

a) Reforma a Vapor do Etanol em Função da Temperatura de Reação

Os valores de conversão de etanol em função da temperatura de reação para a reforma a vapor do etanol são exibidos na Figura 5.12. A amostra NiAl apresentou uma conversão de etanol maior que as amostras que contêm cério, em temperaturas superiores a 673 K. NiAl foi a única amostra que não apresentou conversão de etanol a 623 K. Entre as amostras que contêm cério, NiCZA apresentou menor conversão de etanol para temperaturas superiores a 723 K. A maior atividade catalítica observada para a amostra NiAl pode ser atribuída à maior área BET e menor tamanho de partícula de níquel. Esta maior área BET associada ao menor tamanho de partículas de Ni provavelmente resultam em uma maior dispersão metálica que será discutida posteriormente a partir da reação de desidrogenação do cicloexano.

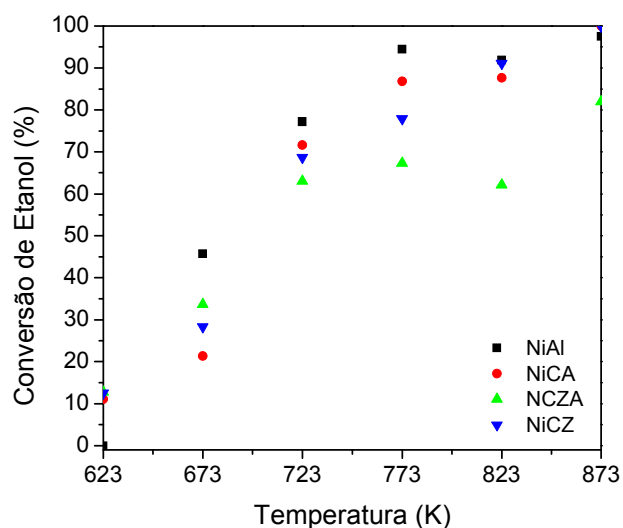


Figura 5.12 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma a vapor do etanol, na razão 1Etanol:3H₂O, em função da temperatura de reação.

KUGAI e colaboradores (2006), analisando a influência das propriedades do suporte CeO₂ no desempenho de catalisadores bimetálicos de Ni-Rh/CeO₂ para a reforma a vapor oxidativa do etanol, observaram que a conversão de etanol aumenta com o aumento da dispersão de Rh metálico. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para os catalisadores que contêm cério e cério-zircônio, uma vez que a amostra NiCZA apresentou maior área BET que NiCA e NiCZ e menor atividade catalítica. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores (2007) verificaram que a atividade catalítica para a reforma do etanol foi

função de diferentes propriedades físico-químicas no estudo da influência da adição de diferentes óxidos ao catalisador Ni/Al₂O₃. Os autores verificaram que as propriedades que mais influenciaram na atividade catalítica foram as propriedades ácidas da alumina, a maior dispersão metálica devido a adição de Mg e a melhoria na adsorção/dissociação da água na interface Ni-Ce e Ni-Zr. LIBERATORI e colaboradores (2007) também estudaram a atividade de catalisadores de níquel frente à reação de reforma a vapor do etanol usando os seguintes catalisadores: 15%Ni/Al₂O₃, 15%Ni/12%La-Al₂O₃ e 0,6%Ag/15%Ni/Al₂O₃. Os autores observaram uma maior conversão de etanol para a amostra 15%Ni/Al₂O₃ em baixas temperaturas, menores que 700 K. As conversões de etanol a 600 K foram de aproximadamente 90, 30 e 70% para os respectivos catalisadores 15%Ni/Al₂O₃, 15%Ni/12%La-Al₂O₃ e 0,6%Ag/15%Ni/Al₂O₃. Em elevadas temperaturas, a partir de 773 K, todas as amostras apresentaram conversões de etanol de 100%.

A Figura 5.13 apresenta os perfis de seletividade para a formação de hidrogênio em função da temperatura durante a reação de reforma a vapor do etanol. Observa-se que as amostras NiCZA e NiCZ apresentaram os maiores valores de seletividade para formação de hidrogênio em toda a faixa de temperatura estudada.

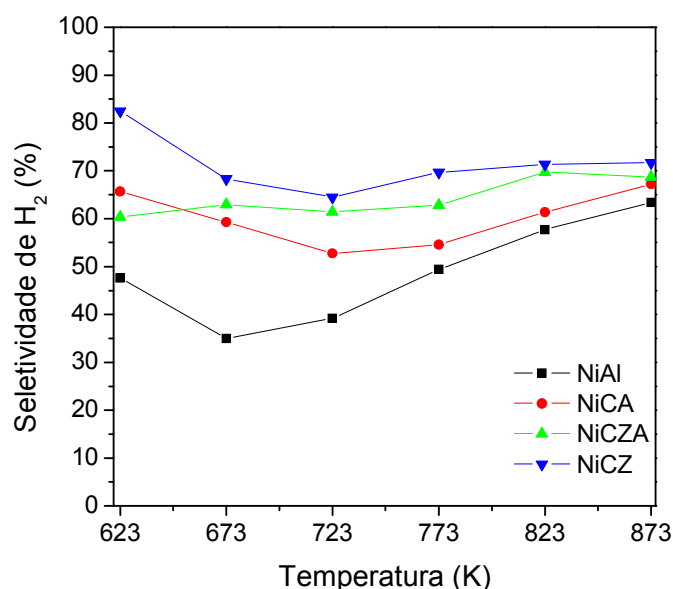


Figura 5.13 – Seletividade para formação de hidrogênio em função da temperatura de reação da reforma a vapor do etano, na razão 1 Etanol: 3 H₂O.

A Figura 5.14 apresenta os valores de conversão de etanol e seletividade para formação dos diferentes produtos em função da temperatura de reação para a reforma a vapor do etanol.

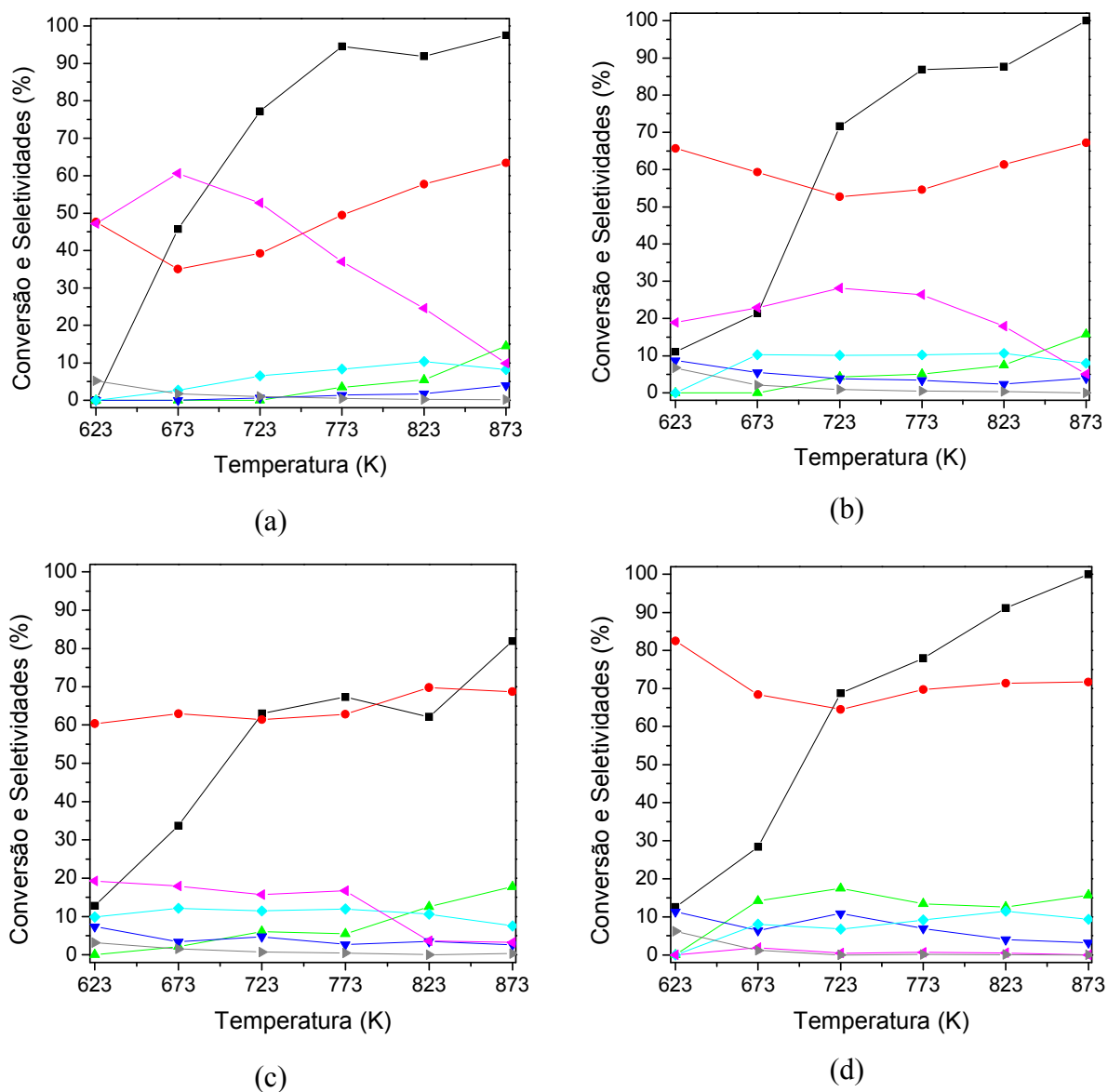


Figura 5.14 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função da temperatura de reação da reforma a vapor do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H_2 , ▲ CO , ▼ CH_4 , ◆ CO_2 , ◀ C_2H_4 , ◻ C_2H_4O .

Observa-se que todas as amostras apresentaram baixas seletividades para a formação de CO, CH₄, CO₂ e acetaldeído. De modo geral, as formações de CO, CH₄, CO₂ e H₂ foram crescentes com o aumento da temperatura e a formação de acetaldeído foi decrescente. As amostras com Al₂O₃ apresentaram maiores valores de seletividade para a formação de C₂H₄ que a amostra suportada em CeZrO₂, sendo que, para essa amostra, formação de C₂H₄ foi muito baixa para toda a faixa de temperatura estudada. Para as amostras com Al₂O₃, a formação de C₂H₄ foi crescente de 623 até 773 K. Depois desta faixa, a formação de C₂H₄ diminuiu com o aumento de temperatura até 873 K. Todas as amostras apresentaram alta formação de H₂ em temperaturas elevadas. Nota-se que a maior formação de H₂ para uma mesma temperatura está associada a uma menor formação de etileno. De modo geral, a alta taxa para formação de etileno em catalisadores suportados em alumina está associada à reação de desidratação do etanol, representada pela Equação 5.1. A reação de desidratação do etanol é catalisada pelos sítios ácidos da alumina (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores, 2007). Observa-se também, que para as amostras NiAl e NiCA, em competição com a reação de desidratação do etanol em temperaturas superiores a 723 K, ocorre um aumento na produção de H₂, CO, CH₄ e CO₂.

De acordo com a literatura, catalisadores de níquel são ativos para a desidrogenação do etanol em acetaldeído (Equação 5.7). No entanto, devido à baixa formação de acetaldeído observada, nosso trabalho sugere que este acetaldeído está se decompondo em CO₂, CH₄, CO e H₂. Esta decomposição com a formação dos produtos observados pode ocorrer através das Equações 5.8 e 5.3 (LIBERATORI e colaboradores, 2007).



Observa-se que para os catalisadores NiCZA, NiCZ e NiCA em baixas temperaturas, inferiores a 673 K, a produção de hidrogênio não está associada à produção de CO, CH₄ e CO₂. A formação de H₂ em baixas temperaturas pode estar relacionada com a reação de desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído. Entretanto, de acordo com ÁVILA

NETO (2009), a produção de hidrogênio em temperaturas inferiores a 740 K também está, termodinamicamente, associada à produção de carbono depositado na superfície catalítica.

Em competição com a formação de etileno e hidrogênio, o aumento da temperatura de reação a partir de 723 K no catalisador NiCZA (Figura 5.14-c) causa um aumento na formação de CO, e CO₂. Estes resultados sugerem que a partir desta temperatura esteja ocorrendo a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído seguida pela sua decomposição. Observa-se também que, a partir de 823 K a formação de etileno diminui significativamente, acompanhada por uma maior produção de hidrogênio.

Para a amostra NiCZ (Figura 5.14-d), um aumento na temperatura de reação, a partir de 723 K, resulta em um decréscimo na formação do metano, que é maior formação entre os demais catalisadores. Isto indica que, associado às reações de desidrogenação do etanol (Equação 5.7), decomposição do acetaldeído (Equação 5.8) e deslocamento gás-água (Equação 5.3), está ocorrendo a reação de reforma a vapor do metano (Equação 5.9).



Esta maior produção de CH₄ para a amostra NiCZ, seguida pela sua reação de reforma indica mais uma vez que, a reação de etanol que predomina no sistema é a reação de desidrogenação do etanol seguida pela decomposição do acetaldeído. Como não há alumina no sistema, a reação de desidratação do etanol não apresenta relevância, contribuindo para uma maior produção de H₂, CO e CH₄.

De modo geral, a maior formação de hidrogênio associada a uma maior atividade catalítica para a reação de reforma a vapor do etanol ocorre em temperaturas próximas a 873 K para a maioria dos catalisadores estudados.

a.1) Modelagem matemática da Reforma a Vapor do Etanol

Tentou-se realizar uma modelagem matemática para a reação de reforma do etanol. No entanto, os valores de dados cinéticos encontrados na literatura são muito discrepantes uns dos outros, o que resultou em uma insegurança no desenvolvimento do modelo. O modelo matemático não convergiu para um resultado confiável. Os dados cinéticos utilizados apresentaram constantes de equilíbrio em função do etanol alimentado e do hidrogênio

formado. Entretanto, como há um consumo total de etanol, os valores de constantes cinéticas convergiram para valores infinitos, inviabilizando a conclusão da modelagem. Assim, optou-se por não continuar no desenvolvimento deste trabalho. Para obter um modelo matemático que representasse de modo satisfatório o processo de reforma do etanol, seria necessário dispor de dados cinéticos que representassem melhor as reações químicas envolvidas no processo e possibilitassem um trabalho matemático que eliminasse as taxas de reação que geram valores inapropriados de constantes cinéticas.

b) Reforma Autotérmica do Etanol em Função da Temperatura de Reação

Os valores de conversão do etanol em função da temperatura de reação da reforma autotérmica estão apresentados na Figura 5.15. A amostra NiCZ apresentou uma maior conversão de etanol em toda a faixa de temperatura estudada. Na temperatura de 623 K, as amostras que contêm alumina apresentaram conversões semelhantes.

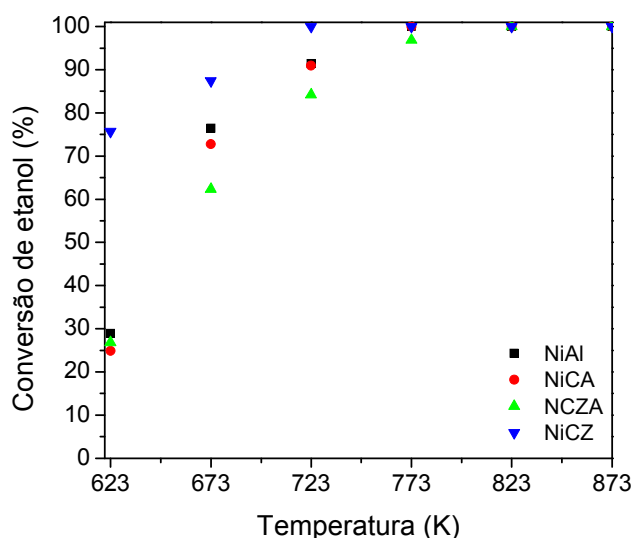


Figura 5.15 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação, $W/F_{\text{etanol}} = 2,5 \text{ mg.min/mL}$, $1\text{Etanol}:3\text{H}_2\text{O}:0,5\text{O}_2$.

Ao comparar as conversões de etanol para as reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do etanol, nota-se que quando se adiciona oxigênio na alimentação dos reagentes, a conversão de etanol é maior em toda a faixa de temperatura estudada. Esta maior atividade

catalítica para a reforma autotérmica do etanol pode ser atribuída à menor formação de coque para esta reação do que para a reforma a vapor do etanol. Isto porque, a adição de oxigênio no sistema reacional contribui para que as reações de oxidação do carbono depositado na superfície catalítica ocorram. LAOSIRIPOJANA e colaboradores (2007) também verificaram que a adição de oxigênio na reação de reforma a vapor do etanol pode reduzir o grau de depósito de carbono e ainda promover a conversão de hidrocarbonetos, como CH₄ e C₂H₄, presente no sistema para maior formação CO e H₂.

A Figura 5.16 apresenta a conversão de etanol e seletividade para os diferentes produtos em função da temperatura para a reforma autotérmica do etanol. Todas as amostras apresentaram baixa formação de etileno e acetaldeído. Em geral, a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes, promoveu uma maior formação de acetaldeído (LIMA e colaboradores, 2009-b). Nota-se que, a formação de acetaldeído apresentou um comportamento decrescente com o aumento da temperatura. As seletividades para formação de CO, CH₄ e etileno foram baixas até a temperatura de 773 K. A formação de CO₂ a baixas temperaturas é um indício que a reação de oxidação total do etanol (Equação 5.11) está ocorrendo em competição com a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído seguida pela sua decomposição. Resultado semelhante também foi verificado por CAI e colaboradores (2008) frente à reação de reforma autotérmica do etanol para catalisadores Ir/CeO₂.

A partir de 773 K, o aumento na formação de H₂ foi mais evidente que a formação de CO₂, isto indica que nesta faixa de temperatura, as reações de reforma são mais expressivas que a reação de combustão total do etanol. Para a amostra NiCZ, um comportamento diferente foi observado na faixa de 623 até 773 K. Nota-se que as seletividades a 623 K para os produtos, principalmente para CO₂, foram maiores que para as amostras que contêm alumina. Esta maior seletividade está associada à alta atividade observada para este catalisador nesta temperatura. A reação de oxidação total do etanol (Equação 5.10), provavelmente, é a reação que está ocorrendo com maior intensidade.



Este resultado indica coerência com os dados de TPD-etanol, já que, entre os catalisadores, a amostra NiCZ apresentou uma maior formação de CO₂ durante o TPD de etanol. Observa-se que a 723 K, a formação de CO₂ teve um aumento significativo,

acompanhada por um aumento na formação de H_2 e CH_4 . Em seguida, esta formação apresentou um decréscimo com o aumento da temperatura. Isso indica que até 723 K, as reações que estão ocorrendo competitivamente no processo são as reações de oxidação total (Equação 5.11), desidrogenação do etanol em acetaldeído (Equação 5.9) seguida pela sua decomposição em CO_2 , CH_4 , CO e H_2 (Equação 5.10 e 5.5).

