420°C tem-se a reação de hidrogenólise do acetaldeído ocorrendo em conjunto com as reações de formação de CH₄, CO e CO₂, da mesma forma dos resultados apresentados na figura anterior (5.16) para temperatura entre 300°C e 400°C. Com o aumento da temperatura até 460°C observa-se uma queda na formação de todos os produtos, exceto do acetaldeído, e também uma queda na conversão do etanol, sugerindo que pode estar ocorrendo uma desativação do catalisador em baixa temperatura, devido à alta formação de intermediários adsorvidos e menor ativação da molécula de água em baixa temperatura. A deposição de carbono sobre catalisadores de cobalto é conhecida como a principal causa de desativação destes catalisadores em baixa temperatura, sendo este metal, Co, conhecido como propenso a este tipo de desativação [Cavallaro - 2001, Batista - 2003].

A alta formação de carbono em baixa temperatura pode estar ocorrendo via reações do tipo:



E/ou



Alta formação de carbono sobre catalisadores de cobalto suportado também foi observada por Batista e colaboradores, 2003.

O aumento na temperatura acima de 460°C, figura 5.17, resulta em uma queda na formação do acetaldeído, sugerindo então a hidrogenólise do mesmo, acompanhada por aumento na conversão do etanol. Aparece também um aumento na formação do CO₂, superior à formação dos outros produtos, sugerindo então alta atividade do catalisador de cobalto para a reforma a vapor do etanol com grande formação de CO₂ e assim, pela estequiometria, alta formação de hidrogênio .

Com relação à formação de acetaldeído, é interessante observar que todos os catalisadores até aqui estudados apresentaram a formação deste produto em baixa temperatura. Para melhor esclarecer este resultado, realizou-se uma análise com catalisador 30%Cu/0,303Co/SiO₂ trabalhando-se com razão água:etanol de 3:1, e o resultado pode ser visto a seguir.

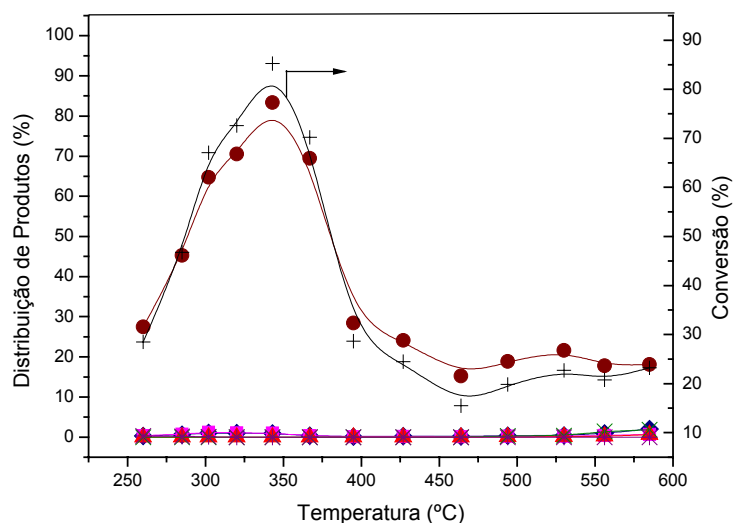


Figura 5.18 Catalisador 30%Cu/0,303Co/SiO₂, ($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}=3$)

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✖ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Pode-se observar na Figura 5.18, que o catalisador 30%Cu/0,303Co/SiO₂ não foi ativo para a reação de reforma a vapor do etanol, nas condições de trabalho e equipamentos utilizados neste trabalho. Houve alta formação de acetaldeído em baixa temperatura, conforme resultado também apresentado pelos outros catalisadores estudados neste trabalho. Este resultado sugere mais uma vez a formação do acetaldeído via adsorção do etanol e desidrogenação do mesmo. Também pode estar havendo uma rápida desativação do catalisador em baixa temperatura, pela adsorção do etanol e formação de intermediários precursores de coque. Outra possível causa para a alta formação de acetaldeído sobre este catalisador é que pode ser que esteja ocorrendo o equilíbrio desta reação nas condições operacionais aqui adotadas. A alta formação de acetaldeído sobre catalisador de Cu e de Ni também foi encontrada em outros trabalhos [Marino - 2004], para temperatura de aproximadamente 300°C e $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=2,5$.

5.6. Conclusões parciais

1. Redução à temperatura programada

As caracterizações das amostras de catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃, Sn/15%Ni/Al₂O₃ e Ag/15%Ni/Al₂O₃ por TPR mostraram pequena influência dos promotores Sn e Ag na diminuição da temperatura de redução das espécies que se reduzem em maior temperatura. A Ag e a modificação do suporte Al₂O₃ com La auxiliaram no sentido de aumentar a redução das espécies de menor temperatura de redução.

Para o catalisador de cobalto suportado em sílica, foram observados dois picos de redução em temperatura inferior a 590°C (a 420°C e a 441°C) os quais são atribuídos com sendo a redução das partículas de Co₃O₄ em duas etapas (Co₃O₄ → 3CoO → 3Co) [Rodrigues - 2001]. O ombro presente a 493°C pode ser atribuído a redução de grandes cristalitos de Co₃O₄ e/ou espécies de Co^{nt} tendo uma intermediária interação com a sílica [Van Steen - 1996]. O pico presente na alta temperatura (T>590°C), aproximadamente 907°C é atribuído como sendo a redução de espécies interagidas fortemente com a sílica, podendo ser espécies do tipo hidroxissilicatos de cobalto [Van Steen - 1996].

As amostras de cobalto suportado em La- Al₂O₃ também apresentaram o mesmo comportamento do catalisador de cobalto suportado em sílica, apenas com maior redução das espécies que se reduzem em menor temperatura de acordo com o aumento do teor de cobalto.

2. Área superficial específica (B.E.T.)

Pelos resultados obtidos foi observado que a adição de La ao suporte alumina não influenciou de forma significativa na área superficial e volume de poros do suporte. A adição de Ni apresentou uma perda em termos de área superficial comparado ao suporte alumina, sugerindo um recobrimento do suporte pelo metal.

3. Difração de Raios X (DRX)

Este estudo mostrou que a presença de lantânio ao suporte leva em uma diminuição do sinal de difração de Raios X do NiO e de Co_3O_4 .

Para os catalisadores de níquel promovidos com Sn e Ag, houve uma leve interferência destes dois metais no sinal de difração de Raios X do NiO, sendo que para o catalisador promovido com Ag houve uma intensificação deste sinal de acordo com o aumento do teor de Ag e para os catalisadores promovidos com Sn houve uma diminuição dos picos de difração de Raios X do NiO de acordo com o aumento do teor deste metal.

Para os catalisadores de cobalto foi possível observar a formação de espécies de Co_3O_4 , conforme era esperado pelo estudo realizado por redução a temperatura programada.

4. Estabilidade dos catalisadores

Neste estudo observou-se que:

- A presença dos promotores Sn, Ag e La não apresenta efeito significativo no aumento da resistência à deposição de carbono;
- O aumento da razão molar água/etanol > 3 mostra ser um dos principais fatores para controlar a alta deposição de carbono durante o processo de reforma a vapor do etanol.

2ª Parte

**ESTUDO DAS REAÇÕES SOBRE OS CATALISADORES DE NÍQUEL E
COBALTO SUPORTADOS**

6.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo das reações de transformação do etanol e água sobre os diferentes catalisadores de níquel e cobalto. Para tanto, os ensaios foram realizados com alta razão água/etanol ($R_{H_2O/EtOH}=6$) para minimizar as reações que conduzem a formação de carbono e assim poder observar as reações de interesse em função da temperatura. Os resultados mostram que a atividade e o tipo de reação são fortemente dependentes do metal, suporte e da temperatura. O metal Ni favorece as reações de hidrogenólise com a quebra da ligação C-C com formação de metano. Por outro lado o metal Co favorece a quebra da ligação C-C sem a dessorção preferencial do metano.

