

## EFEITO DA ADIÇÃO DE LANTÂNIO EM CATALISADORES DE Ni/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Luciene Paula Roberto Profeti

Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, s/n, 29500-000 Alegre – ES, Brasil

Filipe Habitzheuter e Elisabete Moreira Assaf\*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 11/5/11, aceito em 19/9/11; publicado na web em 6/12/11

EFFECTS OF ADDING LANTHANUM TO Ni/ZrO<sub>2</sub> CATALYSTS ON ETHANOL STEAM REFORMING. The catalytic performance of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts loaded with different lanthanum content for steam reforming of ethanol was investigated. Catalysts were characterized by BET surface area, X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy, temperature programmed reduction, and X-ray absorption fine structure techniques. Results showed that lanthanum addition led to an increase in the degree of reduction of both NiO and nickel surface species interacting with the support, due to the higher dispersion effect. The best catalytic performance at 450 °C was found for the Ni/12LZ catalyst, which exhibited an effluent gaseous mixture with the highest H<sub>2</sub> yield.

Keywords: ethanol steam reforming; hydrogen; nickel catalysts.

### INTRODUÇÃO

Há alguns anos vem ocorrendo um considerável crescimento na busca por fontes de produção de energia que utilizem combustíveis renováveis e que operem com emissão reduzida de poluentes.<sup>1</sup> Tal interesse é justificado pela crescente preocupação com a degradação ambiental e com a necessidade de substituir os combustíveis provenientes de fontes não renováveis.<sup>2</sup> Desta forma, a geração de energia elétrica utilizando células a combustível surge como uma promissora alternativa, tanto para a aplicação como fontes estacionárias (indústrias, hospitais, residências, etc.) como fontes móveis (veículos).<sup>3</sup> As células a combustível são dispositivos que transformam energia química em energia elétrica praticamente sem a emissão de poluentes a partir de um combustível, geralmente hidrogênio gasoso, o qual é oxidado no ânodo, enquanto que o oxigênio é reduzido no cátodo.<sup>4</sup> Outros combustíveis podem ser utilizados para serem oxidados na célula a combustível,<sup>5</sup> porém o hidrogênio é o único que fornece densidades de corrente de interesse prático.<sup>6</sup> Devido a sua pequena massa e sua alta entalpia de combustão, o hidrogênio fornece significativa densidade de energia por unidade de massa com uma eficiência de conversão de energia química em elétrica de aproximadamente 50%, podendo alcançar até 83%.<sup>7</sup>

Apesar dos dados termodinâmicos e de eficiência serem favoráveis, a viabilização destes dispositivos está limitada pelas condições de armazenamento e infraestrutura para distribuição e produção de hidrogênio. O armazenamento criogênico do hidrogênio líquido é um processo complexo, volumoso e de alto custo, além da perda por evaporação de 10-25% durante a recarga e, também, perda de 1-3% ao dia. O custo de liquefação é de aproximadamente 40% do valor energético deste combustível e não existe infraestrutura para a sua distribuição.<sup>8</sup>

Para contornar as limitações expostas acima, o hidrogênio pode ser produzido de maneira fácil e compacta através da transformação catalítica heterogênea (reforma) de hidrocarbonetos (metano)<sup>1</sup> ou, alternativamente, pela reforma de metanol,<sup>1,9</sup> etanol<sup>10</sup> ou glicerol.<sup>11-14</sup> A reforma do combustível primário pode ocorrer tanto no próprio

corpo da célula, desde que a mesma opere sob alta temperatura (o calor produzido na célula é aproveitado nas reações químicas), como em um reator químico separado e acoplado à célula, no caso de dispositivos que operam em baixas temperaturas.<sup>15</sup>

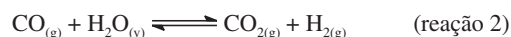
Dentre os vários combustíveis que podem ser convertidos em hidrogênio, os biocombustíveis são opções atrativas, pois são menos tóxicos que o metanol e possuem a vantagem de serem produzidos de forma renovável a partir da biomassa. Além disso, no caso especial do Brasil, deve-se salientar o imenso potencial para a produção de etanol a partir da sacarose extraída da cana-de-açúcar, bem como a infraestrutura já existente para a distribuição do combustível, em particular para o etanol.