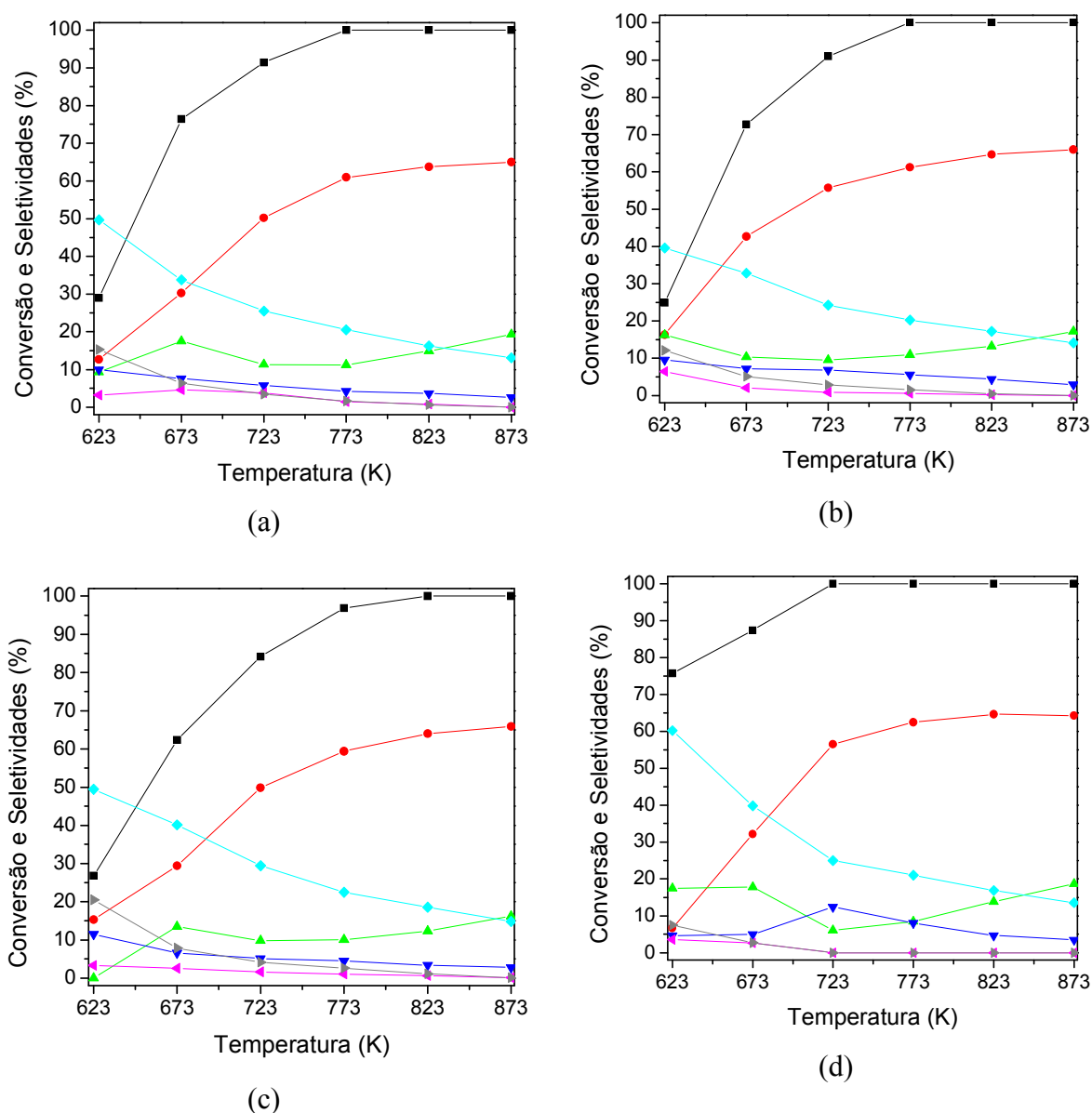


Figura 5.16 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função da temperatura de reação da reforma autotérmica do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H_2 , ▲ CO , ▼ CH_4 , ◆ CO_2 , ▼ C_2H_4 , ▼ C_2H_4O , $W/F_{\text{etanol}} = 2,5 \text{ mg.min/mL}$, $1\text{Etanol}:3H_2O:0,5O_2$.

A partir dos resultados de conversão de etanol e seletividades para formação dos diferentes produtos, nota-se que um mecanismo semelhante ao proposto por LIMA e colaboradores (2009-b) e SILVA e colaboradores (2010) pode estar ocorrendo para catalisadores de níquel frente a reação de reforma. Segundo os autores, etanol adsorve dissociativamente para formar espécies etóxi na superfície. As espécies etóxi são desidrogenadas a acetaldeído e espécies acetil, os quais podem ser oxidadas a espécies acetato. Segundo RIBEIRO e colaboradores (2009), esta adsorção do etanol com a desidrogenação formando espécies intermediárias $\text{CH}_x\text{-CHO}$ na superfície, com dessorção de acetaldeído e H_2 ocorre a baixas temperaturas. LIMA e colaboradores (2009-b) e SILVA e colaboradores (2010) propoem que, no próximo passo da reação, ocorre a decomposição de espécies desidrogenadas (acetaldeído, acetil) e espécies de acetato produzindo hidrogênio, CO e espécies CH_x , os quais podem resultar na formação de carbono dependendo da taxa de recombinação do hidrogênio. Os autores demonstraram que a presença de metal favorece a decomposição de espécies de acetato em catalisadores Pt/CeZrO₂. As espécies CH_x podem ser desidrogenadas a H e C. No caso dos catalisadores de cobalto, o carbono formado pode (a) se difundir através do metal para auxiliar no crescimento dos filamentos de carbono ou (b) reagir com o O₂ (ou H₂O) para produzir espécies CO_x. A adição de um excesso de água ou oxigênio na alimentação ajuda a limpar a superfície do metal, mantendo-o ativo por um longo período de tempo. Segundo RIBEIRO e colaboradores (2009), esta etapa da reação ocorre em uma temperatura intermediária. RIBEIRO e colaboradores (2009) mostram que, em uma terceira faixa de temperatura, temperaturas superiores a 773 K, ocorre a ativação do CH₄ pela reação de reforma através do C(ads) e oxidação a CO e CO₂ pela H₂O.

De modo geral, a maior formação de hidrogênio associada a uma maior atividade catalítica para a reação de reforma autotérmica do etanol ocorre em temperaturas próximas a 873 K para a maioria dos catalisadores estudados. Entretanto, altas temperaturas reacionais necessitam de alta demanda energética. Desta forma, há interesse em trabalhar com temperaturas intermediárias, na tentativa de aliar alta formação de hidrogênio e baixo custo operacional.

Observou-se também, que em geral, a reação de RAE proporcionou uma alta seletividade para formação de H₂ em temperaturas elevadas, mas produziu também, grande quantidade de CO₂ durante a reação. Uma alternativa para verificar se esta reação é mais

eficiente que a reação de reforma a vapor do etanol, é através dos testes catalíticos de estabilidade, que serão apresentados no item C.

b.1) Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) para a Reforma Autotérmica do Etanol

Os experimentos de XANES foram realizados *in situ* sob a condição reacional de reforma autotérmica do etanol. Estes experimentos foram realizados após a redução a 773 K sob fluxo de hidrogênio, que foram apresentados na Seção 5.1.1.2. Na tentativa de observar os estados de oxidação das amostras durante os testes catalíticos, foram obtidos os espectros de XANES para as amostras de níquel em função da temperatura de reação (Figura 5.17 a 5.20).

A Figura 5.17 apresenta os espectros de XANES para a amostra NiAl. Observa-se que no início da reação, a amostra apresenta um estado de oxidação intermediário entre o NiO e o Ni⁰ (Apêndice 2). Nota-se também, que a oxidação da amostra aumenta até uma temperatura de aproximadamente 600 K, e a partir de 696 K, o estado de oxidação do níquel diminui continuamente. Esta variação na oxidação do níquel a 696 K está associada à formação de hidrogênio observada nesta faixa de temperatura (não apresentada). À medida que a reação de reforma do etanol ocorre, e há a formação de hidrogênio, o catalisador é reduzido novamente.

Comparando os perfis dos diferentes catalisadores, observa-se que no início da reação, as amostras que contêm alumina apresentaram um maior estado de oxidação que a amostra NiCZ.

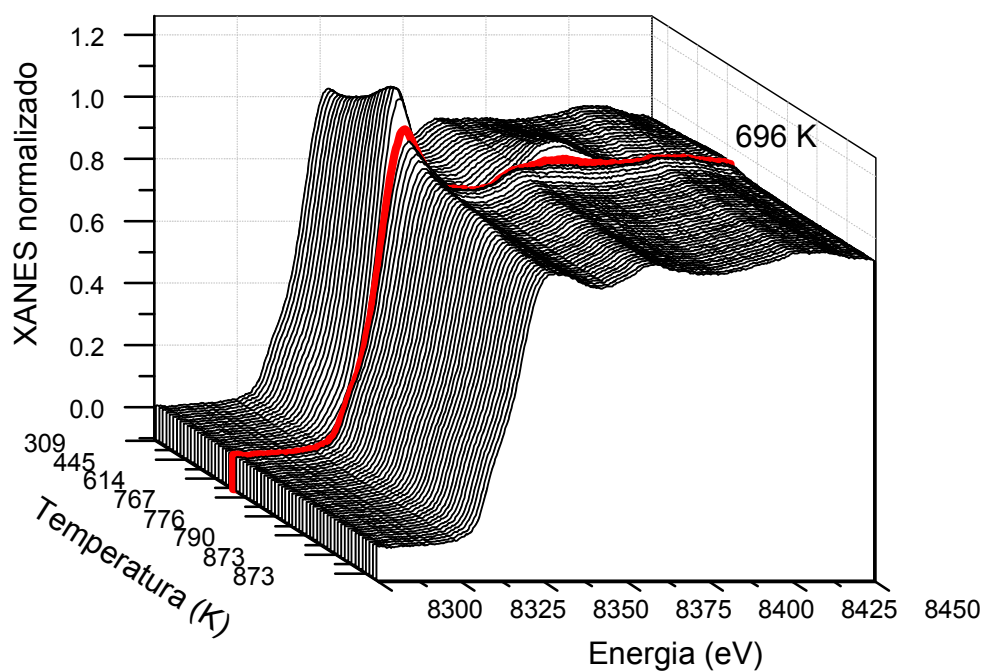


Figura 5.17 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiAl.

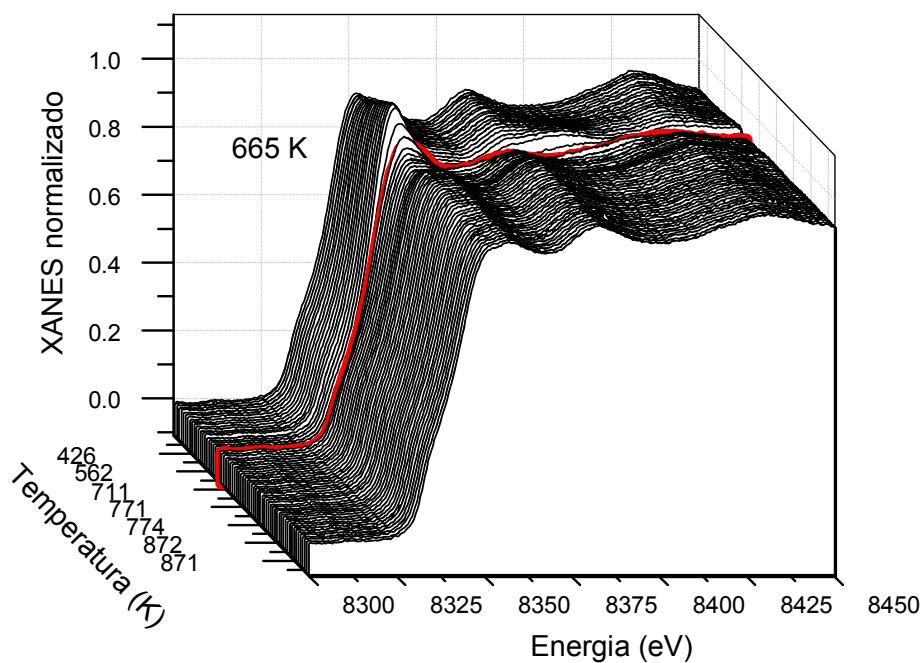


Figura 5.18 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCA.

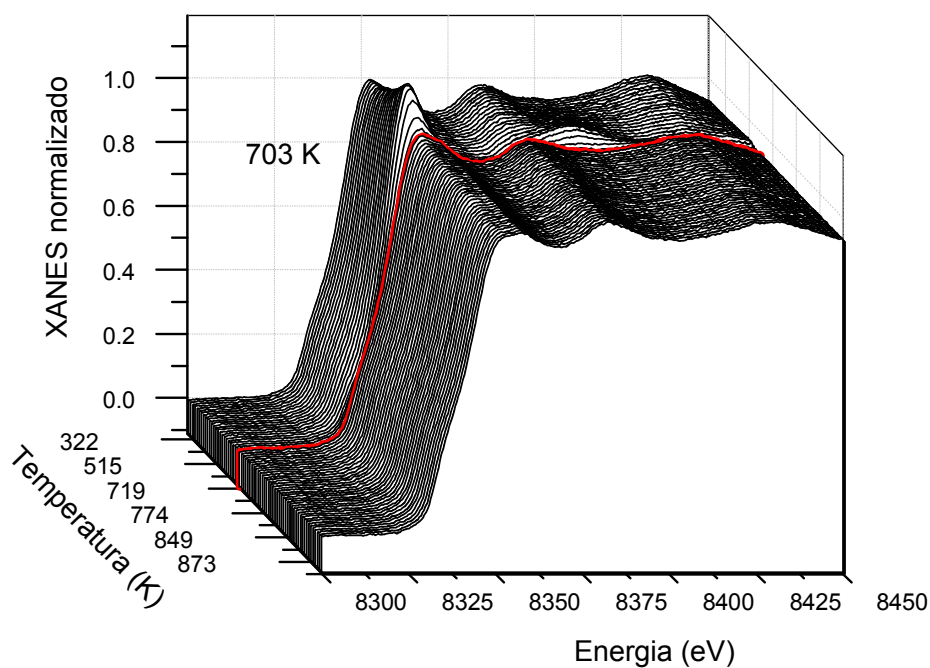


Figura 5.19 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCZA.

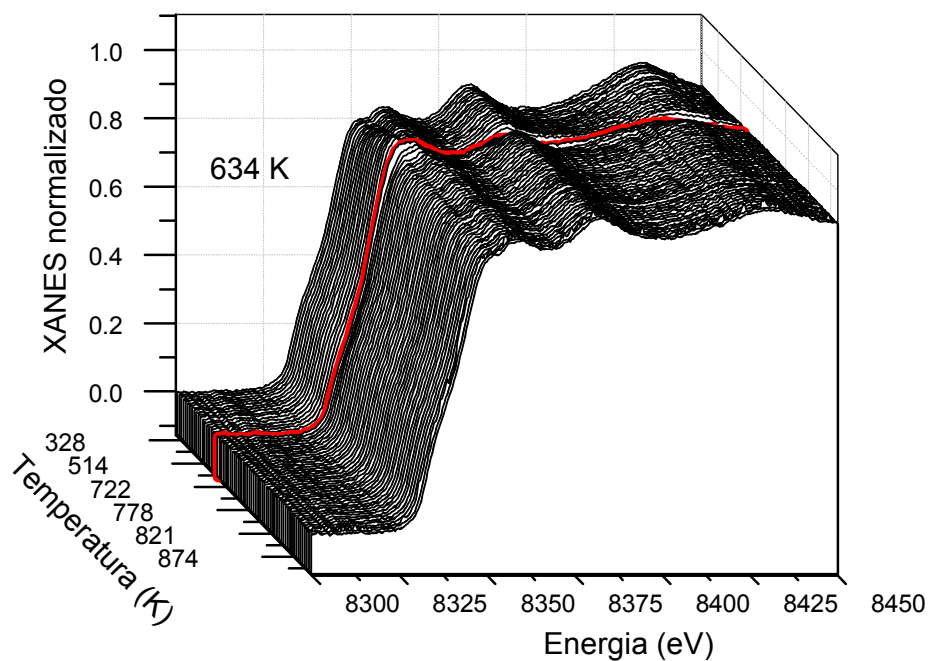


Figura 5.20 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCZ.

A Figura 5.21 apresenta uma comparação entre os perfis das amostras no final da redução e no início da reação. Nota-se que a adição da carga reacional ao catalisador modificou o estado de oxidação das amostras, principalmente para as amostras com alumina. Na sequência, as Figuras 5.22 e 5.23 mostram, respectivamente, a porcentagem de níquel metálico e óxido de níquel em função da temperatura durante a reação de reforma autotérmica do etanol.

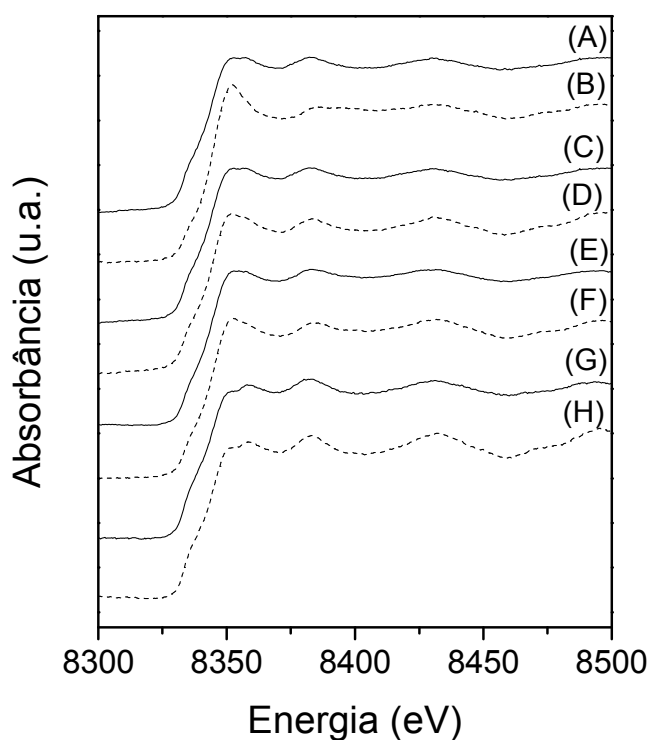


Figura 5.21 – Comparação dos espectros de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, ao final da redução ((A) NiAl, (C) NiCA, (E) NiCZA e (G) NiCZ) e no início da reação de reforma autotérmica do etanol ((B) NiAl, (D) NiCA, (F) NiCZA e (H) NiCZ).

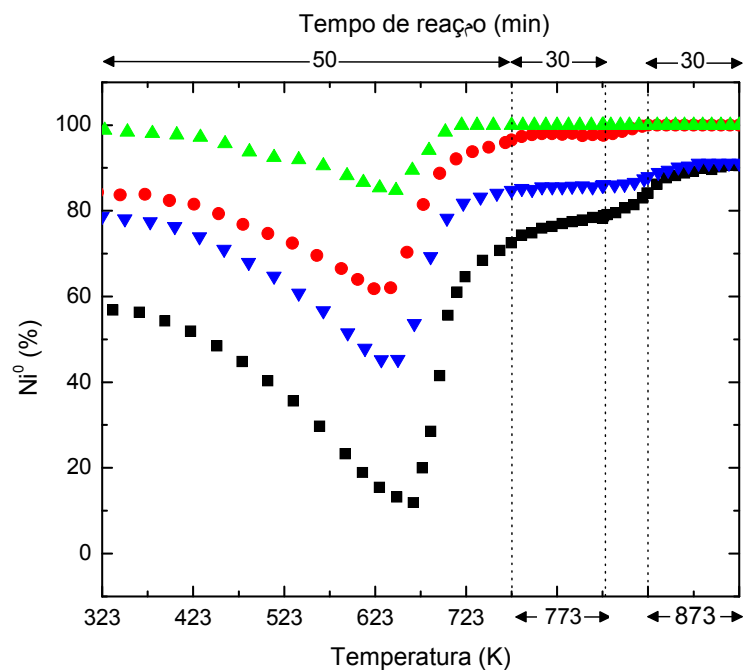


Figura 5.22 – Porcentagem de níquel metálico durante a reação de reforma autotérmica do etanol. Onde: ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ.