6.2. Testes catalíticos

6.2.1 Análise da velocidade de formação dos produtos em fase homogênea, com a temperatura de reação

Na Figura 6.1 estão apresentados os resultados da velocidade de decomposição do etanol em fase homogênea e distribuição dos produtos (sem a presença do catalisador), em função da temperatura. Estes resultados foram obtidos utilizando um reator de quartzo, contendo o mesmo volume que o reator utilizado para os ensaios na presença de catalisador.

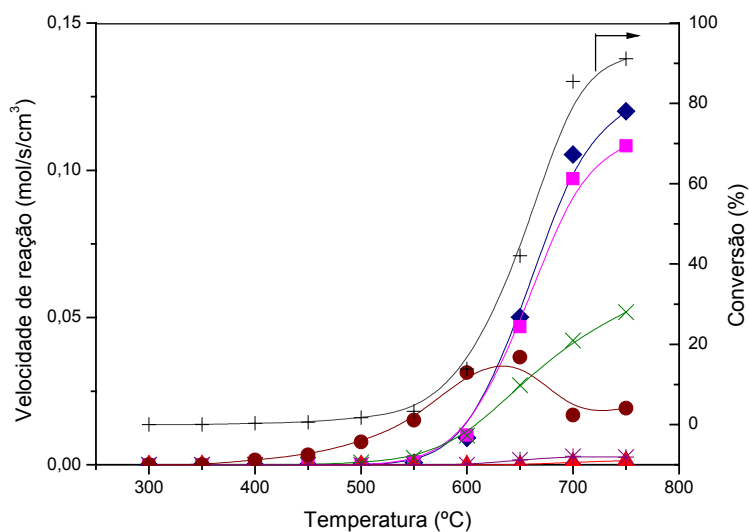
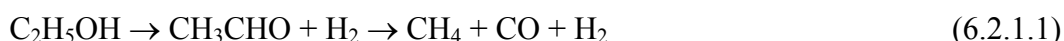


Figura 6.1. Reação em fase homogênea. Efeito da temperatura na conversão do etanol (razão molar $H_2O/EtOH=3$, vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h e sem catalisador)

(◆ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Observa-se nestes resultados que, nas condições experimentais adotadas neste trabalho, para temperaturas até 600°C tem-se predominantemente a reação

de desidrogenação do etanol para formação de acetaldeído. Na temperatura de 600°C a velocidade de reação é aproximadamente 0,035 mol/s/cm³. Observa-se também que em temperatura acima de 550°C inicia-se a formação de CO e CH₄. É interessante notar que os produtos CO e CH₄ são formados equimolarmente. Em temperatura em torno de 620°C, a formação de acetaldeído passa por um máximo o qual coincide com a inflexão na curva de formação de CO e CH₄, sugerindo assim a decomposição do acetaldeído para a formação destes produtos. Este resultado sugere a presença da reação de decomposição do etanol em fase homogênea, ocorrendo através de reações em série representadas por:



Para temperaturas acima de 600°C também se observa a ocorrência da reação de desidratação do etanol para formação de eteno.

Considerando-se que os produtos CO e CH₄ são formados em quantidade equimolar, então pode-se dizer que a velocidade das reações de reforma e/ou de deslocamento de gás-água em fase homogênea são desprezíveis em temperaturas até 600°C.

A ocorrência da reação em fase homogênea também foi observada por Fatsikostas e colaboradores, 2002. Os autores observaram que a conversão homogênea do etanol começa a ser significativa para temperatura acima de 750°C para as condições de operação adotadas (H₂O:EtOH = 3:1, razão de fluxo de 350 cc/min (EtOH:87cc/min, H₂O:263cc/min)).

Na figura 6.1 também se observa que a velocidade da reação de decomposição homogênea leva a valores de cerca de 5% de conversão do etanol

em produtos, para temperatura de 550°C, sendo superior a 20% para temperaturas acima de 620°C.

Na Figura 6.2 estão apresentados os resultados de transformação do etanol em fase homogênea com diferentes razões água/etanol na alimentação do reator. Os resultados apresentados nesta figura mostram que a decomposição do etanol em fase homogênea, em função da temperatura, é praticamente independente da razão água/etanol na alimentação do reator.

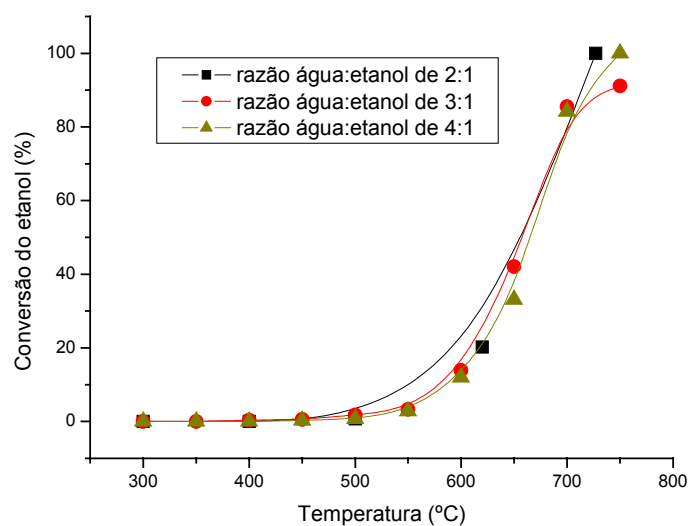


Figura 6.2. Conversão do etanol em função da temperatura para razões água/etanol de 2, 3 e 4.

Em função destes resultados, os estudos do efeito dos catalisadores nas reações de transformação do etanol e água deverão ser considerados apenas em temperaturas abaixo de 600°C.

6.2.2. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os diferentes catalisadores de Ni suportados

Os catalisadores aqui estudados foram: 15%Ni/Al₂O₃ e 15%Ni/12%La-Al₂O₃. Os resultados de conversão do etanol e distribuição de produtos em função da temperatura de reação, obtidos para os catalisadores contendo níquel, são apresentados nas Figuras 6.3 A e B. É possível observar nesta figura que a distribuição dos produtos é fortemente dependente da temperatura para todas as amostras estudadas.

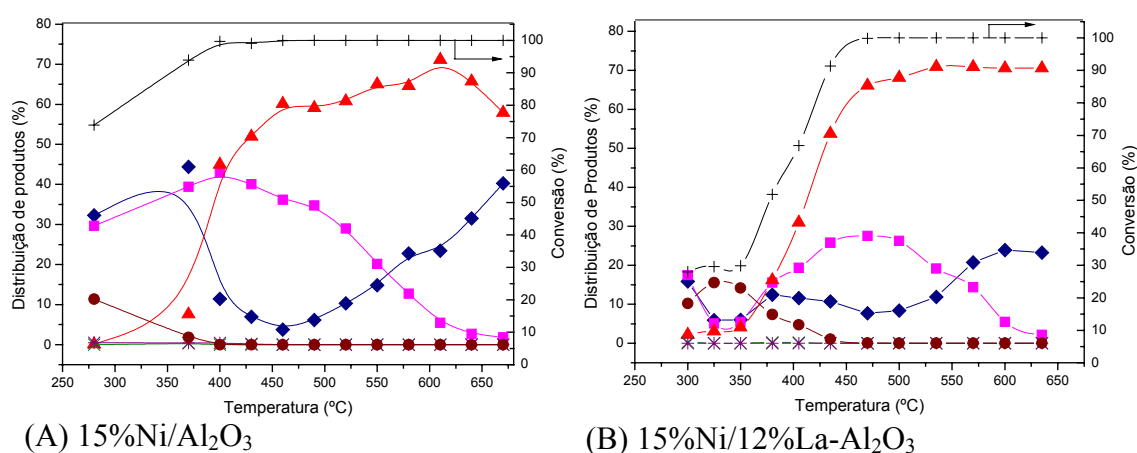


Figura 6.3. Efeito da temperatura na conversão do etanol e distribuição de produtos ($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$, $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=6$ e vazão de alimentação da mistura de reagentes líquidos de 2 mL/h), (\blacklozenge CO, \blacksquare CH₄, \blacktriangle CO₂, \times ETENO, \ast C1, \bullet ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Observa-se na Figura 6.3. que a conversão do etanol em baixa temperatura é superior nos catalisadores onde o suporte não foi modificado com lantânio, figura 6.3 (A), e que a conversão total do etanol ocorre em temperatura mais baixa nestes catalisadores, em aproximadamente $T=400^\circ\text{C}$, sendo que para os catalisadores com o suporte modificado com lantânio esta conversão total só ocorre em temperatura de 475°C , Figura 6.3 (B). Observa-se nas Figuras 6.3.(A) e (B) que para baixas temperaturas ($<370^\circ\text{C}$) tem-se a formação de acetaldeído, CO