A reação global de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol (reação 1) leva à formação de 6 mols de H<sub>2</sub> por mol de etanol:



Dependendo das condições reacionais (temperatura, pressão, tipo de catalisador e razão etanol/água outros subprodutos (CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.) podem ser formados além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.<sup>3</sup> A maioria dos produtos reacionais é considerada inerte para a célula a combustível, porém o CO, mesmo presente em níveis de ppm, pode causar o bloqueio da superfície do eletrocatalisador, acarretando na perda da atividade eletrocatalítica e diminuição do desempenho.<sup>5,6</sup>

Com a finalidade de reduzir a quantidade de CO proveniente da reação de reforma, outra etapa pode ser adicionada ao processo, onde o CO é convertido a CO<sub>2</sub> através da reação de deslocamento gás-água (reação 2). Desta forma, aproveita-se o CO produzido durante a reforma para a produção de uma quantidade adicional de H<sub>2</sub>.<sup>3,9,15</sup>



A reação 2 não é total e deixa cerca de 1% de CO na mistura efluente do reator, sendo necessário acrescentar outras etapas reacionais para a redução dos níveis de CO.<sup>9</sup> Assim, é altamente desejável encontrar materiais catalíticos que realizem eficientemente a con-

\*e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

versão do etanol com alta seletividade para a formação de H<sub>2</sub>, tendo somente CO<sub>2</sub> como produto adicional.

Em diversos estudos, vários metais catalisadores (Ni,<sup>16</sup> Co,<sup>17,18</sup> Ni-Cu,<sup>19</sup> Pt, Pd, Rh<sup>20-22</sup>) dispersos em óxidos de metais (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, MgO, etc.<sup>23</sup>) se mostraram apropriados para a reação de reforma a vapor de etanol. Dentre os metais de transição, o Ni exibiu atividade catalítica comparável aos metais nobres. Sua alta seletividade para a formação de hidrogênio combinada ao baixo custo faz do Ni uma fase ativa adequada para aplicações práticas. Contudo, catalisadores baseados em Ni sofrem desativação por formação de coque e sinterização mais facilmente que catalisadores compostos por metais nobres, diminuindo a vida útil do catalisador. É possível contornar estas limitações através da modificação do material no qual o metal se encontra suportado.

Alguns estudos mostram que os suportes desempenham um papel importante na atividade catalítica e estabilidade do catalisador,<sup>24-28</sup> principalmente quanto à dispersão do metal sobre a superfície. Além disso, as interações que ocorrem entre o suporte e o metal podem levar à formação de centros ativos e acentuar a atividade catalítica para determinadas reações.<sup>29-33</sup> Dentre os suportes investigados, encontram-se óxidos como o CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e algumas combinações destes com óxidos de terras raras, que modificam as propriedades físicas e químicas dos materiais. Um exemplo da modificação de suportes é o trabalho realizado por Souza *et al.*,<sup>34</sup> que estudaram o efeito da ZrO<sub>2</sub> em catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e concluíram que a zircônia é parcialmente reduzida, formando espécies subóxidas que interagem fortemente com a platina.

Além da zircônia formar espécies que interagem fortemente com a fase ativa do catalisador, possui alta estabilidade térmica e alta condutividade iônica devido à grande concentração de vacâncias de oxigênio.<sup>35,36</sup> Alguns estudos mostram que a ZrO<sub>2</sub> pode ativar facilmente o oxigênio gasoso produzindo espécies O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou O<sup>-</sup>, que favorecem a oxidação dos hidrocarbonetos.<sup>37-39</sup>

Adicionalmente, as propriedades da zircônia podem ser melhoradas pela dopagem com cátions como Y<sup>+3</sup>, Ce<sup>+4</sup>, La<sup>+3</sup> e alcalinos terrosos, como Mg<sup>+2</sup> e Ca<sup>+2</sup>. Dentro deste contexto, Zhenxing *et al.*<sup>40</sup> estudaram a adição de óxidos alcalinos e óxidos lantanídeos em catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reação de reforma seca de metano e notaram uma melhora no desempenho da mesma utilizando, principalmente, lantânio como promotor. Tal melhora, provavelmente, está relacionada tanto ao possível aumento na dispersão do metal no suporte, como com a interação níquel-óxido de lantânio. Em outro estudo, Sun *et al.*<sup>41</sup> compararam a atividade catalítica de Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol e observaram que o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou mais resistente à deposição de coque. Neste caso, ocorre a formação de espécies de oxicarbonato de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), as quais poderiam reagir com a superfície de carbono depositado durante a reação e, assim, prevenir a desativação do catalisador.

Assim, este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportados em diferentes matrizes de ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando teores de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aplicados à reação de reforma a vapor de etanol, com o objetivo de produzir hidrogênio em reformadores externos para alimentação do compartimento anódico de células a combustível.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação dos suportes e catalisadores

Os suportes foram preparados via precipitação simultânea a partir dos sais ZrO<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.1,5H<sub>2</sub>O (Aldrich) e La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Aldrich) mantendo-se o pH em torno de 11, controlado pela adição de NH<sub>4</sub>OH.<sup>42</sup>

Após a precipitação, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa por 12 h a 80 °C. Posteriormente foi feita a calcinação das matrizes a uma taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> até 700 °C por 2 h. Os teores molares de lantânio foram de 4, 8 e 12% e os suportes mistos foram denominados 4LZ, 8LZ e 12LZ, respectivamente.