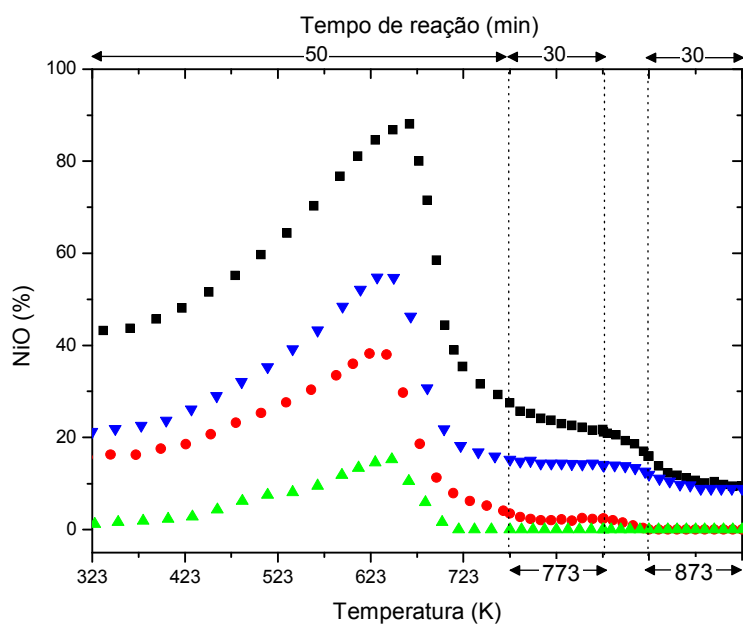


Figura 5.23 – Porcentagem de óxido de níquel durante a reação de reforma autotérmica do etanol. Onde: ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ.

Nota-se que as amostras que contêm alumina apresentaram um menor grau de redução que NiCZ e estas amostras oxidaram mais facilmente quando a carga reacional foi adicionada

ao sistema. Apesar das amostras NiCA e NiCZA não oxidarem rapidamente como a amostra NiAl, com o aumento da temperatura de reação, a oxidação foi maior do que a verificada para o catalisador NiCZ. Essa menor oxidação observada para NiCZ pode estar associada a dois fatores distintos: grande tamanho das partículas de níquel e alta capacidade redox do suporte CeZrO₂. De acordo com MATSUMURA e NAKAMORI (2004), partículas de níquel oxidam facilmente quando submetidas a condições reacionais de reforma. Este resultado influencia diretamente os valores de conversão do etanol para as reações de reforma, uma vez que, ao oxidar a superfície catalítica, o catalisador perde sua fase ativa e desativa ao longo da reação. Analisando novamente as figuras acima, nota-se uma coerência entre os valores de tamanho das partículas de níquel e os estados de oxidação das amostras, já que, os tamanhos de partículas apresentaram a seguinte ordem NiAl < NiCZA < NiCA < NiCZ e o grau de oxidação durante a reação apresentou ordem inversa. SILVA e colaboradores (2010) analisaram o efeito dos tamanhos de partículas para a reação de RAE para catalisadores de cobalto. Os autores observaram que catalisadores com partículas de cobalto pequenas (< 4 nm) apresentaram maior desativação. Esta desativação foi atribuída à oxidação dos átomos superficiais pela presença de oxigênio na alimentação dos reagentes. Os catalisadores com maior tamanho de partículas de cobalto (> 4 nm) permaneceram completamente estáveis ao longo da reação.

Outro fator que pode influenciar diretamente o grau de redução, durante a reação, é a presença de CeO₂ e CeZrO₂. Durante a redução das amostras na presença de hidrogênio, os óxidos de cério e cério-zircônio também reduzem. Com a adição de oxigênio na carga reacional, não apenas o níquel, como o CeO₂ e o CeZrO₂ também podem re-oxidar (Seção 5.1.1.3), o que pode contribuir para manter o níquel presente na amostra na forma de níquel metálico.

c) Teste de Estabilidade para a Reforma a Vapor do Etanol

Os resultados de atividade dos catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol, testados durante 6 horas de reação na temperatura de 773 K na razão 1Etanol: 3H₂O e $W/F_{\text{etanol}} = 2,5 \text{ mg.min/mL}$, estão apresentados na Figura 5.24. Nota-se que todas as amostras apresentaram desativação durante as 6 horas de reação.

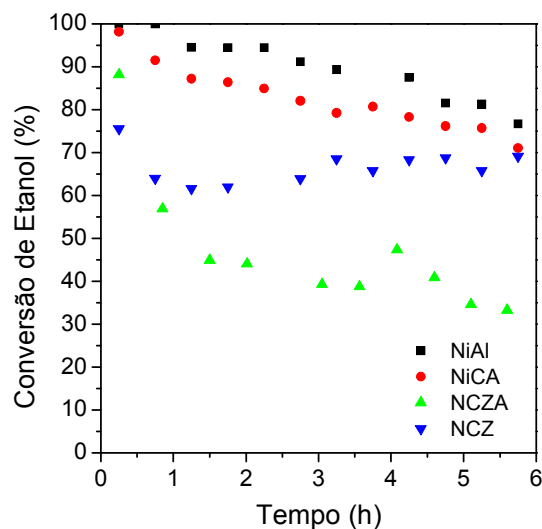


Figura 5.24 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma a vapor do etanol a 773 K em função do tempo de reação. Na razão 1Etanol:3H₂O e W/F_{etanol}= 2,5 mg.min/mL.

Os catalisadores NiAl e NiCA apresentaram 100% de conversão no início da reação. Entretanto, a amostra NiCA apresentou uma desativação mais acentuada que NiAl e no final das 6 horas de reação suas conversões foram 71% para NiCA e 77% NiAl. Para as amostras NiCZ e NiCZA, a desativação foi ainda mais intensa, tornando-se menos acentuada a partir de 3 horas de reação. No final das 6 horas de reação, a amostra NiCZ apresentou uma conversão de aproximadamente 68% enquanto a amostra NiCZA obteve uma conversão de 34% de etanol.

Em geral, as amostras mostraram comportamento bastante diferentes nos testes catalíticos de reforma a vapor do etanol. Nota-se também, que a adição de cério e cério-zircônio na alumina não proporcionaram uma maior estabilidade devido à capacidade redox destas amostras como foi observado a partir das análises de TPD-CO.

Para verificar a deposição de carbono sobre a superfície catalítica, após a reforma a vapor do etanol, foram realizadas análises termogravimétricas para cada amostra e os resultados estão apresentados nas Figuras 5.25 e 5.26. Através da Figura 5.25, nota-se que a amostra NiCZ apresentou uma maior variação na massa durante ATG, indicando uma maior quantidade de carbono formada durante a reação de reforma a vapor do etanol. Nota-se que a amostra NiCZ apresentou uma maior variação na massa durante ATG, indicando uma maior quantidade de carbono formada durante a reação de reforma a vapor do etanol. As amostras

que contêm alumina apresentaram menor formação de coque, sendo que, entre estas amostras, NiAl apresentou menor variação na massa durante a análise. Através destes resultados, pode-se observar que a formação de carbono durante a reação de reforma não está relacionada com a capacidade redox que os suportes CeO_2 e CeZrO_2 fornecem ao catalisador, ao contrário do que é geralmente verificado para reações de reforma do metano (ESCRITORI e colaboradores, 2009).

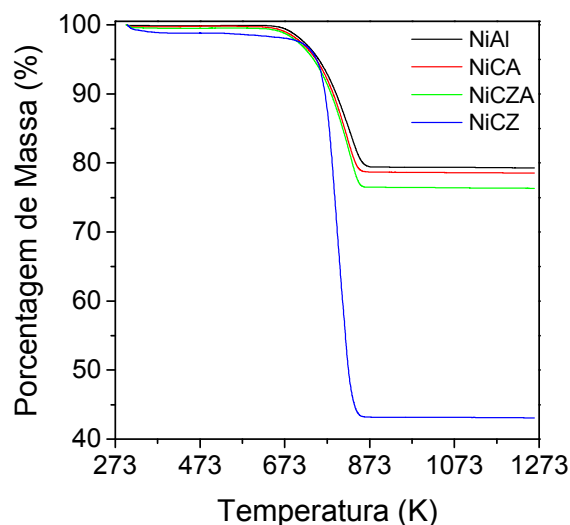


Figura 5.25 – Análise termo-gravimétrica das amostras de níquel após a reação de reforma a vapor do etanol na temperatura de 773 K, razão 1Etanol:3H₂O e $W/F_{\text{etanol}} = 2,5 \text{ mg.min/mL}$.

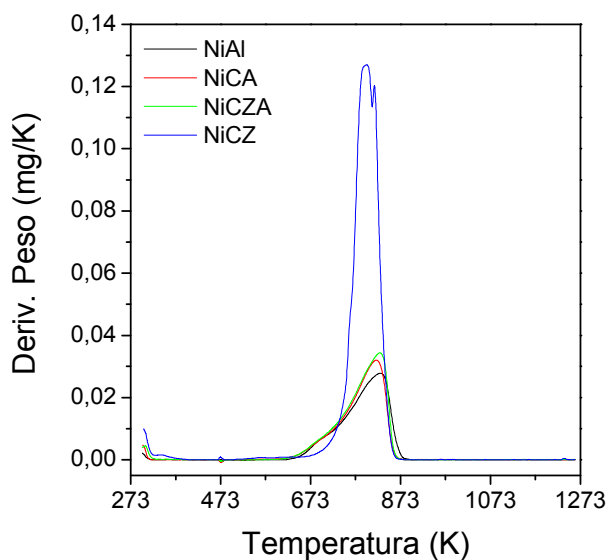


Figura 5.26 – Análise termo-gravimétrica (derivada do peso em função da temperatura) das amostras de níquel após a reação de reforma a vapor do etanol.

Através da Figura 5.26, pode-se observar diferentes temperaturas nos perfis de oxidação durante o ATG, que indicam que diferentes estruturas de carbono foram formados durante a reação. As amostras que contêm alumina na estrutura apresentaram um ombro próximo a 673 K e um máximo de pico na temperatura de 823 K. Já a amostra NiCZ, apresentou um pico bem definido com máximo em 800 K. De acordo com GALETTI e colaboradores (2008), picos de oxidação em baixas temperaturas são atribuídos ao carbono na superfície do níquel, enquanto que os picos em temperaturas mais elevadas (823 K) podem ser atribuídos à oxidação do carbono depositado com diferente grau de grafitação. WANG e LU (1998) mostraram que, para análises de ATG, carbono depositado no metal é queimado a temperaturas mais baixas que carbono depositado na superfície do suporte. Este resultado está relacionado com o fato que, o metal pode catalisar a combustão do coque pelo *spillover* de oxigênio.

A Figura 5.27 apresenta as seletividades para formação dos produtos na saída do reator para a reação de reforma a vapor do etanol para todos os catalisadores. Todas as amostras apresentaram traços de acetaldeído em praticamente todo o tempo de reação estudado. Observa-se que apesar do catalisador NiAl apresentar uma elevada conversão de etanol, a seletividade para H₂ para esse catalisador é a menor entre todas as amostras, e a formação de etileno é bastante elevada. A amostra NiCA também apresentou uma alta formação de etileno.

A formação de etileno observada nas amostras NiAl e NiCA indica que a alumina esteja favorecendo a reação de desidratação do etanol, representada pela Equação 5.1. De acordo com SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores (2007), esta reação de desidratação ocorre na presença dos sítios ácidos da alumina. Os autores analisaram catalisadores de níquel em suportes a base de alumina e observaram que a seletividade para formação de etileno está diretamente relacionada à acidez superficial das amostras, que foram determinadas por TPD-NH₃.



Observa-se também que, apesar do catalisador NiCZA apresentar alumina na sua estrutura, esta amostra não formou uma grande quantidade de etileno, se comparada a NiAl e NiCA. Este resultado confirma os dados de TPD-CO que mostraram que a adição de CeZrO₂ em alumina proporcionou um melhor recobrimento que a adição de CeO₂ na alumina.

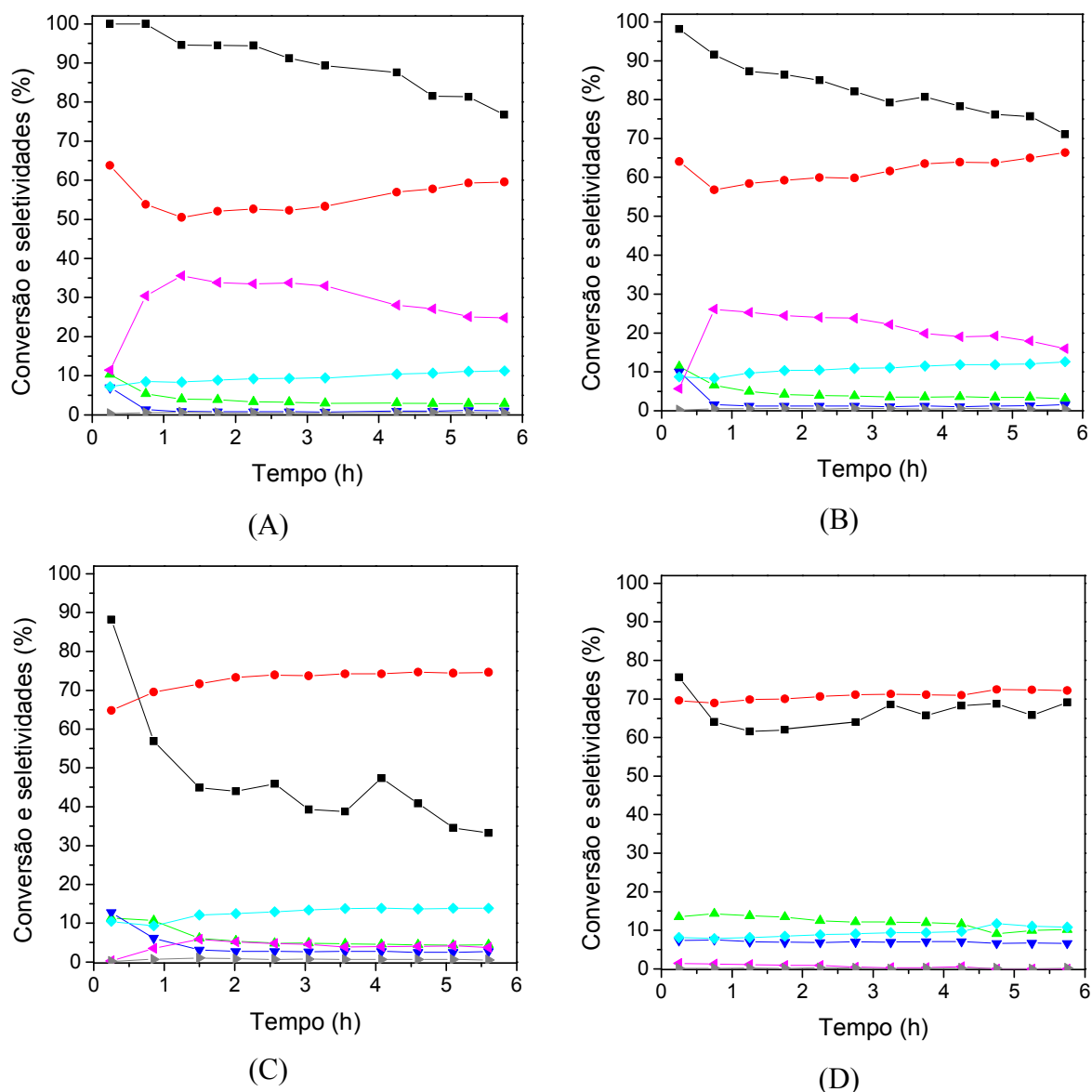


Figura 5.27 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma a vapor do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ▲ C₂H₄, ► C₂H₄O, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O.

Os dados da Figura 5.27 também mostram que as amostras contendo zircônio foram as que mais formaram H₂, sendo que o catalisador NiCZ praticamente não formou etileno e teve uma alta formação de H₂. Entretanto, a desativação apresentada por essa amostra, juntamente com a alta formação de H₂ e os resultados de ATG indicam que o etanol está se decompondo na superfície dessa amostra, e formando carbono sólido (Equação 5.11 e 5.12).



Os valores de seletividade para formação de hidrogênio e de etileno permitem verificar que as reações de desidratação do etanol e formação de hidrogênio ocorrem competitivamente. Uma vez que, pode-se observar que quanto maior a formação de hidrogênio, menor a formação de etileno. Estes resultados mostram uma concordância com o teste de light-off, já que, as amostras que contém alumina apresentaram maior formação de etileno, assim como para os testes de light-off da reação de reforma a vapor do etanol.

LIMA e colaboradores (2009) estudaram a reforma a vapor do etanol em catalisadores de $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ e $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$. Os autores observaram uma alta produção estável de etileno no catalisador $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ durante 6 horas para a mesma razão $H_2O/etanol$ usada no nosso trabalho. Com a adição do metal, houve uma melhoria na produção de hidrogênio, mas a amostra desativou, provavelmente devido à formação de depósitos de carbono (LIMA e colaboradores, 2009). Diversos são os mecanismos apontados para a formação de carbono nessa reação de reforma do etanol (Equações 5.11 e 5.12), como a formação de acetaldeído ou a formação de etileno seguida por sua decomposição que levaria ao encapsulamento das partículas metálicas por coque (Equação 5.13) (LIMA e colaboradores, 2009; ALBERTON e colaboradores, 2007), e também, as principais reações que contribuem para a formação de carbono nos processos de reforma de um modo geral, que estão representadas pelas Equações 5.4, 5.14 e 5.15.



ALBERTON e colaboradores (2007) analisaram a formação de carbono após a reação de reforma a vapor do etanol para diferentes temperaturas reacionais em catalisadores de Ni/Al_2O_3 . Os autores justificaram seus resultados a partir da hipótese proposta por Rostrup-Nielsen e Trimm (ROSTRUP-NIELSEN e TRIMM, 1977 apud ALBERTON e colaboradores,

2007). Nesta hipótese, o carbono é depositado na superfície por uma taxa r_1 ; é gaseificado por uma taxa r_2 ; e reage formando carbono não-encapsulante por uma taxa r_3 , ou carbono encapsulante por uma taxa r_4 . O catalisador irá desativar quando $r_4 = r_1 - r_3 - r_2 > 0$. Ao analisar as quantidades de carbono formadas e as conversões de etanol (desativação das amostras), ALBERTON e colaboradores (2007) observaram que, a 723 K, a formação de filamentos de carbono (r_3) apresentou ser praticamente igual à taxa de depósito de carbono (r_1). Para a faixa de 773 – 873 K, a taxa de carbono encapsulante (r_4) se tornou maior, levando a uma desativação do catalisador. A 973 K, a taxa de carbono encapsulante decresceu, possivelmente pela maior taxa de gaseificação do carbono (r_2) ou menor deposição de carbono (r_1).

Com base nos resultados apresentados nesta Seção, pode-se observar que independente do catalisador de níquel utilizado, há a formação de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol. Para as amostras com alumina, não houve grande diferença com relação à quantidade de carbono formado. Entretanto, entre estas amostras, o catalisador NiCZA apresentou uma desativação muito mais acentuada durante a reação de reforma, indicando que o tipo de carbono formado que prevalece nesta amostra, provavelmente, foi um carbono encapsulante. Para maiores informações sobre os tipos de carbono formado, análises de microscopia eletrônica de varredura ou de transmissão devem ser realizadas.

Entre os mecanismos para a reação de reforma a vapor do etanol, destacam-se os mecanismos propostos por LIBERATORI e colaboradores (2007) e RIBEIRO e colaboradores (2009). LIBERATORI e colaboradores (2007) analisaram a reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores de níquel enquanto RIBEIRO e colaboradores (2009) avaliaram a mesma reação para catalisadores de cobalto. Segundo os autores de ambos os trabalhos, junto à reforma do etanol, estão ocorrendo as reações de deslocamento gás-água (Equação 5.3) e de reforma a vapor do metano (Equação 5.9). Os autores avaliaram a reação em função da temperatura para este estudo de mecanismo reacional.



Segundo RIBEIRO e colaboradores (2009), as etapas da reação de reforma a vapor do etanol com a formação de hidrogênio pode ser representada pelas seguintes etapas:

(1) O etanol é adsorvido e desidrogenado formando espécies de intermediário $\text{CH}_x\text{-CHO}$ na superfície, com dessorção de acetaldeído e H_2 .