e CH₄. Sendo o CO e CH₄ formados em quantidades equimolares, sugerindo assim que em temperatura menor que 370°C tem-se predominantemente a ocorrência das reações de desidrogenação do etanol e de hidrogenólise do acetaldeído ocorrendo em série. Estas reações ocorrem de forma similar em fase homogênea para a decomposição do etanol sem a presença de catalisador, reação 6.2.1.1. Porém com a presença do catalisador de Ni estas reações ocorrem em temperatura menor que 370°C, enquanto que sem a presença do catalisador tem-se estas reações em temperaturas maiores que 550°C. Observa-se que a atividade do catalisador suportado apenas em alumina (Figura 6.3 (A)), é superior ao catalisador suportado em alumina modificada com lantânio, Figura 6.3 (B). Observa-se também que a atividade para a desidrogenação e a formação dos produtos de hidrogenólise é superior quando o Ni é suportado apenas em alumina, Figura 6.3 (A). Estes resultados sugerem que o lantânio esteja formando uma monocamada sobre a superfície da alumina e também recobrendo parte das partículas de níquel [Fatsikostas – 2002], e então ocasionando o decréscimo na atividade para as reações de desidrogenação e hidrogenólise.

É possível observar na Figura 6.3. que em temperatura mais baixa, aproximadamente 375°C, o catalisador contendo lantânio, (Figura 6.3 (B))

apresenta uma razão $\frac{CO + CO_2}{CH_4} > 1$ enquanto que o catalisador sem lantânio

(Figura 6.3 (A)), apresenta uma razão $\frac{CO + CO_2}{CH_4} \cong 1$. Estes resultados sugerem

que o catalisador de Ni suportado em alumina, em baixa temperatura, até 400°C, apresenta predominantemente atividade para hidrogenólise, enquanto que quando o suporte alumina é modificado com lantânio, o catalisador de 15%Ni/12%La-

Al₂O₃ apresenta atividade para reações de reforma. Estes resultados também podem ser observados na Figura 6.4, onde é apresentada a razão $\frac{CO + CO_2}{CH_4}$ em função da temperatura de reação para cada catalisador.

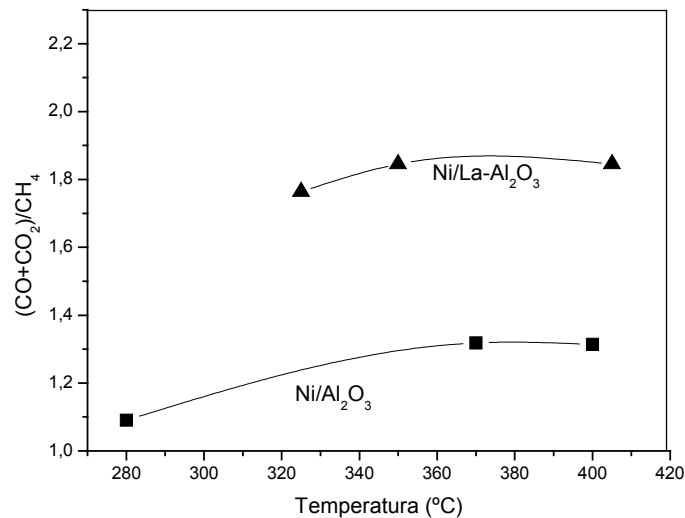


Figura 6.4. Atividade dos catalisadores 15%Ni/Al₂O₃ e 15%Ni/12%La-Al₂O₃ em baixa temperatura.

Pode-se observar na Figura 6.3. que um aumento na temperatura de 370°C até 450°C resulta no desaparecimento do produto acetaldeído, acompanhado por uma queda na formação do CO e aumento na formação do CH₄, Figura 6.3.(A). Nesta mesma faixa de temperatura observa-se na Figura 6.3.(B) um leve acréscimo na formação do CO e CH₄ sendo que o CH₄ é formado em maior quantidade que o CO. Estes resultados sugerem a ocorrência da reação de deslocamento gás água com consumo de CO em baixas temperaturas, conforme sugerido por Rostrup – Nielsen – 1999. Observa-se também que a formação de CH₄ é maior no catalisador não modificado com lantânio, Figura 6.3 (A), sugerindo maior atividade para as reações de hidrogenólise sobre este catalisador

(15%Ni/Al₂O₃) . Observa-se ainda que um aumento maior na temperatura, até aproximadamente 600°C, resulta na conversão total do CH₄ para os dois catalisadores estudados. A conversão do CH₄ pode ser pela reação de reforma do mesmo que ocorre em temperatura de aproximadamente 600°C [Parizotto – 2003].

Observa-se também na Figura 6.3. que a formação de CO₂ tende a permanecer em aproximadamente 70% no catalisador com lantânio, Figura 6.3 (B). Para o catalisador sem lantânio, Figura 6.3 (A) a formação de CO₂ chega a 70% apenas na temperatura de 600°C, tendendo a diminuir esta formação com o aumento da temperatura. Estes resultados sugerem uma maior estabilidade para a reação de reforma a vapor do etanol nos catalisadores contendo lantânio. Possivelmente, o lantânio estaria interagindo com a alumina e auxiliando também na remoção do carbono depositado sobre a superfície do níquel, permitindo que uma quantidade maior de partículas de níquel fiquem livres de carbono sobre sua superfície, para a ocorrência das reações de reforma em temperaturas mais altas, conforme sugerido por Fatsikostas 2002.

6.2.3. Atividade dos suportes Al₂O₃ e La-Al₂O₃ na conversão do etanol e distribuição de produtos.

A atividade dos suportes Al₂O₃ e La-Al₂O₃ na conversão do etanol e distribuição de produtos em função da temperatura está apresentada na Figura 6.5. É possível observar que para temperaturas inferiores a 600°C, o produto de desidratação do etanol, o eteno, está sendo formado em maior quantidade sobre o suporte que não tem a presença do La (Figura 6.5 (A)). Observa-se também que a

reação de hidrogenólise do acetaldeído começa a ocorrer em temperatura próxima de 560°C, com formação de CO e CH₄, em valores estequiométricos, tendo ainda a formação do CO₂ nesta mesma proporção, para o suporte Al₂O₃ (Figura 6.5 (A)). Já para o suporte modificado com La, Figura 6.5 (B), observa-se uma formação de eteno bem inferior ao observado para o suporte sem lantânio (Figura 6.5 (A)), para temperatura de até 600°C. Este resultado sugere a formação de uma monocamada de La sobre a alumina, diminuindo a acidez da mesma, resultando em menor desidratação do etanol sobre este suporte. É possível observar que a formação de acetaldeído é superior no suporte modificado com lantânio (Figura 6.5 (B)) e também que a formação dos produtos de hidrogenólise do acetaldeído, CO e CH₄, é inferior a formação do CO₂ sobre este suporte, sugerindo uma menor atividade deste suporte para a reação de hidrogenólise em temperatura de até 600°C.

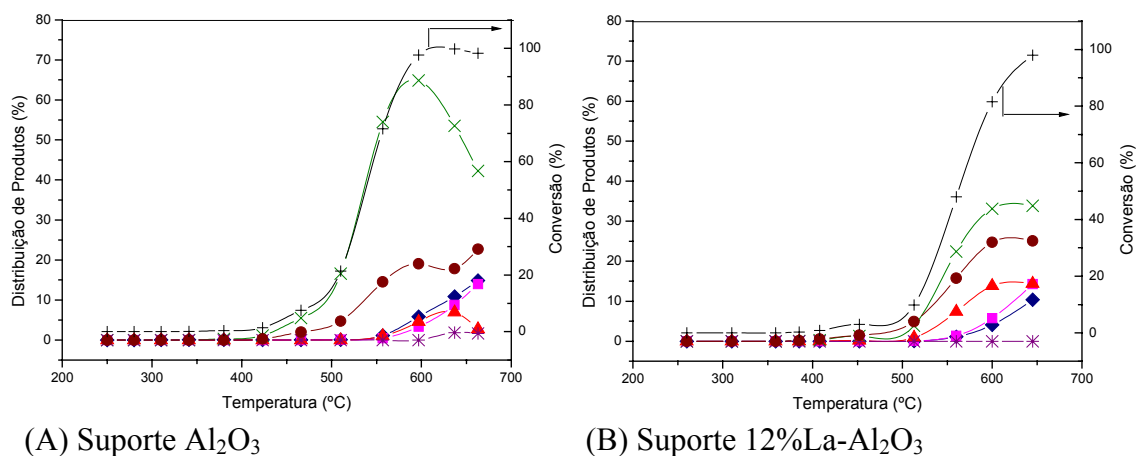


Figura 6.5. Atividade dos suportes para conversão do etanol e formação dos produtos. ($m_{sup}=0,120g$, $R_{H_2O/EtOH}=6$, vazão de reagentes líquidos de 2 mL/h)
 (♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✖ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Observa-se na figura 6.5 que para temperaturas superiores a 600°C tem-se grande influência da temperatura na decomposição do etanol em fase homogênea.

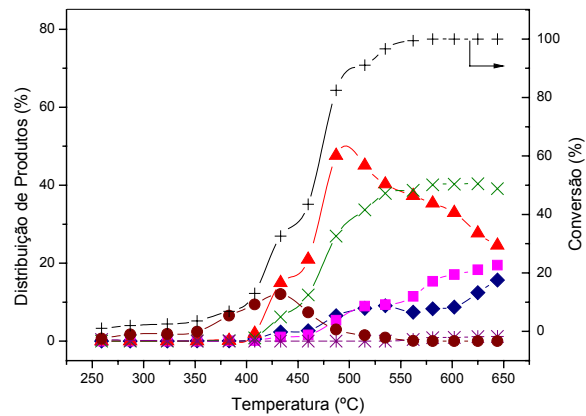
6.2.4. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores com diferentes cargas de Co suportados em La-Al₂O₃.

Os catalisadores aqui estudados foram preparados com diferentes cargas de Co. Os resultados de conversão do etanol e distribuição de produtos em função da temperatura de reação obtidos para os catalisadores contendo 1%, 6% e 12% de cobalto suportado em lantânio-alumina são apresentados nas Figuras 6.6. (A), (B) e (C), respectivamente.

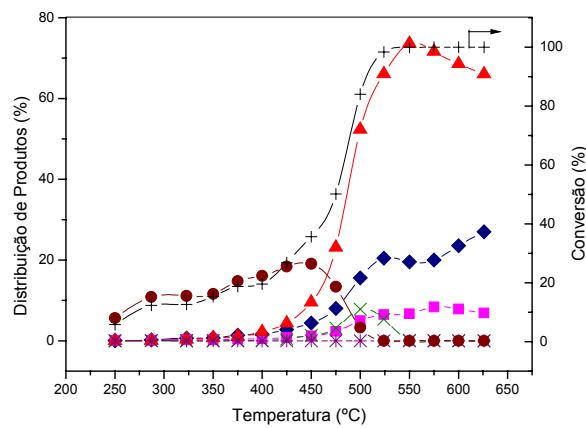
Quando se trabalha com diferentes cargas de cobalto suportado em alumina modificada com lantânio, observa-se que a carga deste metal influencia na distribuição final dos produtos como função da temperatura. Observa-se que quanto menor a carga de cobalto, menor a formação de acetaldeído em baixa temperatura, Figuras 6.6. (A), (B) e (C). Este resultado sugere que devido a menor presença de metal ativo na superfície do suporte, menor atividade do catalisador com menor teor de cobalto, em baixa temperatura. Observa-se que o etanol só começa a ser convertido na temperatura de 350°C para o catalisador com 1% de cobalto (Figura 6.6 (A)), enquanto que para o catalisador com carga de 6% de Co a conversão é de 18% nesta mesma temperatura e com 12% de cobalto a conversão do etanol chega a 25%.

Com o aumento da temperatura de 350°C para 450°C, observa-se a presença do eteno nos catalisadores com carga de 1% de Co (~11% de formação

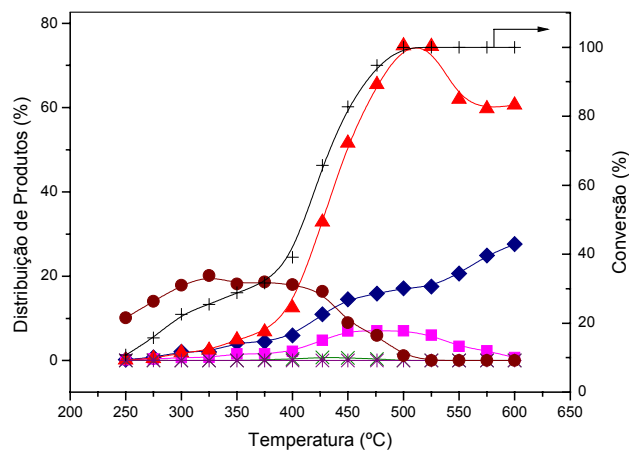
de eteno) e 6% de Co (~1,4% de formação de eteno), Figuras 6.6 (A) e (B) respectivamente, enquanto que para o catalisador com 12% de cobalto Figura 6.6 (C), aparecem apenas traços deste produto (~0,6%). Este resultado sugere a formação do eteno na superfície do suporte, conforme observado na Figura 6.5, pois a baixa carga de cobalto não deve estar recobrindo todo o suporte, resultando na formação do eteno como produto de desidratação do etanol. Conforme Bueno, 1982, o eteno é formado na superfície ácida da alumina.



(A) 1%Co/12%La-Al₂O₃



(B) 6%Co/12%La-Al₂O₃



(C) 12%Co/12%La-Al₂O₃

Figura 6.6. Distribuição de produtos para os catalisadores 1%, 6% e 12% de cobalto suportados La-Al₂O₃ ($m_{cat}=0,120g$, $R_{H_2O/EtOH}=6$).

(◆ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, • ACETALDEÍDO, + ETANOL)

A formação de CO_2 também é influenciada diretamente pela carga de cobalto presente no catalisador, sendo que quanto maior a quantidade deste metal (Figura 6.6 (C)), menor a temperatura necessária para se chegar uma formação máxima de CO_2 , de aproximadamente 70%. Este resultado sugere que a atividade destes catalisadores para a reforma a vapor do etanol está diretamente relacionada a carga de metal presente no catalisador.