(2) Ocorre a quebra das espécies de intermediário $\text{CH}_x\text{-CHO}$ na superfície formando espécies adsorvidas de $-\text{CH}_x(\text{ads})$ e $-\text{CO}(\text{ads})$. Duas etapas de reação podem ocorrer neste passo: (a) hidrogenação/desidrogenação de $-\text{CH}_x(\text{ads})$ e $-\text{CO}(\text{ads})$ resultando na dessorção de CH_4 e CO , e (b) quimissorção/decomposição da água em H^* e OH^* em paralelo com a decomposição de $-\text{CH}_x(\text{ads})$ em $\text{C}(\text{ads})$ e $\text{H}_2(\text{g})$, e oxidação de $\text{C}(\text{ads})$ e $\text{CO}(\text{ads})$ pelo O^* formando em $\text{CO}_2(\text{g})$.

(3) Ativação do metano pela reforma a vapor através do $\text{C}(\text{ads})$ e oxidação do CO e CO_2 pela água.

Com a adição de cério ao catalisador NiAl , observa-se que a seletividade para CO_2 aumenta, enquanto a seletividade para CO continua praticamente constante. Este resulta sugere que a adição de cério resulta em uma maior extensão da reação de deslocamento gás-água, já que com o CO adsorvido no metal e a presença de CeO_2 e CeZrO_2 , há um aumento da transferência de oxigênio por estes óxidos favorecendo a formação de CO_2 pela reação de deslocamento gás-água. Outro fator que favorece a reação de deslocamento gás-água é o fato que a água também pode ser ativada pelo cério quando há a presença de CeO_2 e CeZrO_2 (CAI e colaboradores, 2008)

As amostras que apresentaram maior grau de redução, observado pelas técnicas de TPR e XANES, foram as que mais desativaram durante a reação de reforma a vapor do etanol. Inicialmente, as amostras NiCZ e NiCZA apresentam um grande número de sítios ativos, visto que estão totalmente reduzidas, por isso, são muito ativas para a reação de reforma. Entretanto, esta maior atividade resulta em uma maior formação de carbono. Como não há um equilíbrio entre a formação de carbono e sua oxidação, estas amostras tendem a perder atividade rapidamente. Além da maior atividade, devido a redução das amostras, as amostras com CeO_2 e CeZrO_2 apresentaram grandes tamanhos de partículas de níquel, o que de acordo com a literatura, contribui para uma maior formação de carbono (CHEN e colaboradores, 2005). Assim, a maior desativação observada para a amostra NiCZ , provavelmente, está relacionada ao grande tamanho de partícula observada para esta amostra, 27 nm, já que, CHEN e colaboradores (2005) verificaram que para diferentes tamanhos de partículas de níquel, há um ótimo na formação de carbono para o tamanho de 34 nm. Desta forma, apesar das amostras com CeO_2 e CeZrO_2 apresentarem estes óxidos com propriedades

redox, esta presença não é suficiente para manter a superfície livre de carbono, uma vez que, estes grandes tamanhos de partículas de níquel resultam em uma baixa interface metal-suporte.

De acordo com CAI e colaboradores (2008), uma menor interação metal-suporte não favorece a conversão do etanol. Segundo os autores, que analisaram catalisadores Ir/CeO₂ para as reações de reforma do etanol, inicialmente, o oxigênio da estrutura do CeO₂ participa na ativação do etanol. Para os autores, a reação do etanol ocorre principalmente na interface CeO₂-Ir, onde, principalmente o Ir é responsável pela quebra da ligação C-C e o CeO₂ ativa a H₂O, e produz oxigênio ativo para oxidar as espécies de carbono. Deste modo, uma forte interação Ir-CeO₂ favorece estas etapas de reação cooperativas e acelera a conversão do etanol.

De um modo geral, pode-se concluir que para a reação de reforma a vapor do etanol, a propriedade catalítica que mais influenciou nos resultados de atividade, foi o menor tamanho de partícula de níquel e que, a capacidade redox que os suportes CeO₂ e CeZrO₂ fornecem ao catalisador, não foram suficientes para manter a superfície catalítica livre de carbono.

d) Teste de Estabilidade para a Reforma Autotérmica do Etanol

A Figura 5.28 apresenta os valores de conversão em função do tempo de reação para catalisadores de níquel durante a reforma autotérmica do etanol, a 773 K, na razão 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL. Observa-se uma alta conversão de etanol para todas as amostras durante as 6 horas de reação. Todas as amostras apresentaram uma leve desativação durante a reação. A amostra que teve menor desativação foi NiCA, seguida por NiAl. As amostras NiCZA e NiCZ apresentaram perfis semelhantes durante o teste catalítico.

Comparando os testes de reforma autotérmica com reforma a vapor do etanol, nota-se que todas as amostras apresentaram menor desativação durante a reforma autotérmica do etanol. A amostra NiCA apresentou uma maior conversão que NiAl, sendo que para a reforma a vapor do etanol, o catalisador NiAl apresentou maior conversão. O aumento na conversão do etanol com a adição de oxigênio também foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura (KUGAI e colaboradores, 2005; LIMA e colaboradores, 2009-b). LIMA e colaboradores (2009-b) atribuíram a maior conversão de etanol, quando há a adição de água e oxigênio ao etanol, a uma maior tendência na quebra da ligação C-C.

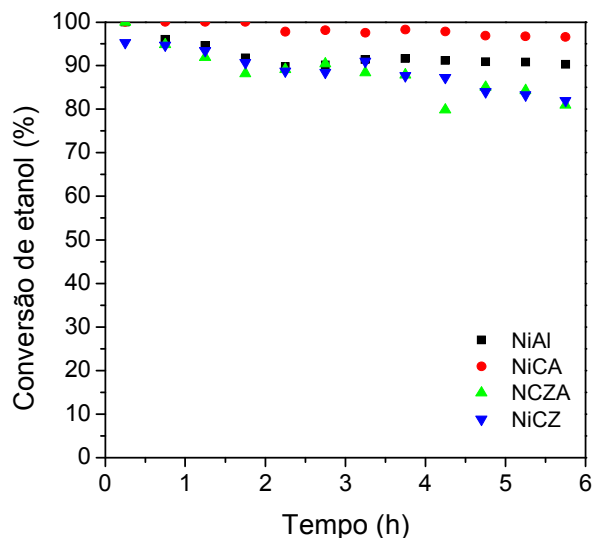


Figura 5.28 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma autotérmica do etanol em função do tempo de reação.

CAI e colaboradores (2008) estudaram catalisadores Ir/CeO₂ frente as reações de oxidação parcial, reforma a vapor oxidativa e reforma a vapor do etanol. Os autores observaram que a presença de oxigênio na alimentação dos reagentes promoveu a reação da superfície do etanol. Eles assumiram que, inicialmente, o oxigênio da estrutura do CeO₂ participou na ativação do etanol e que o oxigênio alimentado, imediatamente completou as vacâncias de oxigênio, o que aumentou as taxas de reação. Para os autores, a reação do etanol ocorre principalmente na interface CeO₂-Ir, onde, principalmente o Ir é responsável pela quebra da ligação C-C e o CeO₂ ativa H₂O/O₂, e produz oxigênio ativo para oxidar as espécies de carbono. Deste modo, uma forte interação Ir-CeO₂ favorece estas etapas de reação cooperativas e acelera a conversão do etanol.

A estabilidade dos catalisadores é um fator muito importante nas reações de reforma para produção de hidrogênio. As três principais causas de desativação de catalisadores são: a deposição de carbono, a sinterização da fase ativa e a oxidação das partículas metálicas (SILVA e colaboradores, 2010).

Assim como para a reação de reforma a vapor do etanol, após a reforma autotérmica do etanol, a formação de carbono foi verificada para cada catalisador. As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os resultados de análise termogravimétrica.

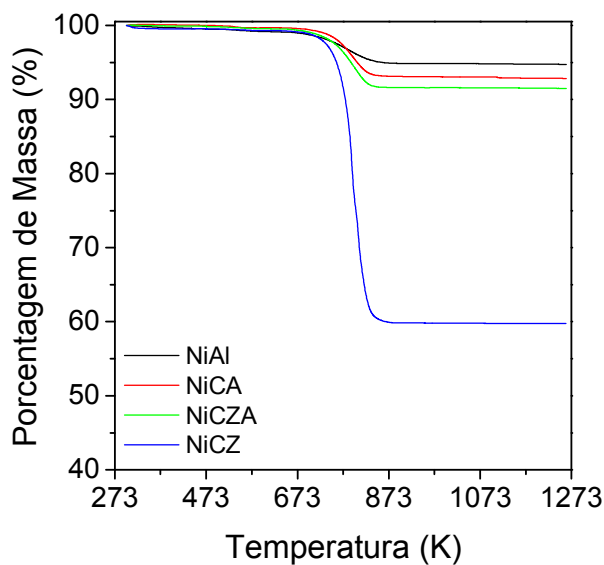


Figura 5.29 – Análise termo-gravimétrica das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do etanol, a 773 K, razão 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL.

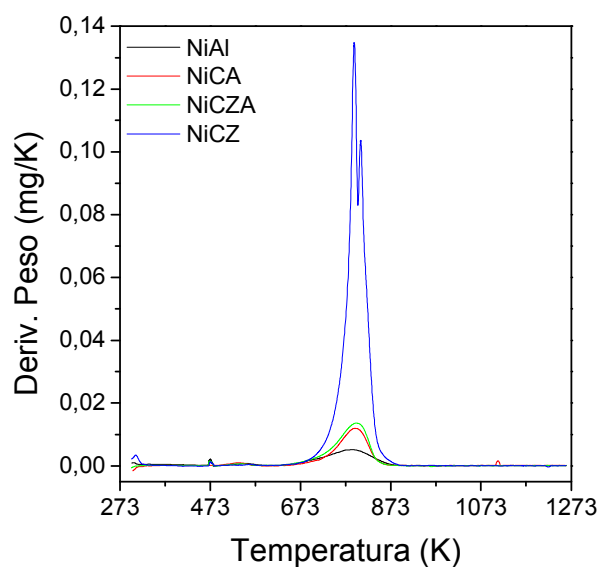


Figura 5.30 – Análise termo-gravimétrica (Derivada do peso em função da temperatura) das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do etanol, a 773 K, razão 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL.

Nota-se uma menor formação de carbono durante a reforma autotérmica do que na reforma a vapor do etanol. Isso indica que a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes contribuiu para uma menor formação de coque, o que já era esperado por resultados anteriormente reportados (BISWAS e KUNZRU, 2008). Esta menor formação de carbono na

superfície catalítica após o teste reacional pode estar relacionado à reação que pode ocorrer entre o carbono formado e o oxigênio da alimentação dos reagentes, formando espécies CO_x , o que pode manter o catalisador ativo por um longo tempo (LIMA e colaboradores, 2009-b).

Para a amostra NiCZ, observa-se que, assim como para a RVE, ela foi a que apresentou maior formação de carbono durante a reação de RAE. Entre as amostras que contêm alumina, NiAl apresentou menor variação na massa durante a análise de carbono. Entretanto, esta amostra apresentou uma desativação maior que NiCA. Este resultado pode ser atribuído a uma maior oxidação do níquel metálico durante a reação, já que, NiAl apresenta os menores tamanhos das partículas de níquel, 8 nm. De acordo com a literatura, menores tamanhos de partículas são menos estáveis para as reações de reforma a vapor oxidativa do etanol devido a oxidação do metal (SILVA e colaboradores, 2010). Desta forma, para a amostra NiAl nesta condição reacional, houve um equilíbrio entre o níquel metálico e o óxido de níquel, que foi suficiente para manter uma boa atividade catalítica sem apresentar grande desativação ao longo da reação.

Assim como para a reforma a vapor do etanol, a presença de óxidos redutíveis como CeO_2 e CeZrO_2 não manteve a superfície catalítica livre de carbono. A menor formação de carbono depositado nos catalisadores com alumina pode estar relacionado ao menor tamanho de partículas de níquel na superfície catalítica. YE e colaboradores (2008) analisando catalisadores $\text{Ni/Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ frente a reação de reforma a vapor do etanol afirmaram que as amostras que apresentam níquel metálico com alta dispersão foram menos ativas para as reações de formação de carbono. De maneira similar, na reação de oxidação parcial do metano, o efeito da dispersão metálica é também crucial para a atividade, estabilidade e seletividade para a formação de H_2 em catalisadores Pt/CeZrO_2 e $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (MATTOS e colaboradores, 2002; SILVA e colaboradores, 2009).

A Figura 5.31 apresenta as seletividades para formação dos diferentes produtos na saída do reator para a reação de reforma autotérmica do etanol. Todas as amostras apresentaram formação de acetaldeído crescente com o tempo de reação, sendo que a maior quantidade de acetaldeído formada foi observada para NiAl, seguida por NiCZA, e com valores menores e próximos para NiCZ e NiCA. Os resultados mostram que todos os catalisadores apresentaram alta formação de hidrogênio e CO_2 e baixa formação de etileno.

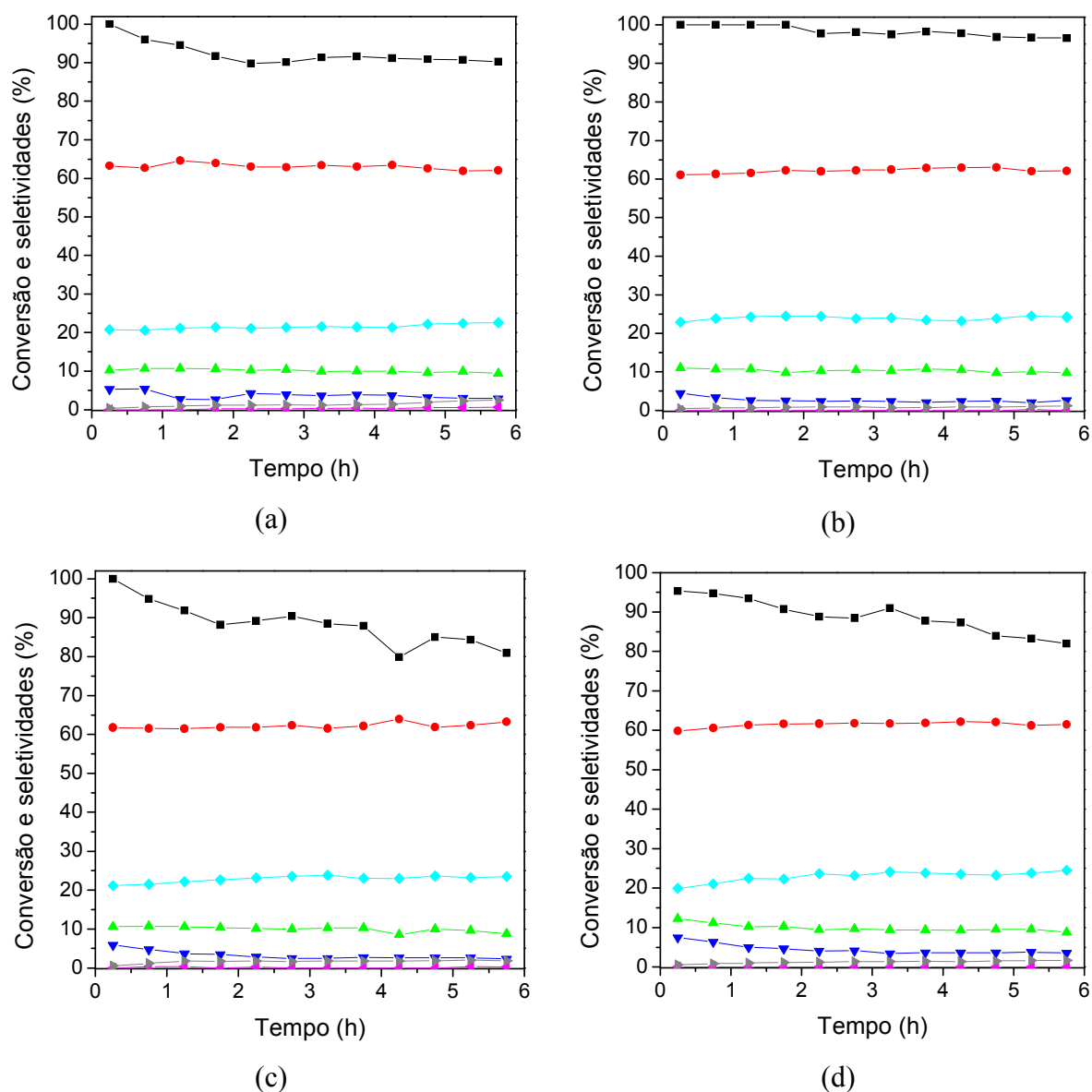


Figura 5.31 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma autotérmica do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ▲ C₂H₄, ▲ C₂H₄O, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O:0,5O₂.

Nota-se que todas as amostras apresentaram valores próximos de seletividade para a formação de hidrogênio. Estes resultados de seletividade mostram uma concordância com o teste de light-off da reação de reforma autotérmica do etanol, pois todas as amostras apresentaram alta seletividade para hidrogênio e CO₂ e baixa seletividade para formação de etileno.

A partir dos resultados acima, de um modo geral, nota-se que a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes, resulta em uma maior conversão do etanol, menor formação de carbono e maior seletividade para formação de hidrogênio. Como apresentado antes, a adição de oxigênio aumenta a conversão do etanol devido a uma maior quebra da ligação C-C. Com esta facilidade na quebra das ligações C-C, quando oxigênio é adicionado aos reagentes, a reação de desidratação com a formação de etileno não é favorecida, mesmo nos catalisadores com alumina, favorecendo as reações de formação de hidrogênio.

LIMA e colaboradores (2009-b) propuseram um mecanismo para catalisadores Co/CeO₂ para diferentes condições reacionais de reações de etanol. Segundo os autores, a decomposição de espécies desidrogenadas (acetaldeído, acetil) e espécies de acetato produzem hidrogênio, CO e espécies CH_x, os quais podem resultar na formação de carbono dependendo da taxa de recombinação do hidrogênio. Os autores demonstraram que a presença de metal favorece a decomposição de espécies de acetato em catalisadores Pt/CeZrO₂. Portanto, o catalisador pode desativar quando a taxa desta etapa de reação for maior que a taxa de dessorção das espécies CH_x na forma de CH₄. As espécies CH_x formadas podem bloquear a interface Pt-suporte resultando na desativação do catalisador. As espécies CH_x podem ser desidrogenadas a H e C. No caso dos catalisadores de cobalto, o carbono formado pode (a) se difundir através do metal para auxiliar no crescimento dos filamentos de carbono ou (b) reagir com o O₂ (ou H₂O) para produzir espécies CO_x. A adição de um excesso de água ou oxigênio na alimentação ajuda a limpar a superfície do metal, mantendo-o ativo por um longo período de tempo. Por esta razão, o metal pode permanecer ativo apesar de apresentar uma quantidade considerável de carbono depositado através das partículas, desde que a superfície possa permanecer exposta aos reagentes e aos intermediários na fase gasosa.

Nota-se que um mecanismo semelhante ao apresentado por LIMA e colaboradores (2009-b) pode ocorrer para catalisadores de níquel frente à reação de reforma autotérmica do etanol. A desativação dos catalisadores de níquel ocorre devido ao não equilíbrio entre as etapas de reação apresentadas acima. Provavelmente, para os catalisadores de níquel, está ocorrendo a quebra da ligação C-C, resultando na formação de carbono, mas a oxidação deste carbono pela presença do oxigênio ou da água ocorre mais lentamente, com a conseqüente formação de filamentos de carbono. Observa-se que a adição de CeO₂ à alumina, contribui para manter a superfície livre de carbono ou com menor quantidade de carbono, o que resulta em uma menor desativação. Pode-se supor que para esta amostra, está ocorrendo um

equilíbrio entre a formação de carbono e a capacidade redox para manter uma maior estabilidade do catalisador. Entretanto, note-se que ao adicionar CeZrO_2 à alumina, o mesmo comportamento não foi observado. Apesar das amostras NiCA e NiCZA apresentarem tamanhos de partículas próximos, o que de acordo com CHEN e colaboradores (2005) contribui para obter uma mesma quantidade de carbono formado, a amostra NiCZA apresentou maior formação de carbono. Este resultado pode estar relacionado a um não equilíbrio entre a formação de carbono e a capacidade redox obtida para este suporte. Ao adicionar zircônio à rede cristalina do cério, para uma mesma proporção de CeO_2 e CeZrO_2 à alumina, a quantidade de cério na amostra com CeZrO_2 é menor. Apesar de esperar que o suporte $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tenha maior capacidade redox que $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, para os testes de reforma autotérmica do etanol isso não foi observado. Ao adicionar zircônio, a quantidade de cério presente na amostra não foi suficiente para manter a superfície livre de carbono, o que resultou em uma maior desativação.