Observa-se ainda, nas Figuras 6.6.(A), (B) e (C) que a quantidade de cobalto presente no catalisador influencia fortemente na formação do CH_4 com o aumento da temperatura, sendo que para o catalisador com menor teor de cobalto a formação de CH_4 , tende a aumentar com o aumento da temperatura, Figura 6.6. (A), e com maior teor de cobalto a formação de CH_4 tende a zero para temperatura superior a 600°C , Figura 6.6.(C). Para a quantidade intermediária de cobalto, Figura 6.6. (B), tem-se uma tendência à estabilidade em aproximadamente 5% para a formação de metano em temperaturas acima de 500°C . Estes resultados sugerem uma menor atividade dos catalisadores de cobalto para as reações de hidrogenólise, pois a ocorrência destas reações, para a formação de CH_4 , decresce à medida que se aumenta o teor de cobalto.

6.2.5. Distribuição de produtos para a reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores de Co suportados em diferentes suportes

Os catalisadores aqui estudados foram: $13\%\text{Co}/\text{SiO}_2$, $12\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e $12\%\text{Co}/12\%\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$. A conversão do etanol e distribuição de produtos em função da temperatura de reação para o catalisador de cobalto suportado em sílica,

são apresentados na Figura 6.7. e para o catalisador de cobalto suportado em alumina, são apresentados na Figura 6.8.

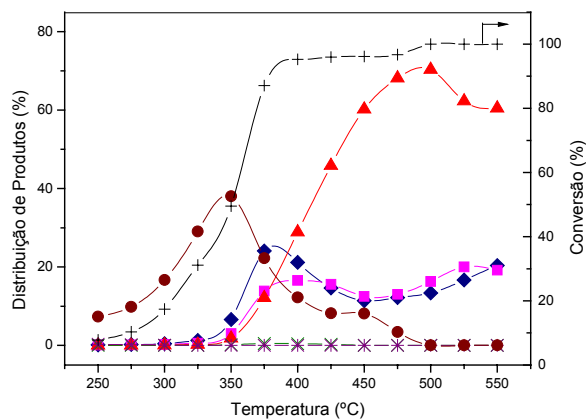


Figura 6.7. Distribuição de produtos para o catalisador 13%Co/SiO₂

($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$, $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=6$);

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, ● ACETALDEÍDO, + ETANOL)

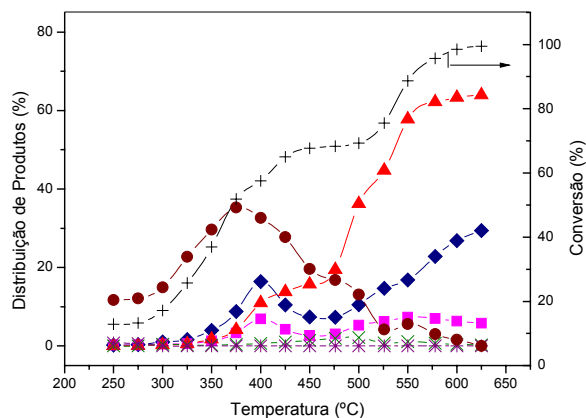


Figura 6.8. Distribuição de produtos para o catalisador 12%Co/Al₂O₃

($m_{\text{cat}}=0,120\text{g}$ e $R_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}=6$);

(♦ CO, ■ CH₄, ▲ CO₂, × ETENO, ✱ C1, ● ACETALDEÍDO, + ETANOL)

Pode-se observar o efeito do lantânio no suporte dos catalisadores na amostra com 12% de cobalto apresentada anteriormente na Figura 6.6 (C).

Comparando este resultado com o resultado apresentado na Figura 6.8 onde o catalisador utilizado foi cobalto suportado em alumina, sem lantânio, e com a Figura 6.7. onde o suporte utilizado foi sílica, observa-se que a presença do lantânio suprime a atividade para desidrogenação do etanol em baixa temperatura levando a uma menor formação de acetaldeído.

Observa-se nas Figuras 6.6 (C), 6.7. e 6.8. que para temperaturas até 350°C tem-se a formação do acetaldeído como principal produto, mostrando assim uma baixa atividade dos catalisadores de cobalto para hidrogenólise do acetaldeído, quando comparado com os dados dos catalisadores de níquel (figura 6.3 (A) e (B)). Observa-se também que a formação de acetaldeído passa por um máximo em temperaturas próximas de 360°C para os catalisadores de cobalto suportado em sílica e alumina, Figuras 6.7 e 6.8, respectivamente, mostrando uma alta seletividade dos catalisadores de cobalto para a desidrogenação do etanol.

Para temperatura acima de 360°C começa a haver a formação dos produtos de hidrogenólise CO, CH₄. Observa-se que a formação destes produtos passa por um máximo na temperatura de aproximadamente 400°C sobre os catalisadores de cobalto suportado em sílica (Figura 6.7) e alumina (Figura 6.8). Este máximo encontra-se próximo à temperatura de máxima formação de acetaldeído, sugerindo assim que o CO e o CH₄ formados em baixa temperatura devem ser através da hidrogenólise do acetaldeído. Observa-se também que existe uma tendência em se manter a formação de CH₄ e CO em uma razão equimolar, sobre o catalisador de cobalto suportado em sílica. Para o catalisador de cobalto suportado em alumina, a tendência é de que a formação de CO aumente para temperaturas superiores a 500°C e a formação de CH₄ permaneça constante em

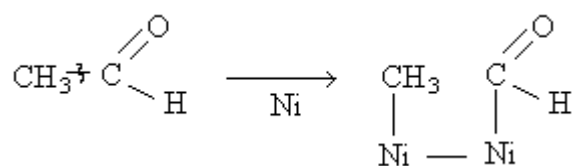
valores próximos a 5%. Já sobre o catalisador de cobalto suportado em alumina modificada com lantânio (Figura 6.6. (C)), a formação de CH_4 é muito inferior à formada sobre os catalisadores suportados em sílica e em alumina, e este CH_4 passa por um máximo na temperatura de 500°C , tendendo a zero em temperatura superior a 600°C . A formação de CO tende a aumentar sobre este catalisador (Figura 6.6. (C)) em temperatura superior a 400°C . Estas diferenças observadas na formação de CO e CH_4 sobre o catalisador $12\%\text{Co}/12\%\text{La-Al}_2\text{O}_3$, comparado aos catalisadores $13\%\text{Co}/\text{SiO}_2$ e $12\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, está relacionada, mais uma vez, a presença do lantânio recobrindo parte das partículas [Fatsikostas – 2002] de cobalto e diminuindo a atividade para hidrogenólise sobre este catalisador.

A formação de CO_2 é observada em temperaturas superiores a 350°C e passa por um máximo em temperaturas próximas a 500°C para os catalisadores de cobalto, sendo a formação deste produto muito superior a formação dos produtos de hidrogenólise, CO e CH_4 , sobre estes catalisadores, sugerindo uma baixa atividade para as reações de hidrogenólise sobre os catalisadores de cobalto (Figuras 6.6. (C), 6.7. e 6.8.) e também uma maior atividade para as reações de reforma a vapor do etanol sobre estes catalisadores, quando comparados aos catalisadores de níquel (Figuras 6.3. (A) e (B)).

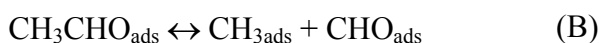
6.2.6. Possível mecanismo para as reações que ocorrem sobre os catalisadores de níquel e cobalto suportados

Observa-se nas Figuras 6.3., 6.5., 6.6. 6.7 e 6.8. apresentadas anteriormente que os produtos de decomposição formados sobre todos os catalisadores são os mesmos, CH₄, CO e CO₂, porém, a seletividade para cada produto formado é fortemente dependente do tipo de metal (Ni ou Co), do tipo de suporte e, para os catalisadores de cobalto, depende ainda da carga de metal utilizada em cada catalisador.

Os catalisadores de Ni (Figura 6.3.), em temperatura abaixo de 350°C formam o CH₄ e o CO em quantidades equimolares. Estes dados sugerem que o etanol e o acetaldeído quando adsorvidos sobre o Ni geram os produtos de decomposição CH₄ e CO. Considerando-se que para esta reação ocorre a quebra da ligação C-C, tem-se a formação de intermediários do tipo:

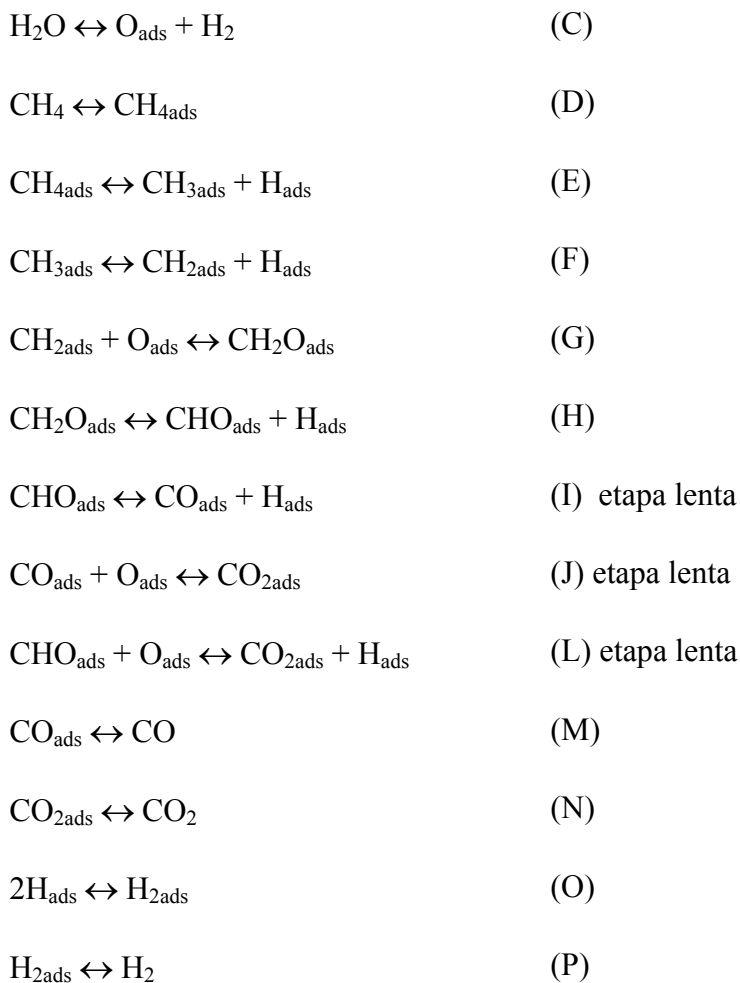


Seria razoável supor que na decomposição do acetaldeído levaria a formação de intermediários do tipo CH_x e CH_yO (x=1, 2 ou 3 e y=1 ou 2) adsorvidos, semelhante aos intermediários propostos por Xu e Fromente, 1989, e CH_x proposto por Iglesia e Wei, 2004, para a reforma a vapor do metano. Estas reações em baixa temperatura poderiam ser representadas por:



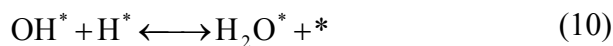
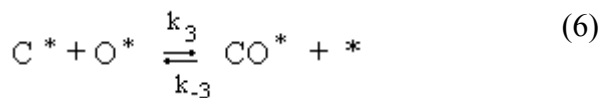
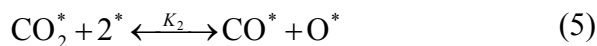
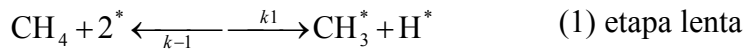
Estes intermediários seriam então levados a sofrer a reação de reforma a vapor similar ao que é proposto para a reforma a vapor do metano.

Xu e Froment, 1989, propuseram um mecanismo para a reforma a vapor do metano passando pela formação dos intermediários CH_x e CH_xO ($x=1, 2$ ou 3), segundo reações do tipo:



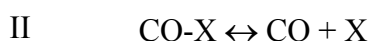
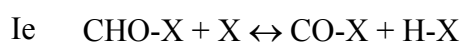
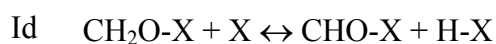
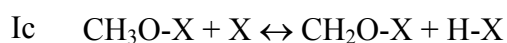
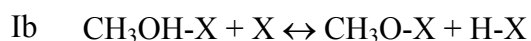
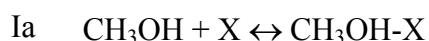
Iglesia e Wei, 2004, propõem que o CH_4 decompõe-se para C^* em uma série de etapas elementares de abstração de H, e que as constantes de abstração de H subsequente são maiores que a ativação inicial da ligação C-H; este processo em cascata conduz a baixa presença na superfície do intermediário CH_x pela

rápida conversão deste para o intermediário contendo carbono reativo, C^* . Estas etapas de ativação da ligação C-H são seguidas pela remoção das espécies C^* e H^* , removíveis via dessorção ou reação com o O^* quimissorvido, derivado dos co-reagentes CO_2 ou H_2O , segundo a seqüência de reações:



Aqui, k_i é o coeficiente de reação e K_i é a constante de equilíbrio da etapa i . Quando (*) é o intermediário mais abundante na superfície, somente a constante de reação da etapa (1) aparece na expressão da reação e a conversão global do CH_4 é independente da concentração inicial dos co-reagentes (CO_2 ou H_2O). Ou seja, a etapa lenta do processo é a etapa de adsorção do CH_4 para a formação da espécie intermediária CH_3^* .

Harold e colaboradores, 2003, propõem um mecanismo para a decomposição direta do metanol, também passando pela formação de intermediários CH_xO , segundo reações do tipo:



A formação do intermediário CH_xO na reforma a vapor do metanol também é proposta por Peppley, 1999. Por analogia com o mecanismo proposto para reforma do metanol, podemos considerar que os intermediários $\text{CH}_2\text{O-X}$ e CHO-X podem ser formados na quebra da ligação C-C na molécula de etanol e acetaldeído, respectivamente.

Bengaard, 2002, também com o objetivo de compreender a cinética de ativação do metano, avaliaram concentrações no estado não estacionário do CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 e CD_4 , com sinais determinados por espectrômetro de massa. Eles encontraram que a reação entre CH_4 e D_2 começa em temperaturas de 548 K (275°C) e também que a reação que leva a formação do intermediário CH_2D_2 , aparece como etapa lenta no processo.

Outro fator interessante também apresentado por Bengaard, 2002, é o estudo da energia de ativação para que ocorra cada etapa da reação entre CH_4 e H_2O , sobre superfícies planas e com defeitos dos catalisadores de Ni, Ni(111) e Ni(211) respectivamente. Os dados obtidos pelos autores baseados nos cálculos detalhados da Teoria de Densidade Funcional (DFT), simulações macrocinéticas e investigações experimentais do processo estão apresentados na Figura 6.9.

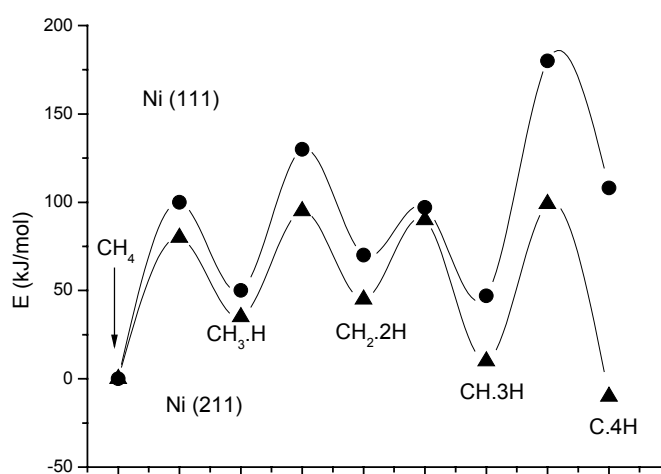


Figura 6.9. Energia de Ativação para as espécies em Ni (211) e Ni (111). Fonte: Bengaard 2002.