5.2 – Influência da adição de cério durante a preparação de catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃ para a reforma autotérmica do etanol

A partir dos resultados de reforma autotérmica do etanol, pode-se observar que a maior estabilidade, associada à menor formação de coque, para os catalisadores analisados, pode estar relacionada ao menor tamanho de partículas de níquel e não ao promotor utilizado. Assim, na tentativa de melhorar as propriedades catalíticas, foram preparados novos catalisadores a partir da amostra NiAl, visando aumentar a seletividade para hidrogênio, a estabilidade e a atividade do catalisador.

Na primeira tentativa, foi avaliado o método da adição do óxido de cério para catalisadores de níquel suportados em alumina. O intuito desta tentativa foi usar os pequenos tamanhos de partículas de níquel já verificados para a amostra NiAl e adicionar o óxido de cério a esse catalisador, com o objetivo de obter uma maior estabilidade devido à capacidade redox que a mobilidade de oxigênio do óxido de cério fornece ao catalisador.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de área específica BET. Como apresentado anteriormente na Seção 4.1.1, a adição de CeO₂ à alumina não diminuiu significativamente os valores de área BET. A adição de níquel resultou em uma pequena redução nos valores de área específica em relação ao suporte. A adição sucessiva do CeO₂ também não diminuiu significativamente os valores de área BET. Desta forma, as três amostras apresentaram valores de área BET elevadas e próximas.

Tabela 5.3 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET.

Amostras	Área BET (m ² /g _{cat})
Al ₂ O ₃	115
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	112
NiAl	105
NiCA	81
CeNiA	99

A Figura 5.32 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidos entre as posições de 2θ = 25° a 70°. Assim como na Seção 4.1.2, observa-se que as amostras apresentaram picos relativos a NiO em 37,2°, 43,2° e 63°, picos relativos a γ-Al₂O₃ em 33,6°,

45° e 67,4°, picos relativos a CeO₂ em 28,6°, 33,2°, 47,7° e 56,4°. Dentre todas as amostras, o catalisador CeNiA apresentou picos menos intensos de NiO, indicando menores tamanhos de partículas ou uma menor cristalinidade do óxido nesta amostra (GALETTI e colaboradores, 2008).

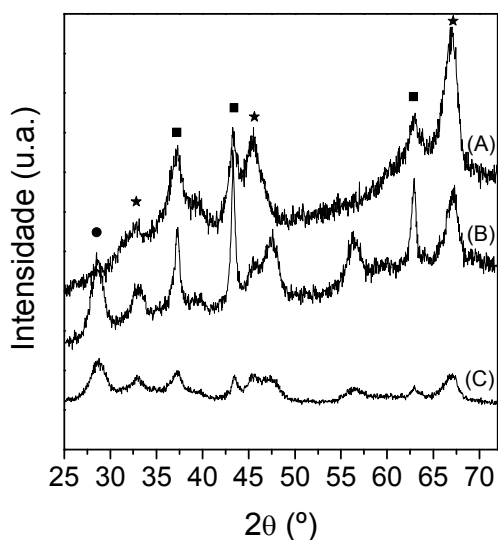


Figura 5.32 – Difratogramas de raios X das amostras (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl entre as posições de $2\theta = 25$ a 70° . Onde ● representa CeO₂, ★ γ -Al₂O₃ e ■ representa o NiO.

Através da técnica de DRX e da equação de Scherrer, foram estimados os valores dos tamanhos médios de partícula de NiO. A Tabela 5.4 apresenta os valores encontrados para o tamanho médio das partículas de NiO.

Tabela 5.4 – Tamanhos de partículas determinados por DRX.

Catalisadores	Tamanho médio de partículas de NiO (nm)
NiAl	8
NiCA	19
CeNiAl	7

Os tamanhos das partículas de níquel foram determinados a partir do pico de NiO observado em $2\theta = 43,2^\circ$. Observa-se que as amostras NiAl e CeNiA apresentaram

praticamente o mesmo tamanho de partícula de NiO. Este resultado já era esperado, pois para as duas amostras, a mesma quantidade de níquel foi adicionada sobre o mesmo suporte, a alumina, e a diferença encontrada pode estar relacionada a um erro experimental. Observa-se uma coerência entre os valores de área BET e diâmetro de partícula de NiO.

Os resultados de redução à temperatura programada estão apresentados na Figura 5.33. Nota-se que a adição de cério ao catalisador NiAl resulta em uma maior temperatura de redução, que NiAl e NiCA, o que indica uma maior interação entre Ce-Ni-Al. Observa-se que o pico de redução do perfil C apresenta um máximo em uma temperatura superior a 973 K. De acordo com DIAS e ASSAF (2003), para compostos do tipo aluminato de níquel, o níquel apresenta interação muito forte com o suporte, sendo sua redução muito difícil abaixo de 970 K. Entretanto, é difícil afirmar que há a formação de aluminato de níquel, visto que, a temperatura de calcinação foi relativamente baixa o que não favorece a formação desse composto. Além disso, a análise de DRX não verificou a formação desse composto.

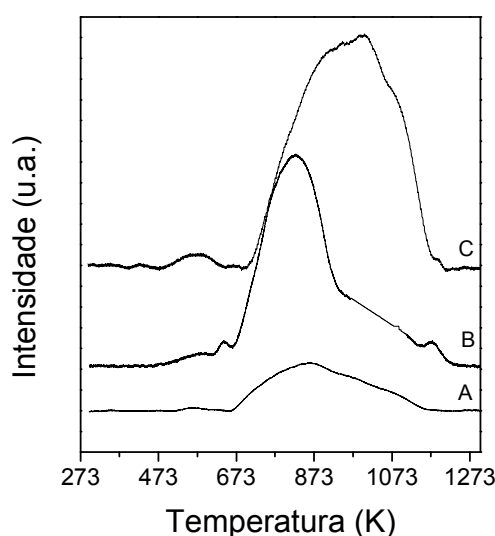


Figura 5.33 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) NiAl; (B) NiCA e (C) CeNiA.

A interação do etanol com a superfície dos catalisadores reduzidos (Figura 5.34) foi analisada pela adsorção do etanol nestes materiais, seguido pela dessorção à temperatura programada. Durante a dessorção à temperatura programada, foi verificado a dessorção de etanol e formação de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e CH_3CHO . A origem destas espécies pode ser

dada a partir das reações de desidrogenação, desidratação ou reações de decomposição do etanol (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004).

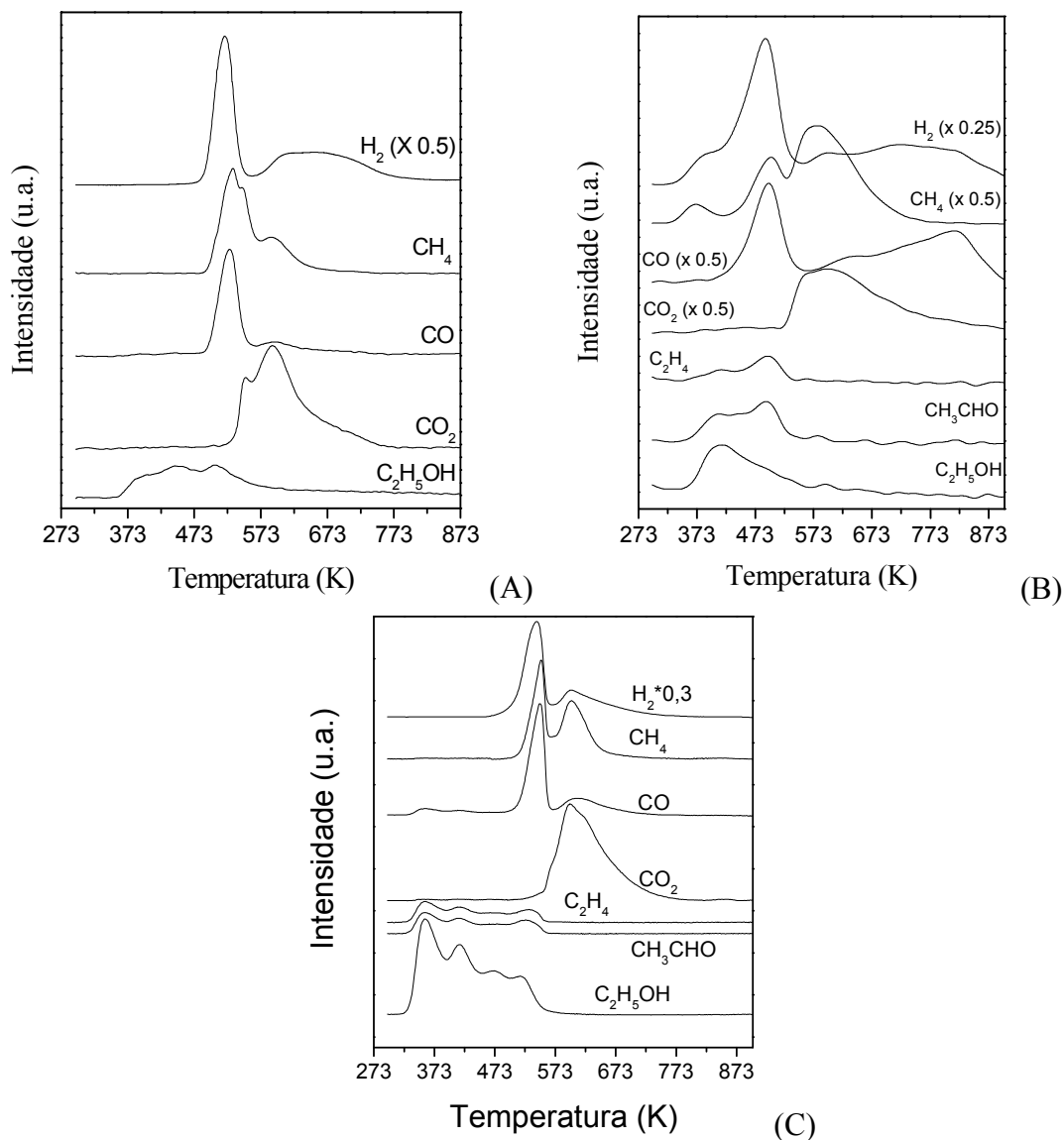


Figura 5.34 – Perfis de dessorção à temperatura programada das amostras (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl.

Nota-se que todas as amostras apresentaram formação de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Entre todas as amostras, observa-se que a maior dessorção de etanol foi verificada para a amostra CeNiAl. Este resultado sugere que a adição de cério ao catalisador NiAl resulta em um bloqueio do níquel superficial, o que contribui para que esta amostra seja menos reativa para

as reações de etanol. Como apresentado na Seção 5.1.1.1, a presença do níquel favorece estas reações de decomposição do etanol.

A reação sem a presença de catalisador, ou seja, reação em fase homogênea, realizada na temperatura de 773 K com a razão 1Etanol:3H₂O:0,5O₂, apresentou uma conversão de 2%. Para esta reação, os produtos formados foram H₂ e acetaldeído, com seletividades de 8% e 92%, respectivamente. O acetaldeído é formado pela reação de desidrogenação do etanol (Equação 5.7).



Para os testes catalíticos, inicialmente, foram testadas três diferentes condições reacionais. A Figura 5.35 apresenta as conversões de etanol em função do tempo de reação para a amostra NiCA. Nota-se que com o aumento da razão W/F_{etanol}, há um aumento na conversão de etanol. Este resultado já era esperado, uma vez que, para a mesma quantidade de reagente alimentado, há uma maior massa de catalisador disponível para promover a reação.

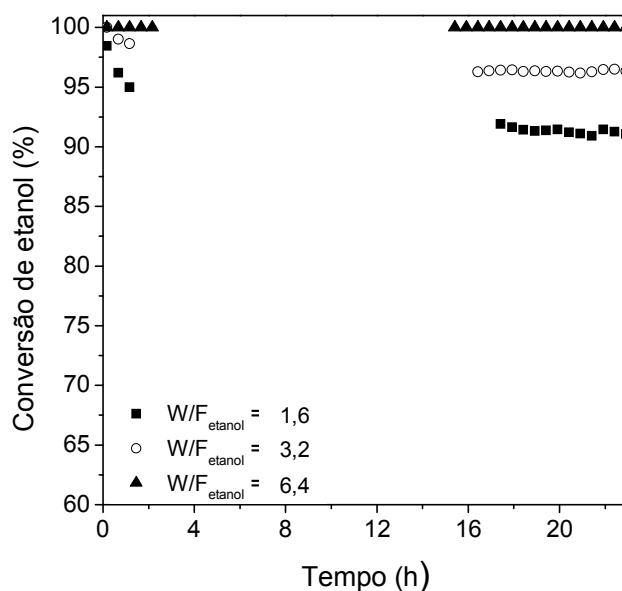


Figura 5.35 – Conversão de etanol para o catalisador NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} de 1,6; 3,2 e 6,4 mg.min/mL.

A Figura 5.36 apresenta as seletividades para a formação dos diferentes produtos para o catalisador NiCA em função do tempo de reação para as relações W/F_{etanol} de 1,6; 3,2 e 6,4 mg.min/mL.

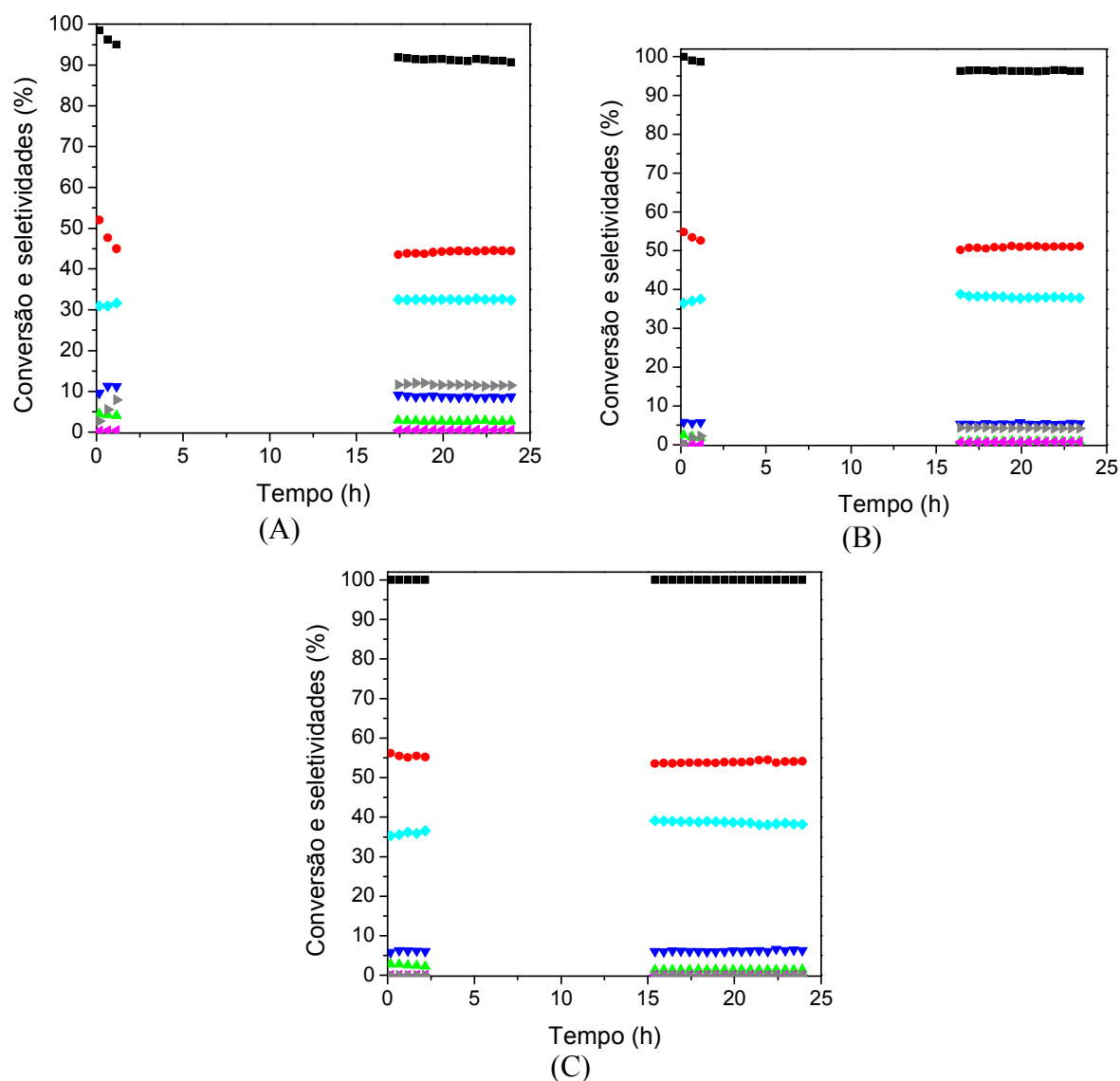


Figura 5.36 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma autotérmica do etanol para o catalisador NiCA na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} : (A) 1,6; (B) 3,2 e (C) 6,4 mg.min/mL. ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ▲ C₂H₄, ► C₂H₄O.

Nota-se que com o aumento da razão W/F_{etanol} , há um aumento nos valores das seletividades para a formação de H₂ e CO₂, e um decréscimo na formação de acetaldeído.

Observa-se também, que com a medida que o catalisador desativa ($W/F_{\text{etanol}} = 1,6$ e $3,2$ mg.min/mL), há um decréscimo na formação de hidrogênio e um aumento na formação de acetaldeído. Comportamento semelhante também foi observado por SILVA e colaboradores (2010). Os autores analisaram catalisadores de cobalto para a reação de reforma autotérmica do etanol e observaram uma maior formação de acetaldeído e menor formação de hidrogênio para uma maior desativação dos catalisadores. A maior formação de acetaldeído foi relacionada à oxidação do cobalto e formação de óxido de cobalto que favorece a reação de desidrogenação do etanol.

A condição reacional mais severa foi escolhida para os testes reacionais de reforma autotérmica do etanol para os outros catalisadores. A Figura 5.37 apresenta os resultados de conversão de etanol em função do tempo de reação nas condições de 773 K, razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL. Observa-se que as amostras NiAl e CeNiAl apresentaram uma maior desativação durante a reação.

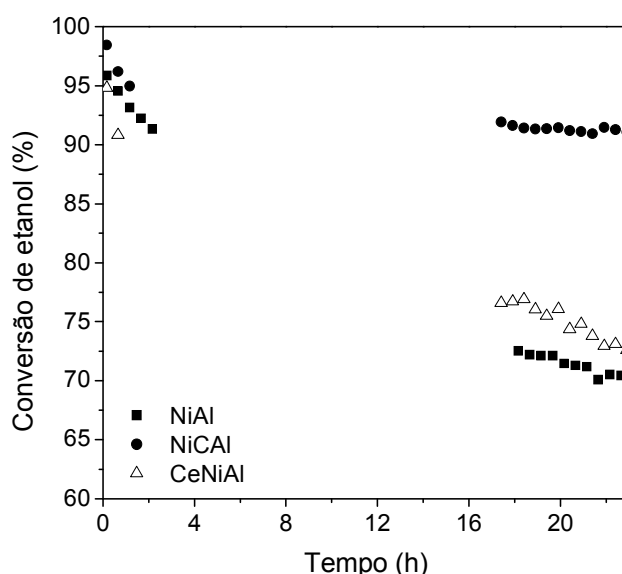


Figura 5.37 – Conversão de etanol para os catalisadores NiAl, NiCA e CeNiAl em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL.