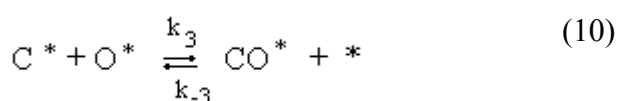
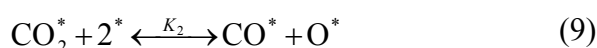
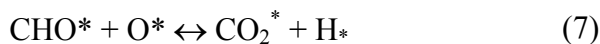
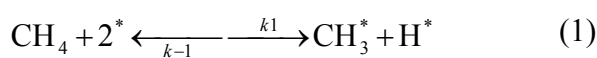
Nos resultados apresentados (Figura 6.9) para o catalisador de Ni, é possível observar que as espécies $\text{CH}_3\cdot$ e $\text{H}\cdot$ adsorvidas nos sítios de Ni apresentam uma energia superior a CH_4 e similar às espécies $\text{CH}_2\cdot$ $\text{H}\cdot$. Desta forma as espécies $\text{CH}_3\cdot$ e $\text{H}\cdot$ são termodinamicamente favorecidas em formar CH_4 em vez de prosseguir a ativação com a formação de espécies $\text{CH}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$. A formação de CH_4 seria ainda mais favorecida em sítios do tipo (111). Por outro lado, a energia de ativação para transformação de $\text{CH}_3\cdot$, $\text{H}\cdot$ em CH_4 ou para transformação de $\text{CH}_3\cdot$ em $\text{CH}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$ são similares entre si. Portanto seria razoável esperar que sobre Ni a formação de CH_4 seria favorecida em relação às reações de

reforma, conforme foi observado experimentalmente em baixa temperatura. Já para o catalisador com lantânio presente no suporte (Figura 6.3. (B)), a adição de lantânio pode estar bloqueando os sítios mais ativos para a hidrogenólise, formando defeitos com espécies de lantânio na superfície, e assim diminuindo a formação de espécies CH_3^- sobre a superfície e conseqüentemente diminuindo a formação de CH_4 .

Estes resultados nos levam a sugerir que para os catalisadores de cobalto, onde é observada uma baixa atividade para a formação do CH_4 (Figuras 6.6., 6.7. e 6.8.), possivelmente esta baixa atividade está associada à alta energia de ativação para a ativação do CH_4 sobre estes catalisadores. Desta forma, as espécies CH_x e CH_yO formadas sobre os catalisadores de cobalto, tenderiam preferencialmente a sofrer reações de reforma do etanol em vez da formação do CH_4 . Isso pode sugerir uma explicação para a alta formação de CO_2 e baixa formação de CH_4 observada sobre os catalisadores de Co (Figuras 6.6., 6.7. e 6.8.) quando comparados aos catalisadores de Ni (Figuras 6.3 (A) e (B)). Porém os cálculos através da teoria de densidade funcional (TDF) deverão ser efetuados para a comparação.

Como o etanol é uma molécula mais facilmente ativada em relação ao metano, devido à presença da ligação C-C e grupos $-\text{OH}$ na molécula, esta ativação deverá resultar em maior concentração de espécie intermediária CH_x na superfície do catalisador em relação ao metano. Isto explicaria o fato da alta deposição de carbono na reforma a vapor do etanol em relação ao metano. Com base nos dados da literatura [Xu e Froment, 1989; Bengaard, 2002; Iglesia e Wei, 2004; Harold, 2003 e Peppley, 1999], e nos dados de seletividade obtidos para os

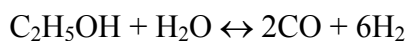
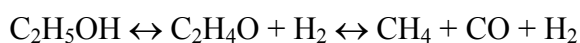
catalisadores de Ni e Co, seria razoável supor que a reforma do etanol poderia estar ocorrendo através dos intermediários $\text{CH}_{3\text{ads}}$ e $\text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}, \text{CHO}_{\text{ads}}$ formados na quebra da ligação C-C da molécula de etanol e/ou acetaldeído. A reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni e Co, poderia ser representada pelo mecanismo onde os intermediários $\text{CH}_{3\text{ads}}, \text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}$ e CHO_{ads} poderiam estar presentes, ocorrendo conforme as reações abaixo:



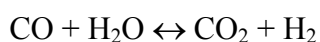
Com base nos resultados obtidos neste trabalho e com os dados da literatura [Xu e Froment, 1989; Benggaard, 2002; Iglesia e Wei, 2004; Harold, 2003 e Peppley, 1999], pode-se dizer que, no processo de reforma a vapor do etanol, os catalisadores de Ni favorecem a ocorrência a reação 01 acima, com alta

formação de CH₄ em baixa temperatura, e também a ocorrência de reações do tipo 06 a 10, com alta deposição de carbono. É possível sugerir também que a presença do La no suporte Al₂O₃ resulta em uma redução da atividade dos catalisadores para as reações 01, 09 e 10, favorecendo as reações 06, 07. Uma baixa carga de Co sobre o suporte alumina modificada com La favorece a ocorrência de reações do tipo 06 a 10. Um aumento na carga de Co leva a uma maior ocorrência das reações do tipo 02, 04, 05 a 07, acompanhado por uma menor ocorrência das reações 09 e 10. Com relação ao O_{ads}, são apresentados dois mecanismos na literatura [Xu e Froment, 1989, e Iglesias e Wei, 2004] e qualquer um deles pode estar ocorrendo na reforma a vapor do etanol.

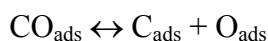
Com isso, podemos dizer que as reações possíveis de estarem ocorrendo neste processo, segundo a termodinâmica, podem ser:



E a reação de deslocamento gás água:



E ainda, em baixa razão água/etanol, as reações de deposição de carbono também seriam favorecidas:



Com base no estudo aqui realizado podemos sugerir que a baixa atividade para hidrogenólise para os catalisadores contendo lantânio no suporte pode ser devido à presença de LaO_x sobre a superfície do Ni e do Co que, através de efeitos

geométricos, poderia diminuir a atividade de hidrogenólise do acetaldeído. Possivelmente, a combinação deste efeito com a maior energia de ativação necessária para que a reação de hidrogenólise ocorra sobre os catalisadores de cobalto, tenha sido o principal fator para a menor formação de metano encontrada sobre o catalisador com 12%Co/12%La-Al₂O₃.

6.3. Conclusões

A natureza do metal (Ni ou Co) afeta a distribuição de produtos. Em baixa temperatura de reação o Ni favorece a reação de hidrogenólise com formação de metano.

O Co favorece a ocorrência das reações de reforma, com menor formação de acetaldeído e de CH₄, quando comparado ao catalisador de Ni. A carga de Co presente no catalisador também afeta a formação dos produtos, sendo que, quanto menor a carga deste metal, menor a desidrogenação do etanol e formação de acetaldeído. Porém, a baixa carga de metal expõe parte do suporte e então, sobre este, é formado o produto de desidratação do etanol, o eteno. Alta carga de Co resulta em alta formação de CO₂, em temperatura próxima de 500°C, formando também acetaldeído em baixa temperatura, porém com menor seletividade, quando comparado ao catalisador de Ni.

A presença de La no suporte Al₂O₃ suprime as reações de hidrogenólise sobre os catalisadores de Ni e Co.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Como próximas etapas para este trabalho fica a sugestão de se realizar análise de TPD (Dessorção a Temperatura Programada) para verificar a forma com que o etanol adsorve sobre os catalisadores de Ni e Co e então, com este resultado, propor um mecanismo para a reação de reforma a vapor do etanol apresentando as principais diferenças deste processo sobre estes catalisadores. Além disso, seria interessante realizar os cálculos através da teoria de densidade funcional (TDF) para comprovar a maior tendência para as reações de reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores de cobalto em relação aos catalisadores de níquel, sugerida neste trabalho. Seria interessante ainda estudar a estabilidade dos catalisadores de Co, na temperatura de 500°C e com baixa razão água/etanol.

8. Referências

Arai, H., Machida, M., Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion, Applied Catalysis A: General 138:161-176, 1996.

Araujo, E. C. da C., Discriminação seqüencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

Arnoldy, P., Moulijin, J. A., Temperature-Programmed reduction of CoO/Al₂O₃ Catalysts, Journal of Catalysis, 39:38-54, 1985.

F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, 29:67-71, 2004.

Asadullah, M., Miyazawa T., Ito, S., Kunimori, K., Tomishige, K., Demonstration of real biomass gasification drastically promoted by effective catalyst, Applied Catalysis A: General 246:103-116, 2003.

Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., Eguchi, K., Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts, Applied Catalysis A: General, 241:261-269, 2003.

Batista, M. S., Santos, R. K. S., Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A., Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol, Journal of Power Sources, 124:99-103, 2003.

Benggaard, J. K., J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, and J. R. Rostrup-Nielsen, Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts, Journal of Catalysis, 209:365-384, 2002.

Bueno, J. M. C., Contribuição ao estudo da preparação e caracterização de aluminas para desidratação do etanol, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

Cavallaro, S., Freni, S., Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation, Int. J. Hydrogen Energy 21:465-469, 1996.

Cavallaro, S., Mondello, N., Freni, S., Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell, Journal of Power Sources 102:198-204, 2001.

Chen, P., Zhang, H., Lin, G., Tsai, K., Development of coking-resistant Ni-based catalyst for partial oxidation and CO₂-reforming of methane to syngas, Applied Catalysis A: General 166:343-350, 1998.

Comas, J., Mariño, F., Laborde, M., Amadeo, N., Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, Chemical Engineering Journal, 98:61-68, 2004.

Cordero, R., L., Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS, Texto dos professores, Apostila Cyted – Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo, São Carlos, SP, 2001.

Fatsikostas, A. N., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, Catalysis Today 75:145-155, 2002.

Freni, S., Cavallaro, S., Mondello, N., Spadaro, L., Frusteri, F., Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts, Catalysis Communications, 4:259-268, 2003.

Freni, S., Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells, Journal of Power Sources 94:14-19, 2001.

Fundamentos de Catálise, Remolo Ciola, 1^a. edição, Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, 1981, 377p.

Galvita, V.V., Semin, G.L., Belyaev, V.D., Semikolenov, V.A., Tsiakaras, P., Sobyenin, V.A., Síntesis gas production by steam reforming of etanol, Applied Catalysis A: General 220:123-127, 2001.

Garcia, E. Y., Laborde M. A., Hydrogen-Production by the Steam Reforming of Ethanol - Thermodynamic Analysis, International Journal of Hydrogen Energy, 16 (5): 307-312, 1991.

Harold, M. P., Nair, B., Kolios, G., Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: assessment of methanol-based reaction systems, Chemical Engineering Science, 58:2551-2571, 2003.

Ioannides, T., Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications, Journal of Power Sources 92:17-25, 2001.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 1994.

Johnson, M. F. L., Journal of Catalysis, 123:245, 190.

Kaddouri, A., Mazzocchia, C., A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming, Catalysis Communications, 5:339-345, 2004.

Kawagoshi, H., Nakajima, F., Takeuchi, M., Process for steam reforming of hydrocarbons, Patent US4060498, 1977.

Li, C., Chen, Y., Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, *Thermochimica Acta*, 256:457-465, 1995.

Liu, B. S., Au, C. T., Carbon deposition and catalyst stability over $\text{La}_2\text{NiO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ during CO_2 reforming of methane to syngas, *Applied Catalysis A: General* 6443:1-15, 2003.

Llorca, J., Homs, N., Sales, J., Piscina, P. L., Efficient production of Hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 209:306-317, 2002.

Mariño, F., Baronetti, G., Gobbagy, M., Laborde, M., Cu-Ni-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalysis A: General* 238:41-54, 2003.

Nichio, N. N., Casella, M. L., Santori, G. F., Ponzi, E. N., Ferretti, O. A., Stability promotion of Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals. Application in methane reforming processes *Catalysis Today*, 62:231-240, 2000.

Okamoto, Y., Nagata, K., Adachi, T., Imanaka, T., Inamura, Y., Takyu, T., *Journal of Physical Chemistry*, 95, 310: 1991.

Parizotto, N. V., Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/ Al_2O_3 : Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência a deposição de carbono, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos, SP, 2003.

Peppley, B. A., Amphlett, J. C., Kearns, L. M., Mann, R. F., *Applied Catalysis A: General*, 179:31-49, 1999.

Pires, A. C. G., Desidrocoplamento do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de Cu/ ZrO_2 , Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSCar, São Carlos, SP, 2003.

Richardson, J. T., Turk, B., Lei, M., Forster, K., Effects of promoter oxides on the reduction of nickel oxide, *Applied Catalysis A: General*, 83:87-101, 1992.

Rodrigues E. L., Bueno, J. M. C. B., Co/ SiO_2 catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde II: influence of the Co surface structure on selectivity, *Applied Catalysis A: General*, 232:147-158, 2002.

Rodrigues, E. L., Hidrogenação seletiva de crotonaldeído sobre catalisadores à base de Cu e de Co. Estudos dos fatores que governam a hidrogenação seletiva da função carbonila, Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFSCar, São Carlos, SP, 2001.

Rostrup-Nielsen, J. R., Alstrup, I., Innovation and science in the process industry. Steam reforming and hydrogenolysis, Catalysis Today, 53:311-316, 1999.

Rostrup-Nielsen, J. R., J. Catal. 33 (1974) 184.

Rostrup-Nielsen, J. R., J. Catal. 85 (1984) 31.

Rostrup-Nielsen, J. R., Steam Reforming Catalyst, Teknisk Forlag, Denmark, 1975, p. 231.

Schaper, H., Doesburg, E. B. M., Korte, P. H. M., Reijen, L. V., Thermal stabilization of high surface area alumina, Solid State Ionics 16:261-266, 1985.

Schaper, H., Doesburg, E. B. M., Van Reijen, L. L., The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports, Applied Catalysis, 7:211-220, 1983.

Shyu, J. S., Pittsbugr, Universidade de Pittsburg, Estados Unidos, Tese de Doutorado, 1983.

Slagtern, A., Obbye, U., Blom, R., Dahl, I. M., Fjellvag, H., Characterization of Ni on La modified Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of methane, Applied Catalysis A: General 165:379-390, 1997.

Tomasquim, M. T. Fontes renováveis de energia no Brasil, 1^a ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003.

Trimm D. L., Catalysts for the control of coking during steam reforming, Catalysis Today 49:3-10, 1999.

Trimm, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, Catalysis Today 37:233-238, 1997.

Van Steen, E., Sewell, G., S., Makhothe, R., ^a, Micklethwaite, C., Manstein, H., De Lange, M., O'Connor, C., T., TPR study on the preparation of impregnated Co/SiO₂ catalysts. Journal of Catalysis, 220:229-162, 1996.

Vázquez A., López, T., Gómez, R., Bokhimi, Morales, A. & Novaro, O., X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina doped with Lanthanum and Cerium, Journal of Solid State Chemistry, 128:161-168, 1997.

Wei, J., Iglesia, E., Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalysed by rhodium, Journal of Catalysis, 225:116-127, 2004.

Xu, J., & Froment, G. F., Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, AIChE J., 35(1):88-96, 1989.

Xu, Z., Li, Y., Zhang, J., Chang, L., Zhou, R., Duan, Z., Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming, Applied Catalysis A: General 210:45-53, 2001.