Relacionando os testes catalíticos com os dados de caracterização dos catalisadores, nota-se uma relação entre a atividade catalítica, os tamanhos de partículas de níquel e a redutibilidade das amostras. A amostra NiCA apresentou maior conversão do etanol, maiores tamanhos médio de partículas de níquel e uma menor temperatura de redução durante o TPR.

De acordo com CHEN e colaboradores (2005), maiores tamanhos de partículas resultam em uma maior formação de carbono. Entretanto, a amostra com maior tamanho de partícula de níquel (NiCA) apresentou uma menor desativação. Uma alternativa para justificar este resultado pode estar relacionada à oxidação do níquel devido ao tamanho das partículas do metal. SILVA e colaboradores (2010) analisando a reação de reforma autotérmica do etanol, verificaram que, para amostras de Co/CeO₂, tamanhos pequenos de Co resultaram em uma maior desativação dos catalisadores. Os autores associaram esta maior desativação à oxidação do cobalto durante a reação de reforma. A partir desta justificativa, nota-se que, ao comparar os catalisadores NiAl e CeNiAl, a adição de óxido de cério ao catalisador NiAl resultou em uma menor desativação, o que pode estar relacionado à capacidade redox do óxido de cério, visto que estas amostras apresentam tamanhos de partículas de níquel semelhantes. Porém, para uma melhor justificativa deste resultado, análises de ATG devem ser realizadas.

A Figura 5.38 apresenta as seletividades para a formação dos diferentes produtos para os catalisadores NiAl, NiCA e CeNiAl em função do tempo de reação para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL. Observa-se que, entre as amostras, a maior formação de hidrogênio foi verificada para NiCA. A amostra NiAl não apresentou um consumo total de oxigênio, formou quantidades próximas de acetaldeído e H₂, e apresentou em menor quantidade a formação de CO, CO₂ e etileno. Analisando os perfis de seletividades da amostra NiAl, observa-se que a presença de níquel e alumina contribuíram para uma menor formação de CO e CO₂, o que indica que, na presença deste catalisador, a reação de oxidação do etanol foi inibida. Nota-se que este catalisador foi o único a formar etileno entre os produtos de reação. Como apresentado anteriormente, o etileno pode ser formado pela reação de desidratação do etanol na presença de alumina. De acordo com SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores (2007), esta reação de desidratação ocorre na presença dos sítios ácidos da alumina.

Entre os produtos formados para o catalisador CeNiAl, nota-se que o CO₂ foi o produto mais formado, seguido por H₂ e acetaldeído. A formação de CO foi baixa e não foi observada a formação de etileno. Comparando estes resultados com o catalisador NiCA, nota-se que a maior formação de hidrogênio e CO₂ foi obtida para a amostra NiCA.

De modo geral, a adição sucessiva de cério ao catalisador NiAl não resultou em uma maior atividade, seletividade e estabilidade para a reação de reforma autotérmica do etanol. Desta forma, entre estes catalisadores, apesar da amostra NiCA apresentar uma leve

desativação, este catalisador ainda apresentou os melhores resultados para a reação de reforma autotérmica do etanol.

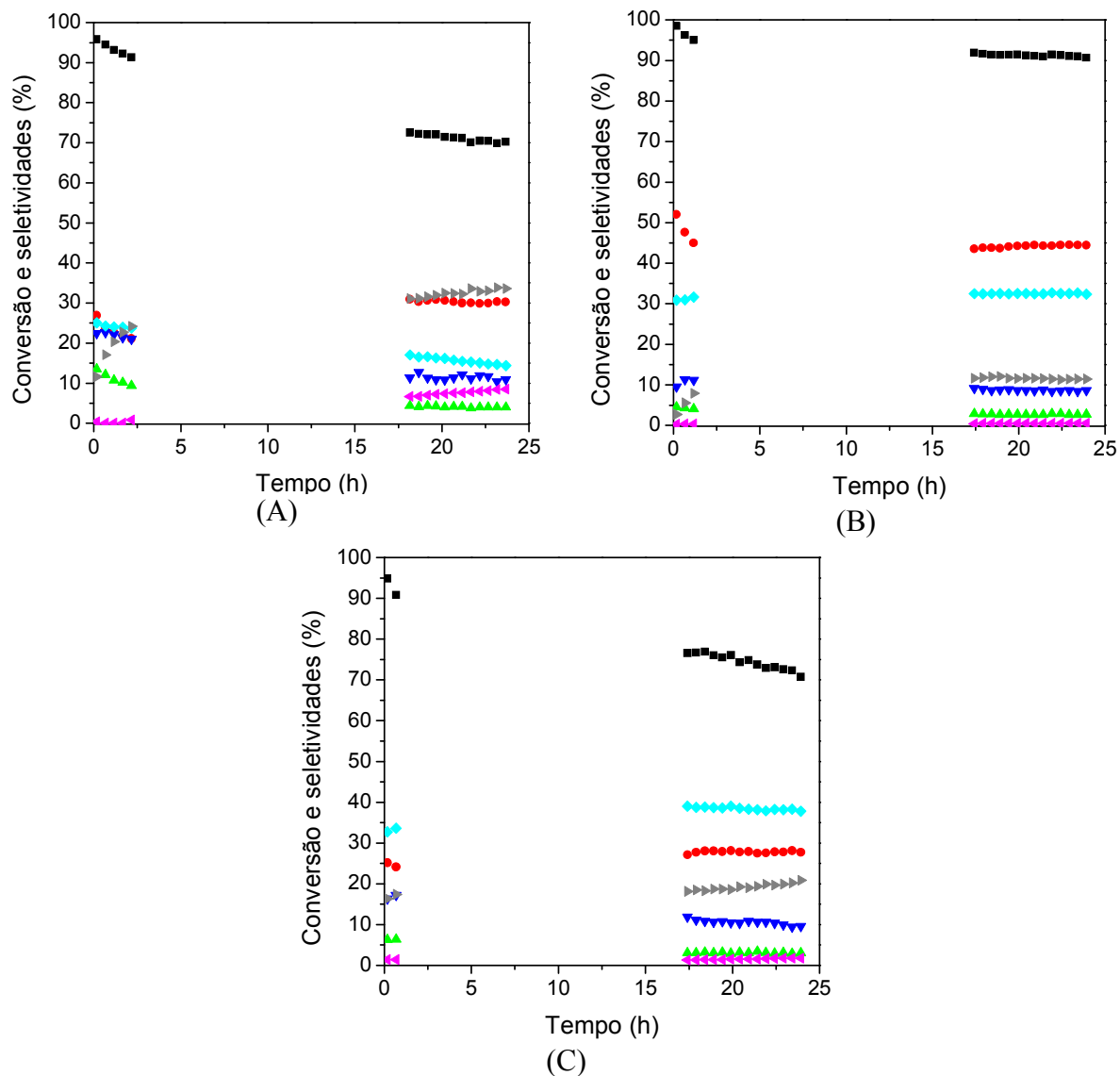


Figura 5.38 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL. ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ▼ C₂H₄, ► C₂H₄O.

5.3 – Influência do teor de níquel em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃ para a reforma autotérmica do etanol

A partir dos resultados obtidos anteriormente no Capítulo 5, observou-se que para as reações de reforma do etanol, há a necessidade de obter um equilíbrio entre as propriedades catalíticas, como o tamanho de partículas, e a propriedade redox que a adição de cério fornece ao catalisador. Por isso, foram preparados catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃ com diferentes teores de níquel, na tentativa de obter pequenos tamanhos de partículas de níquel em um suporte que apresenta alta capacidade redox.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de caracterização para os catalisadores de níquel. Através dos resultados de área BET, nota-se que, com o aumento no teor de níquel há uma diminuição nos valores de área BET. Comportamento semelhante foi observado por PENG PANICH e colaboradores (2004) para catalisadores com 5, 10 e 15% de níquel suportados em CeO₂. Com o aumento no teor de níquel de 5 para 15%, nota-se uma diminuição de aproximadamente 25% no valor de área BET. PENG PANICH e colaboradores (2004) observaram uma queda mais acentuada, de 40%, nos valores de área BET quando aumentou o teor de níquel de 5 para 15%. Os autores atribuíram estes resultados ao fato que o níquel promove a sinterização do suporte e a céria, por si só, apresenta baixa estabilidade térmica. Desta forma, esta menor queda observada no presente trabalho pode estar relacionada ao uso de alumina, que tem como característica sua elevada estabilidade térmica, o que contribuiu para esta menor queda nos valores de área BET.

Tabela 5.5 – Resultados de área BET e tamanhos de partículas determinados por DRX.

Catalisadores	Área BET (m ² /g _{cat})	Tamanho de partículas de NiO (nm)
5NiCA	109	-
10NiCA	99	6
NiCA	81	19

A Figura 5.39 apresenta os difratogramas de raios X das amostras Ni/CeO₂/Al₂O₃ com diferentes teores de níquel nas posições de 2θ = 25° a 70°. Observa-se que, assim como apresentado anteriormente, as amostras apresentaram picos relativos a NiO em 37,2°, 43,2° e

63°, picos relativos a γ -Al₂O₃ em 33,6°, 45° e 67,4°, picos relativos a CeO₂ em 28,6°, 33,2°, 47,7° e 56,4°. Ao analisar o pico de maior intensidade para o NiO, a 43,2°, nota-se que o aumento no teor de níquel resultou em um pico de maior intensidade. Dentre todas as amostras, o catalisador 5NiCA apresentou picos menos intensos de NiO, indicando menores tamanhos de partículas ou uma menor cristalinidade do óxido nesta amostra (GALETTI e colaboradores, 2008). Já a amostra NiCA apresentou picos de maiores intensidades, indicando maiores tamanhos de partículas.

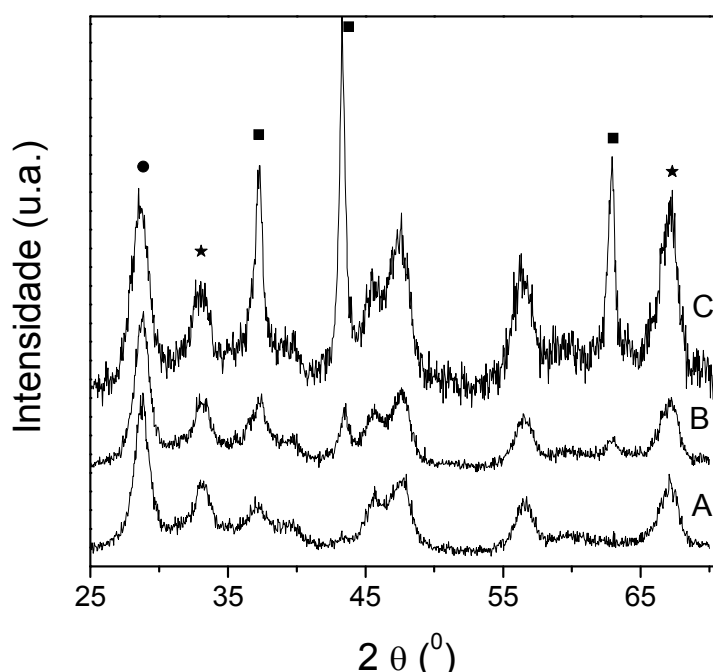


Figura 5.39 – Difratomogramas de raios X das amostras (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA entre as posições de $2\theta = 25$ a 70° . Onde ● representa CeO₂, ★ γ -Al₂O₃ e ■ representa o NiO.

Pela análise do perfil A da figura 5.39, observa-se que devido à presença de um pico de NiO ($43,2^\circ$) pouco definido para a amostra 5NiCA, não foi possível obter um valor de tamanho médio de partícula de níquel. A amostra NiCA apresentou um tamanho médio de partículas de níquel superior às demais e igual a 19 nm.

A Figura 5.40 apresenta os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores com diferentes teores de níquel. O consumo de hidrogênio para as amostras suportadas em CeO₂/Al₂O₃ se iniciou aproximadamente a 473 K e continuou até, praticamente, 1173 K. Observa-se que todas as amostras apresentaram reduções referentes ao óxido de níquel com baixa interação com o suporte, abaixo de 673 K, e um pico de redução

referente ao óxido de cério mássico, próximo a 1173 K (DAMYANOVA e colaboradores, 2002).

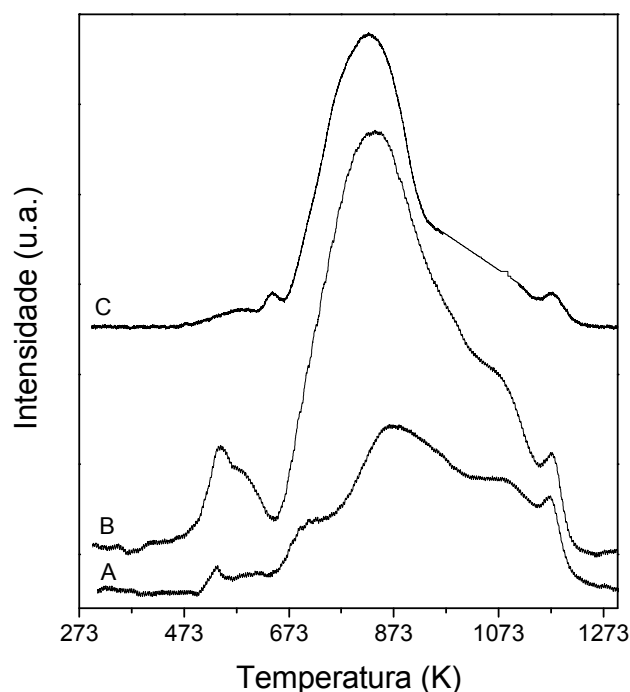


Figura 5.40 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA.

A interação do etanol com a superfície dos catalisadores reduzidos (Figura 5.41) foi analisada pela adsorção do etanol nestes materiais, seguido pela dessorção à temperatura programada. Durante a dessorção à temperatura programada, foi verificado a dessorção de etanol e formação de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e CH_3CHO . A origem destas espécies pode ser dada a partir das reações de desidrogenação, desidratação ou reações de decomposição do etanol (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). Observa-se que as amostras com menores teores de níquel, 5NiCA e 10NiCA, apresentaram perfis de dessorção de etanol e formação dos demais produtos semelhantes.

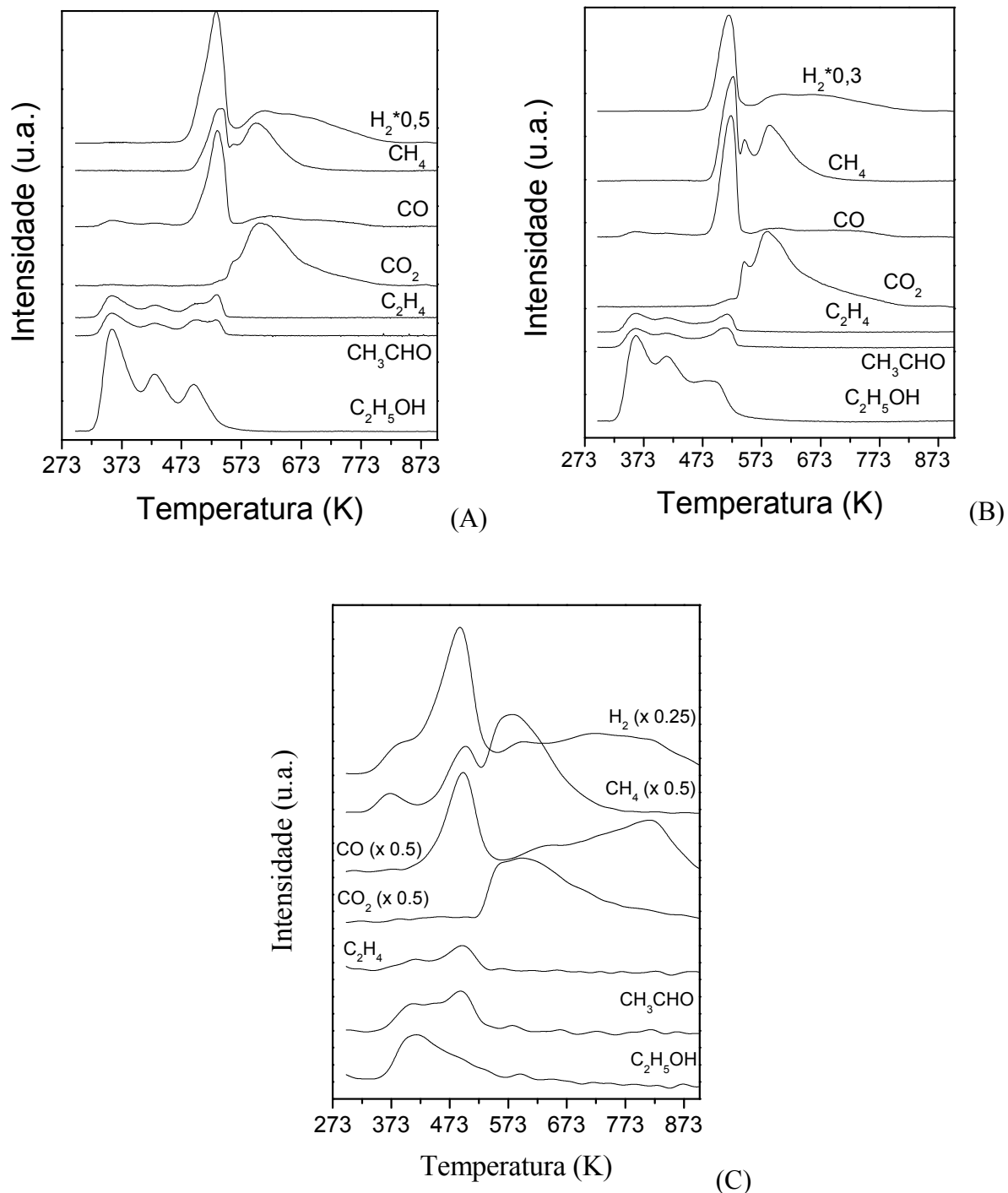


Figura 5.41 – Perfis de dessorção de etanol à temperatura programada das amostras (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA.

Para os testes reacionais, foi avaliado o efeito da razão W/F_{etanol} para o catalisador 10NiCA, já que para o NiCA foram realizados testes em diferentes condições. A Figura 5.42 apresenta as conversões de etanol para o catalisador 10NiCA frente a reforma autotérmica do

etanol em diferentes condições reacionais. Observa-se que para a condição de W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL a amostra apresentou uma grande desativação durante as 24 horas de reação. Na condição de W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL, a amostra 10NiCA apresentou uma conversão de etanol alta e estável durante a reação.

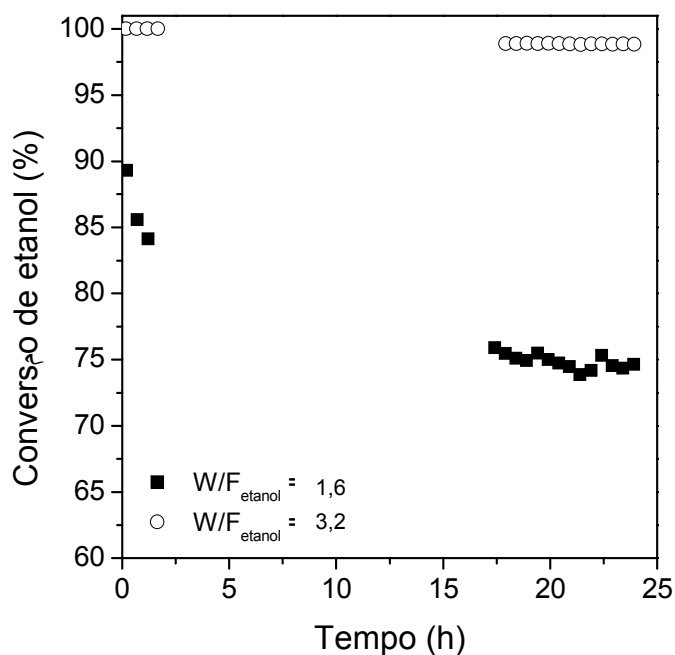


Figura 5.42 – Conversão de etanol para o catalisador 10NiCA na reação de reforma autotérmica do etanol em função do tempo na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} de 1,6 e 3,2 mg.min/mL.

A Figura 5.43 apresenta os valores de conversão de etanol e seletividade para formação dos diferentes produtos para o catalisador 10NiCA na reação de reforma autotérmica do etanol em função do tempo, na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} de 1,6 e 3,2 mg.min/mL. Nota-se que para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL, o catalisador 10NiCA formou pouco hidrogênio e bastante CO₂ e etileno. Na condição de W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL, a amostra apresentou elevada formação de hidrogênio e CO₂, e baixa formação de subprodutos como etileno e acetaldeído.

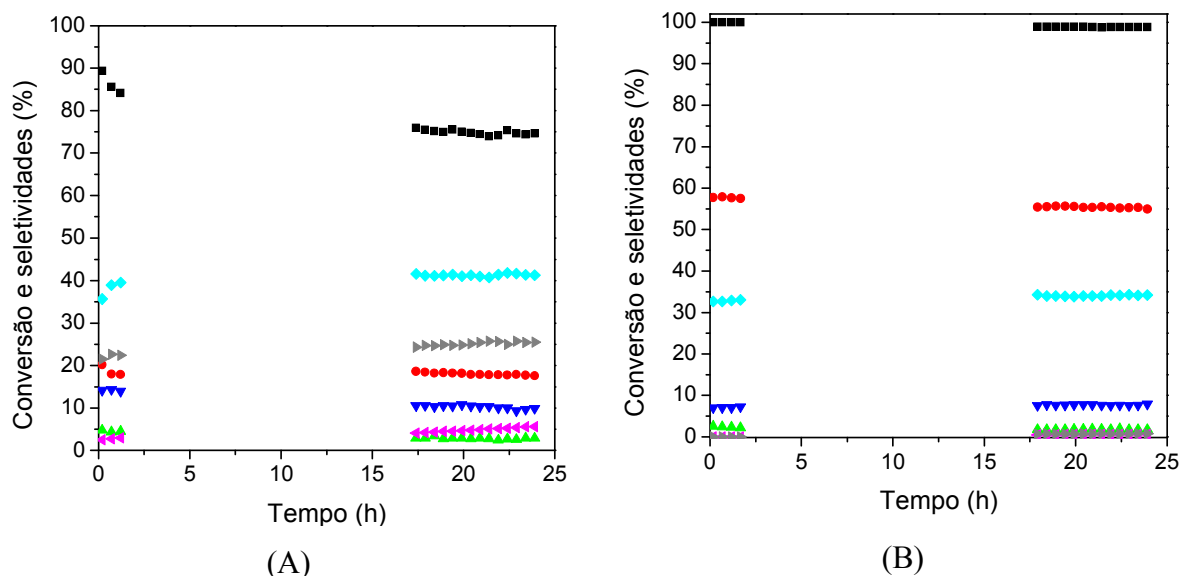


Figura 5.43 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para o catalisador 10NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3 H_2O : 0,5 O_2 , para as relações W/F_{etanol} : (A) 1,6 e (B) 3,2 mg.min/mL. Onde: ■ Conversão de etanol, ● H_2 , ▲ CO, ▼ CH_4 , ◆ CO_2 , ▼ C_2H_4 , ► C_2H_4O .

A partir dos resultados obtidos acima, optou-se por avaliar o efeito do teor de níquel na condição reacional de reforma autotérmica do etanol de W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL. A Figura 5.44 apresenta as conversões de etanol para os catalisadores com diferentes teores de níquel frente à reforma autotérmica do etanol na temperatura de 773 K, razão molar 1Etanol:3 H_2O :0,5 O_2 e W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL. Nota-se que, entre as amostras analisadas, a amostra 5NiCA apresentou uma maior desativação e a amostra 10NiCA foi a mais estável durante as 24 horas de reação. Para justificar corretamente a causa das desativações observadas, análises de ATG devem ser realizadas. Entretanto, a partir de dados encontrados na literatura, espera-se que a maior formação de carbono seja observada na amostra NiCA, visto que, esta amostra apresenta o maior tamanho de partículas de níquel (CHEN e colaboradores, 2005). A desativação observada na amostra 5NiCA pode estar relacionada ao pequeno tamanho de partícula, já que, espera-se que esta amostra tenha o menor tamanho de partícula de níquel. Segundo SILVA e colaboradores (2010), tamanhos pequenos de metal resultaram em uma maior desativação dos catalisadores frente à reforma autotérmica do etanol. Os autores associaram a maior desativação observada à oxidação do metal durante a reação de reforma.

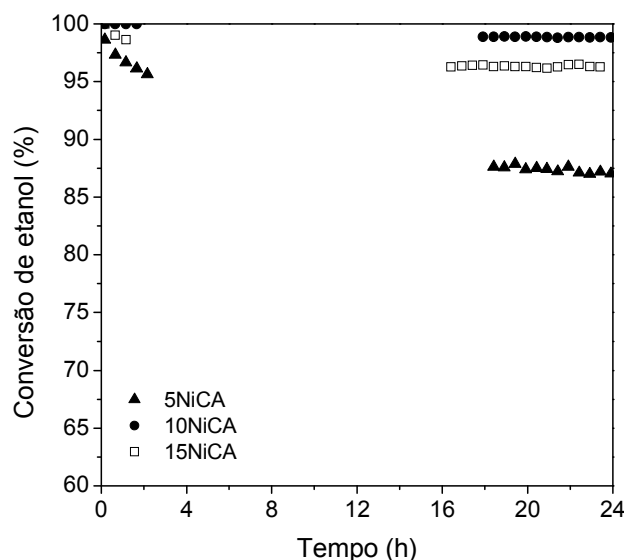


Figura 5.44 – Conversão de etanol para os catalisadores 5NiCA, 10NiCA e NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL.

Assim como ocorreu para a amostra 5NiCA, provavelmente a amostra 10NiCA também esteja oxidando durante a reação. Entretanto, o maior teor de níquel da amostra 10NiCA permite que parte do níquel continue reduzido, contribuindo para a reação de reforma autotérmica do etanol. É possível também, que com o teor de 10% de níquel, a amostra apresente um maior equilíbrio entre a fase ativa e a capacidade redox que o suporte CeO₂ fornece ao catalisador, contribuindo para uma maior estabilidade da amostra. O maior tamanho de partículas de níquel da amostra NiCA sugere que a desativação observada para esta amostra possa estar relacionada à formação de carbono na superfície catalítica. Outro fator relevante na conversão do etanol é a interação entre metal e suporte. Os maiores tamanhos de partículas observadas para a amostra NiCA podem contribuir para uma pequena interação entre o níquel e CeO₂/Al₂O₃. De acordo com CAI e colaboradores (2008), uma menor interação metal-suporte não favorece a conversão do etanol. Segundo os autores, que analisaram catalisadores Ir/CeO₂ para as reações de reforma do etanol, inicialmente, o oxigênio da estrutura do CeO₂ participa na ativação do etanol. Para os autores, a reação do etanol ocorre principalmente na interface CeO₂-Ir, onde, principalmente o Ir é responsável pela quebra da ligação C-C e o CeO₂ ativa a H₂O, e produz oxigênio ativo para oxidar as espécies de carbono. Deste modo, uma forte interação Ir-CeO₂ favorece estas etapas de reação cooperativas e acelera a conversão do etanol. Porém, como dito anteriormente, para um maior

entendimento destes resultados, análises das amostras após os testes reacionais devem ser realizadas.

A Figura 5.45 apresenta as conversões de etanol e seletividades para formação dos diferentes produtos para a reforma autotérmica do etanol, para os catalisadores 5NiCA, 10NiCA e NiCA em função do tempo de reação para W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL.

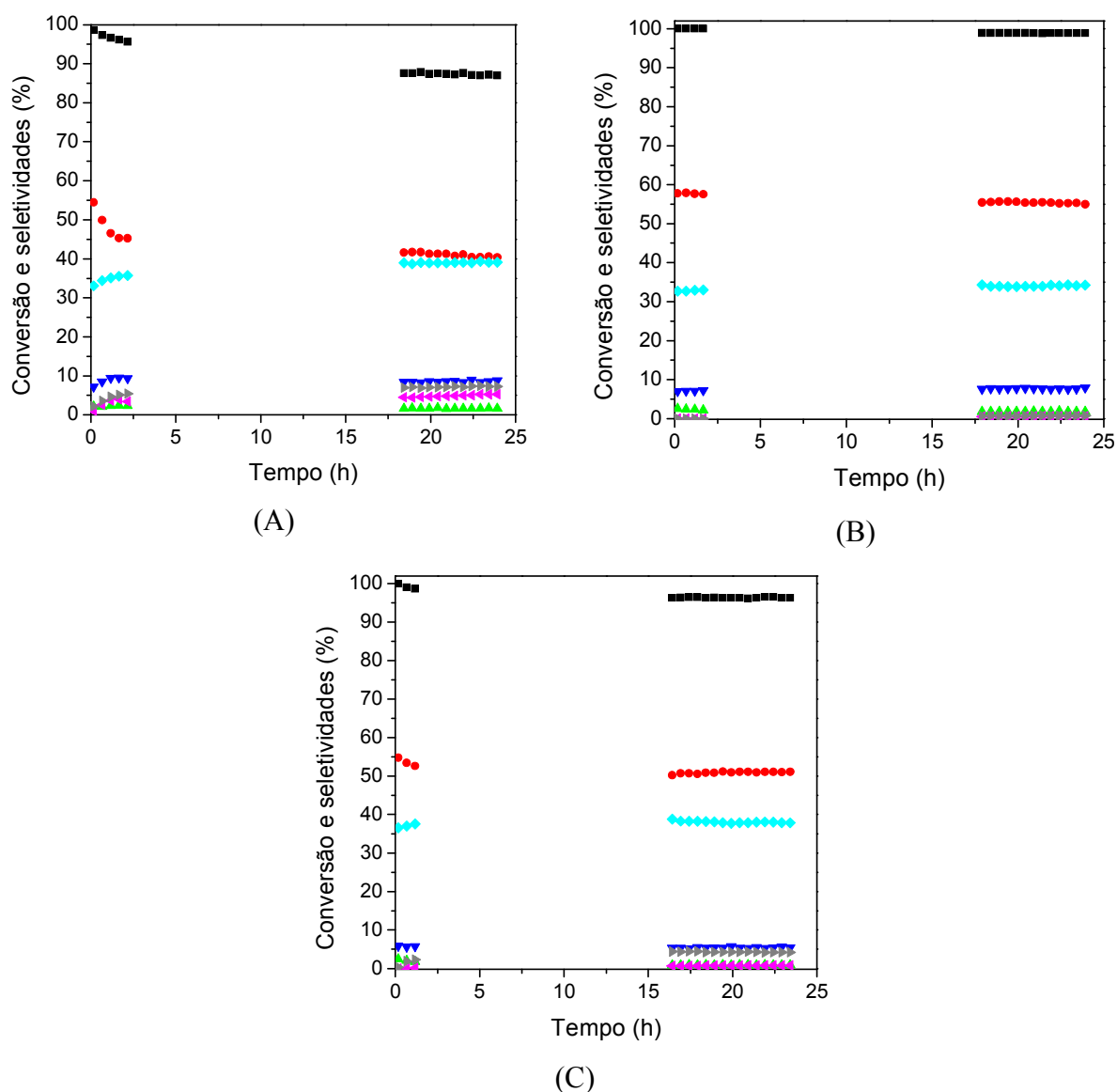


Figura 5.45 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para os catalisadores (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL. Onde: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ▲ C₂H₄, ► C₂H₄O.

Nota-se que entre as amostras analisadas, a amostra 10NiCA apresentou uma maior formação de hidrogênio durante todo o tempo de reação. Os catalisadores 5NiCA e NiCA apresentaram uma pequena formação de acetaldeído, e a amostra 5NiCA além de formar acetaldeído, também formou etileno. A formação de etileno observada para a amostra 5NiCA pode estar relacionada à reação de desidratação do etanol devido à presença de alumina na superfície catalítica. Para as amostras 5NiCA e NiCA, nota-se que a formação de acetaldeído aumenta à medida que a formação de hidrogênio diminui. Como dito anteriormente, este comportamento está associado à desativação do catalisador. Quando o catalisador perde sua fase ativa, neste caso níquel metálico, seja pela oxidação do níquel ou pelo recobrimento pela formação de carbono, a reação de desidrogenação do etanol com formação de acetaldeído é favorecida (SILVA e colaboradores, 2010).

Apesar da elevada porcentagem de hidrogênio observada para o catalisador NiCA, nota-se que esta formação é menor que 50% no final de 24 horas de reação, enquanto que para a amostra 10NiCA, a porcentagem de hidrogênio é maior que 55% no final da reação. Estes resultados mostram que apesar do menor teor de níquel, as características da amostra 10NiCA, como menor tamanho de partícula, que contribui para uma maior interação metal-suporte, faz com que ela tenha uma maior atividade, estabilidade e seletividade para formação de hidrogênio durante a reforma autotérmica do etanol.

De modo geral, nota-se que a amostra 10NiCA apresentou maior conversão do etanol, maior estabilidade para esta condição reacional com maior seletividade para formação de hidrogênio. Este resultado pode estar relacionado ao fato que, o teor de 10% de níquel fez com que a amostra apresentasse um maior equilíbrio entre a fase ativa e a capacidade redox que o suporte CeO_2 fornece ao catalisador, contribuindo para um melhor desempenho do catalisador durante a reforma autotérmica do etanol.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Após a realização do trabalho aqui apresentado, foi possível concluir que:

- Ao analisar as amostras com 15% Ni em diferentes suportes, observou-se que as amostras que contêm alumina apresentaram maiores áreas BET, que proporcionaram menor tamanho de partículas de NiO e maior dispersão aparente do níquel metálico. Através das técnicas de TPR e DRS, observou-se diferentes interações entre os diferentes suportes e o níquel. A partir da técnica de TPD-CO, notou-se também, uma maior capacidade redox para as amostras que contêm cério.
- Os resultados de TPD-etanol permitiram verificar que os suportes apresentaram uma maior quantidade de etanol dessorvido que os seus respectivos catalisadores, indicando que os catalisadores são mais ativos. A formação de hidrogênio foi mais intensa para os catalisadores do que para os suportes, com exceção do suporte CeZrO₂, o que sugere que a presença de metal promove a reação de decomposição do etanol.
- Os resultados de redução observadas através do XANES indicam a seguinte ordem de grau de redução NiCZ > NiCA > NiCZA > NiAl. Estes resultados estão coerentes com os dados de TPR e DRS, onde foram observadas diferentes interações entre os suportes e o níquel.
- Para a reforma autotérmica do metano, as amostras suportadas em alumina mostraram similaridade nos resultados da conversão de metano, que podem estar relacionadas com os valores semelhantes de dispersão do níquel.
- O modelo matemático proposto para a reação de reforma autotérmica do metano se ajustou bem aos dados experimentais de AYABE e colaboradores (2003), apresentando uma boa concordância da conversão de metano em toda a faixa estudada. Os dados simulados mostraram que as melhores condições reacionais visando à máxima produção de hidrogênio são a temperaturas próximas a 723 K. Ao comparar este modelo com os dados experimentais deste trabalho, o modelo não representou significativamente o teste catalítico.

- Os testes de reforma do etanol em função da temperatura de reação (“light-off”) indicaram que para a reação de reforma a vapor do etanol, as amostras que contêm alumina apresentaram seletividade para formação de etileno em competição à seletividade para hidrogênio. Ao comparar as conversões de etanol para as reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do etanol, nota-se que quando se adiciona oxigênio na alimentação dos reagentes, a conversão de etanol é maior em toda a faixa de temperatura estudada.
- Os resultados da reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores com diferentes suportes indicaram que a propriedade catalítica que mais influenciou nos resultados de atividade, foi o menor tamanho de partícula de níquel e que, a capacidade redox que os suportes CeO_2 e CeZrO_2 fornecem ao catalisador, não foi suficiente para manter a superfície catalítica livre de carbono. Ao analisar a reforma autotérmica do etanol, nota-se que a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes, resulta em uma maior conversão do etanol, menor formação de carbono e maior seletividade para formação de hidrogênio.
- A adição sucessiva de cério ao catalisador NiAl (CeNiAl) não resultou em uma maior atividade, seletividade e estabilidade para a reação de reforma autotérmica do etanol.
- Entre as amostras com diferentes teores de níquel, nota-se que a amostra 10NiCA apresentou maior conversão do etanol, maior estabilidade para esta condição reacional com maior seletividade para formação de hidrogênio. Este resultado pode estar relacionado ao fato que, o teor de 10% de níquel contribui para um maior equilíbrio entre a fase ativa e a capacidade redox que o suporte CeO_2 fornece ao catalisador, o que resulta em um melhor desempenho do catalisador durante a reforma autotérmica do etanol.

Referências Bibliográficas

AASBERG-PETERSEN, K.; HANSEN, J. H. B.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P. S.; NIELSEN, C. S.; MADSEN, S. E. L. W.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. Applied Catalysis A: General, v. 221, p. 379-387, 2001.

AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. Fuel Processing Technology, v. 83, p. 253-261, 2003.

ABOUDHEIR, A., AKANDE, A., IDEM, R., DALAI, A. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 752 – 761, 2006.

AKANDE, A.J., IDEM, R.O., DALAI, A.K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. Applied Catalysis A: General, v. 287, p. 159–175, 2005.

AKANDE, A., ABOUDHEIR, A., IDEM, R., DALAI, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 1707 – 1715, 2006.

ALBERTON, A.L., SOUZA, M.M.V.M., SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. Catalysis Today, v. 123, p. 257–264, 2007.

ARMOR, J. N. The multiple roles catalysis in the production of H₂. Applied Catalysis A: General, v.176, p.159-176, 1999.

ARTEAGA, L.E., PERALTA, L.M., KAFAROV, V., CASAS, Y., GONZALES, E. Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system. Chemical Engineering Journal, v.136, p.256–266, 2008.

AUPRÊTRE, F., DESCORME, C., DUPREZ D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. Catalysis Communications, v.3, p.263–267, 2002.

ÁVILA NETO, C.N. Análise Termodinâmica das Reformas do Metano (Oxidativa e Autotérmica), do Etanol e da Nafta. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2009.

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

BARRIO, V.L., SCHAUB, G., ROHDE, M., RABE, S., VOGEL, F., CAMBRA, J.F., ARIAS, P.L., GUEMEZ, M.B. Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for spot minimization. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p.1421-1428, 2007.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, v. 212, p. 17-60, 2001.

BENGAARD, H. S.; NORSKOV, J. K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. Journal of Catalysis, v. 209, p. 365-384, 2002.

BI, J.-L., HONG, Y.-Y., LEE, C.-C., YEH, C.-T., WANG, C.-B. Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. Catalysis Today, v.129, p.322–329, 2007.

BISWAS, P., KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.969 – 980, 2007.

BISWAS, P., KUNZRU, D. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. Chemical Engineering Journal, v.136, p.41–49, 2008.

BOZO, C., GUILHAUME, N., GARBOWSKI, E., PRIMET, M. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. Catalysis Today, v.59, p.33-45, 2000.

CAI, W., WANG, F., ZHAN, E., VAN VEEN, A.C., MIRODATOS, C., SHEN, W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. Journal of Catalysis, v.257, p.96–107, 2008.

CASANOVAS, A., SAINT-GERONS, M., GRIFFON, F., LLORCA, J. Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. International Journal of Hydrogen Energy, v.33, p.1827 – 1833, 2008.

CHEN, D., CHRISTENSEN, K.O., OCHOA-FERNÁNDEZ, E., YU, Z., TØTDAL, B., LATORRE, N., MONZÓN, A., HOLMEN, A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. Journal of Catalysis, v.229, p. 82–96, 2005.

CORBO, P., MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.55 – 66, 2007.

CRACIUN, R., DANIELL, W., KNOZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. Applied Catalysis A: General, v.230, p.153-168, 2002.

DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. Applied Catalysis A: General, v. 234, p. 271-282, 2002.

DIAS, J.A.C., ASSAF, J.M. Influence of calcium content in Ni/CaO/Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. Catalysis Today, v.85, p.59–68, 2003.

DIAS, J.A.C., ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources, v.130, p.106-110, 2004.

DIAS, J.A.C. Reforma Autotérmica do Metano: Estudo do Processo e de Catalisadores. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al₂O₃ promoted with Pd. The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition. Applied Catalysis A: General, v. 334, p. 243-250, 2008.

DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. Journal of Power Sources, v.61, p. 113-124, 1996.

DONG, W.S., ROH, H.S., JUN, K.W., PARK, S.E., OH, Y.S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. Applied Catalysis A: General, v.226, p.63-72, 2002.

ESCRITORI, J.C., DANTAS, S.C., SOARES, R.R., HORI, C.E. Methane autothermal reforming on nickel–ceria–zirconia based catalysts. Catalysis Communications, v.10, p.1090–1094, 2009.

FATSIKOSTAS, A.N., VERYKIOS, X.E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. Journal of Catalysis, v.225, p.439–452, 2004.

FEIO L.S.F., HORI, C.E., MATTOS, L.V., ZANCHET, D., NORONHA, F.B., BUENO, J.M.C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, v.348, p.183–192, 2008.

FIERRO, V., AKDIM, O., PROVENDIER, H., MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. Journal of Power Sources, v.145, p.659–666, 2005.

FOGLER, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, Third Edition, 1999.

FRENI, S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. Journal of Power Sources, v.87, p.28-38, 2000.

GALETTI, A.E., GOMEZ, M.F., ARRÚA L.A., ABELLO, M.C. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts - Influence of Ce addition on carbon deposition. Applied Catalysis A: General v.348, p.94–102, 2008.

HAGH, B.F. Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v.28, p.1369-1377, 2003.

HALABI, M.H., CROON, M.H.J.M., VAN DER SCHAAF, J., COBDEN, P.D., SCHOUTEN, J.C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. Chem. Eng. Journal, v.137, p.568-578, 2008.

HERNÁNDEZ, I.P., GOCHI-PONCE, Y., LARIOS, J.L.C., FERNÁNDEZ, A.M. Steam reforming of ethanol over nickel-tungsten catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, 2009.

HOANG, D.L., CHAN, S.H., DING, O.L. Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on gamma alumina support. Journal of Power Sources, v.159, p.1248-1257, 2006.

HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K.Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. Applied Catalysis B: Environmental, v. 16, p. 105-117, 1998.

HOU, Z., CHEN, P., FANG, H., ZHENG, X., YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p.555-561, 2006.

IGLESIA, E.; BARTON, D. G.; BISCARDI, J. A.; GINES, M. J. L.; SOLED, S. L. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. Catalysis Today, v. 38, p. 339-360, 1997.

IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. Journal of Power Sources, v. 91, n. 2, p. 150-156, 2000.

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

ISHIHARA, A., QIAN, E.W., FINAHARI, I.N., SUTRISNA, I.P., KABE, T. Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts. Fuel, v.84, p.1462-1468, 2005.

JEONG, N., LEE, J. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. Journal of Catalysis, v.260, p.217–226, 2008.

KASPAR, J., FORNASIERO, P., GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today, v. 50, p.285-298, 1999.

KUGAI, J., SUBRAMANI, V., SONG, C., ENGELHARD, M.H., CHIN, Y.-H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic

catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. Journal of Catalysis, v.238, p.430–440, 2006.

KUSAKABE, K., SOTOWA, K.I., EDA, T., IWAMOTO, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature. Fuel Processing Technology, v.86, p.319-326, 2004.

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. Applied Catalysis A: General, v. 290, p. 200-211, 2005.

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., CHAROJROCHKUL, S. Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support. Applied Catalysis A: General, v.327, p.180–188, 2007.

LEITENBURG, C., TROVARELLI, A., LLORCA, J., CAVANI, F., BINI, G. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene. Applied Catalysis A: General, v.139, p.161 – 173, 1996.

LIAO, M.S., ZHANG, Q.E. Dissociation of methane on different transition metals. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.136, p.185-194, 1998.

LIBERATORI, J.W.C., RIBEIRO, R.U., ZANCHET, D., NORONHA, F.B., BUENO, J.M.C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. Applied Catalysis A: General, v.327, p.197–204, 2007.

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

LIMA S.M., SILVA, A.M., COSTA, L.O.O, GRAHAM, U.M, JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and, oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. Journal of Catalysis, v. 268, p. 268-281, 2009-b.

LISBOA, J.S. Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores a Base de Níquel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2005.

MA, L., TRIMM, D.L., JIANG, C. The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light Hydrocarbons. Applied Catalysis A: General, v.138, p.275-283, 1996.

MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. Applied Catalysis A: General, v. 258, p. 107-114, 2004.

MATTOS, L.V, OLIVEIRA, E.R., RESENDE, P.D., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. Catalysis Today, v.77, p.245-256, 2002.

MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Partial oxidation of ethanol on supported Pt catalysts. Journal of Power Sources, v.145, p.10–15, 2005.

MEIRA, D.M. Síntese e caracterização de nanocatalisadores de platina aplicados à reação de reforma do metano. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.

MORTOLA, V.B. Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina a base de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2006.

NI, M., LEUNG, D.Y.C., LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.3238 – 3247, 2007.

NORONHA, F.B., BALDANZA, M.A.S., MONTEIRO, R.S., ARANDA, D.A.G., ORDINE, A., SCHMAL, M. The nature of metal oxide on adsorptive and catalytic properties of Pd/MeO_x/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, v.210, p.275–286, 2001.

OGDEN, J.M., Review of Small Stationery Reformers for Hydrogen production, Report to The International Energy Agency, 2001.

PARIZOTTO, N.V., LIBERATORI, J.W.C, MARQUES, C.M.P., BUENO, J.M.C. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores metálicos: Influência do tamanho de particular nas propriedades catalíticas. Anais do XX SICat – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 6p, 2006.

PARIZOTTO, N.V. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ utilizados nas reações de reforma do CH₄: influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2007.

PASSOS, F.B., OLIVEIRA, E.R., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. Catalysis Today, v. 101, p. 23-30, 2005.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. Catalysis Today, v. 93-95, p. 95-105, 2004.

PROFETI, L. P. R.; DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. Journal of Power Sources, v. 190, p. 525-533, 2009.

REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L., CAMBRA, J.F., GUEMEZ, M.B., ARIAS, P.L., La PAROLA, V., PENA, M.A., FIERRO, J.L.G. Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. *Catalysis Today*, v. 116, p. 304-312, 2006.

RIBEIRO, N. F. P.; NETO, R. C. R.; MOYA, S. F.; SOUZA, M. V. M.; SCHMAL, M. Synthesis of NiAl_2O_4 with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11725-11732, 2010.

RIBEIRO, R. U.; LIBERATORI, J. W. C.; WINNISHOFER, H.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO_2 : Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 670-678, 2009.

ROH, H.S., JUN, K.W., DONG, W.S., PARK, S.E., BACK, Y.S. Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane. *Catalysis Letters*, v.74, p.31-36, 2001.

ROH, H.S., JUN, K.W., DONG, W.S., CHANG, J.S., PARK, S.E., JOE, Y.I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, p.137-142, 2002.

ROH, H.S., JUN, K.W., PARK, S. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p.275-283, 2003.

ROH, H.S., POTDAR, H.S., JUN, K.W., KIM, J.W., OH, Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 276, p.231-239, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v.63, p. 159-164, 2000.

SAHOO, D.R., VAJPAI, S., PATEL, S., Pant, K.K. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. Chemical Engineering Journal, v.125, p.139–147, 2007.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M., FIERRO, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/MxO_y–Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p.1462 – 1471, 2007.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. Catalysis Today, v. 111, p. 103-110, 2006.

SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S.T. Evalution of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. Journal of Power Sources, v.108, p.213-225, 2002.

SILVA, A. L. M.; MATTOS, L. V.; BREEJEN, J. P.; BITTER, J. H.; JONG, K. P.; NORONHA, F. B. Oxidative steam reforming of ethanol over carbon nanofiber supported Co catalysts. Catalysis Today, 2010, In press.

SILVA, A.M., COSTA, L.O.O., BARANDAS, A.P.M.G., BORGES, L.E.P., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts. Catalysis Today, v.133–135, p.755–761, 2008.

SILVA, F.A. Estudo do efeito da dopagem da alumina com Cério em catalisadores Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ na reação de oxidação parcial do Metano. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2007.

SILVA, F. A.; MARTINEZ, D. S.; RUIZ, J. A. C.; MATTOS, L. V.; HORI, C. E.; NORONHA, F. B. The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of

Pt/CeO₂/Al₂O₃ and Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on the partial oxidation of methane. Applied Catalysis A: General, v. 335, p. 145-152, 2008-b.

SILVA, F.A., RUIZ, J.A.C., DE SOUZA, K.R., BUENO, J.M.C., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., HORI, C.E. Applied Catalysis A: General, v. 364, p. 122-129, 2009.

SILVA, P.P. Estudo de catalisadores Pt/CeZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2004.

SILVA, P.P., SILVA, F.A., PORTELA, L.S., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., HORI, C.E. Effect of Ce/Zr ratio on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts for methane partial oxidation. Catalysis Today, v.107–108, p.734–740, 2005.

SMET, C.R.H., CROON, M.H.J.M., BERGER, R.J., MARIN, G.B., SCHOUTEN, J.C. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. Chem. Eng. Science, v.56, p.4849-4861, 2001.

SONG, S., AKANDE, A.J., IDEM, R.O., MAHINPEY, N. Inter-relationship between preparation methods, nickel loading, characteristics and performance in the reforming of crude ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: A neural network approach. Engineering Applications of Artificial Intelligence, v.20, p.261–271, 2007.

SOUZA, M.M.V.M, SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General, v.281, p.19-24, 2005.

SRISIRIWAT, N.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ catalysts promoted by CeO₂, ZrO₂ and CeO₂-ZrO₂. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 2224-2234, 2009.

SUZUKI, T., MORIKAWA, A., SUDA, A., SOBUKAWA, H, SUGIURA, M., KANAZAWA, T., SUZUKI, J., TAKADA, T. Alumina-Ceria-Zirconia Composite Oxide for Three-Way Catalyst. Research Report, v.37, n.4, p.28-33, 2002.

TAKENAKA,S., OGIHARA, H., OTSUKA, K. Structural Change of Ni Species in Ni/SiO₂ Catalyst During Decomposition of Methane. Journal of Catalysis, v. 208, p. 54–63, 2002.

TANKSALE, A., BELTRAMINI, J.N., DUMESIC, J.A., LU, G.Q. Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts—A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. Journal of Catalysis, v.258, p.366–377, 2008.

TOMISHIGE, K., KANAZAWA, S., SATO, M., IKUSHIMA, K., KUNIMORI, K. Catalyst design of Pt-modified Ni/Al₂O₃ catalyst with flat temperature profile in methane reforming with CO₂ and O₂. Catalysis Letters, v. 84, p.69-74, 2002.

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. Catalysis Today, v.37, p. 233-238, 1997.

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

TROVARELLI, A., Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials, Catalysis Review, Science Engineering, v 38(4), p. 439, 1996.

VERÓNICA, M., GRACIELA, B., NORMA, A., MIGUEL, L. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor Kinetic study. Chemical Engineering Journal, v.138, p.602–607, 2008.

WANG, S., LU, G.Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental, v.19, p. 267-277, 1998.

WANG, Y.H., ZHANG, J.C. Hydrogen production on Ni-Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells. Fuel, v.84, p.1926-1932, 2005.

XU, J., FROMENT, G.F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. AIChE Journal, v.35, p.88-96, 1989.

XU, S., WANG, X. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane. Fuel, v.84, p.563-567, 2005.

YAO, M.H., BAIRD, R.J., KUNZ, F.W., HOOST, T.E. An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia. Journal of Catalysis, v.166, p.67-74, 1997.

YE, J. L.; WANG, Y. Q.; LIU, Y.; WANG, H. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6602-6611, 2008.

ZOTIN, F. M., TOURNAYAM, L., VARLOUD, J., PERRICHOM, N, V., FRET, R., Temperature-programmed reduction: limitation of the technique for determining the extent of reduction of either pure ceria or ceria modified by additive. Applied Catalysis A: General, v 98, p. 99, 1993.

Apêndice 1

METODOLOGIA DOS CÁLCULOS

➤ Desidrogenação do Cicloexano

Para o cálculo da dispersão do níquel foram previamente determinadas as taxas de reação de amostras de Ni/Al₂O₃, com dispersões conhecidas, calculadas por quimissorção de hidrogênio. Assim, foi estabelecida uma relação entre dispersão e a taxa de reação:

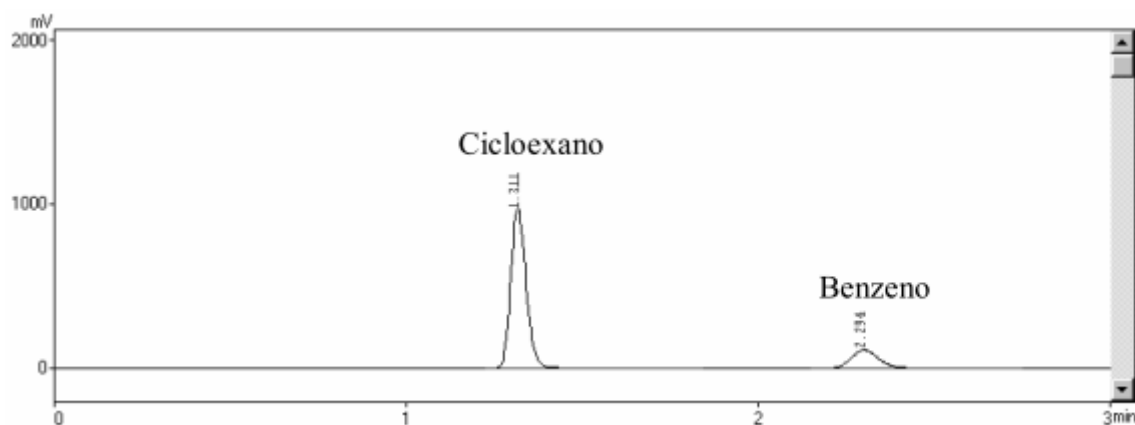
$$\text{Dispersão (\%)} = 254,06 * \text{taxa} + 2,22 \text{E-}16$$

Condições experimentais:

- Temperatura da coluna: 343K
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 493K
- Tipo de coluna: Chrompack, CP-WAX 57 CB, comprimento 25m
- Vazão do gás de arraste: 6mL/min
- Vazão de H₂ no saturador: 100 mL/min

Para o cálculo de dispersão, determina-se a taxa de formação de benzeno e relaciona esta taxa com a equação apresentada acima.

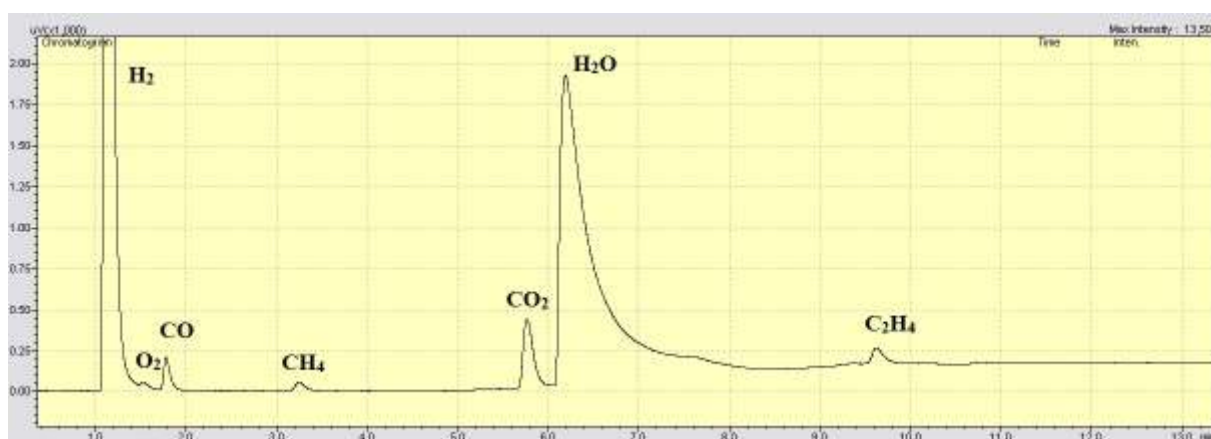
Cromatograma Típico:



➤ Condição cromatográfica da reação de reforma autotérmica do etanol

- Temperatura da coluna: 343K por 4,5 min, aquecimento até 498 K a uma taxa de 30 K/min, permanecendo nesta temperatura até completar o final da análise (30 min).
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 503K
- Tipo de coluna: Carboxen 1010 Plot
- Vazão do gás de arraste: 30mL/min e purga de 3 mL/min.

Cromatograma típico:



Apêndice 2

Espectros na região de XANES dos padrões utilizados

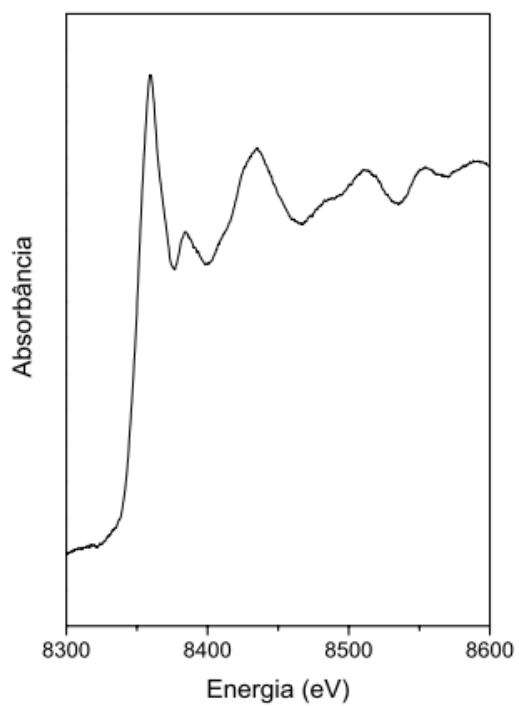


Figura A.1 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de NiO.

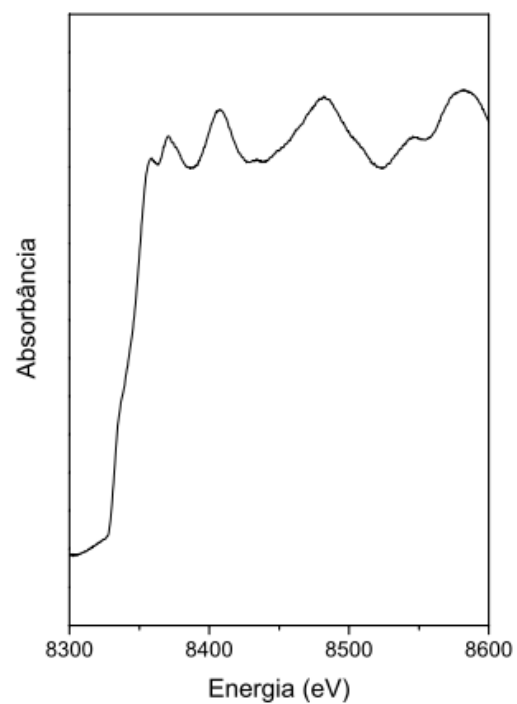


Figura A.2 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de Ni⁰.