Os catalisadores de níquel foram preparados sobre as diferentes matrizes de lantânio-zircônia. Para a deposição de níquel, foi usado sal Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Aldrich) mediante o método de impregnação em evaporador rotativo a 70 °C, seguido de secagem em estufa a 60 °C e calcinação a 700 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera oxidante (30 mL min<sup>-1</sup>).<sup>16</sup> Os catalisadores foram preparados com teores de níquel de 5% em massa. Este teor de níquel foi escolhido para evidenciar o efeito da adição de lantânio ao suporte de zircônia. Maiores concentrações de níquel poderiam levar a altas atividades catalíticas, sobrepondo a influência da modificação do suporte e dificultando a comparação entre os catalisadores. Os catalisadores foram denominados Ni/4LZ, Ni/8LZ e Ni/12LZ, de acordo com o teor de lantânio no suporte. Para comparação, foi preparado pelo mesmo método um catalisador de níquel suportado em ZrO<sub>2</sub>, denominado Ni/Z.

### Caracterização dos catalisadores

A área superficial dos catalisadores foi medida por fisissorção de N<sub>2</sub>, em um equipamento Quantachrome Nova 2.0. As amostras foram previamente degaseificadas a 300 °C por 2 h. As isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> foram obtidas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A estrutura cristalina dos catalisadores foi estudada por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Rigaku Multiflex. Para todas as medidas, o comprimento de onda foi de 1,5406 Å (radiação K $\alpha$  do Cu). As espécies presentes nos catalisadores foram identificadas por espectroscopia na região UV-Visível (UV-vis.) no intervalo de comprimentos de onda de 200-800 nm, utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 5G UV-vis NIR. Sulfato de bário foi utilizado como material de referência.

O perfil de redução dos catalisadores foi investigado por redução à temperatura programada (RTP) em uma unidade multipropósito, com um reator tubular de quartzo utilizando uma mistura de H<sub>2</sub> (1,96%)/Ar sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>. A amostra de catalisador (200 mg) foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O gás efluente do reator foi analisado por um detector de condutividade térmica (TCD) e o consumo de H<sub>2</sub> foi medido quantitativamente. A quantidade de H<sub>2</sub> consumida foi determinada comparando-se a área do pico com a área de uma amostra padrão de CuO. O perfil de redução dos catalisadores também foi investigado por espectroscopia de absorção de raios-X na região próxima à borda de absorção do níquel (XANES), H<sub>2</sub>-RTP/XANES. As análises foram realizadas na linha D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando como monocromador um cristal curvo de Si(111), o qual assume uma geometria dispersiva. O feixe foi focalizado diretamente sobre a amostra fixada em um porta-amostra de cerâmica posicionado no interior de um tubo de quartzo (reator). As extremidades do tubo de quartzo foram fechadas por flanges de alumínio com janelas de Kapton. O reator foi purgado com He (30 mL min<sup>-1</sup>) por 30 min e, posteriormente, o gás reagente H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 5% (30 mL min<sup>-1</sup>) foi introduzido no reator. O aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> foi feito por um forno contendo lâmpadas de halogênio.

### Ensaio catalítico para a reforma a vapor de etanol

As reações de reforma a vapor de etanol foram realizadas em um reator tubular de leito fixo fabricado em quartzo (10 mm de diâmetro

interno) posicionado verticalmente no interior de um forno com programação de temperatura e da taxa de aquecimento. A temperatura da reação foi monitorada por um termopar localizado próximo ao leito catalítico.

O catalisador (150 mg) foi previamente reduzido *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) à 600 °C por 1 h. Após esta etapa, a limpeza do reator foi realizada com fluxo de N<sub>2</sub>. A mistura etanol-água (razão molar de 1:3) foi bombeada para dentro do vaporizador (2,5 mL h<sup>-1</sup>), localizado logo acima do reator, e o vapor conduzido ao reator. Os testes catalíticos foram efetuados por um período de 6 h.

A composição dos produtos gasosos efluentes do reator foi analisada em linha por um cromatógrafo a gás (Varian, modelo CP3800) equipado com dois detectores de condutividade térmica, válvulas de injeção com controle pneumático, uma coluna peneira molecular 13X (análise de H<sub>2</sub>) e uma coluna Porapack-N (análise de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO). Os gases de arraste utilizados durante as análises foram N<sub>2</sub> e He.

Os produtos líquidos foram condensados e analisados após o término da reação por cromatografia gasosa (Hewlett Packard 5890) utilizando uma coluna capilar HP-FFAP (25 m e 0,2 mm de diâmetro) e um detector de ionização de chama.

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada em termos do rendimento em produtos, definida como se segue:

$$Y_i(\text{mol}) = (M_{Pi}/M_E) \quad (1)$$

onde, M<sub>Pi</sub> é o número de mols de cada produto gasoso e M<sub>E</sub> é o número de mols de etanol fornecido alimentado.

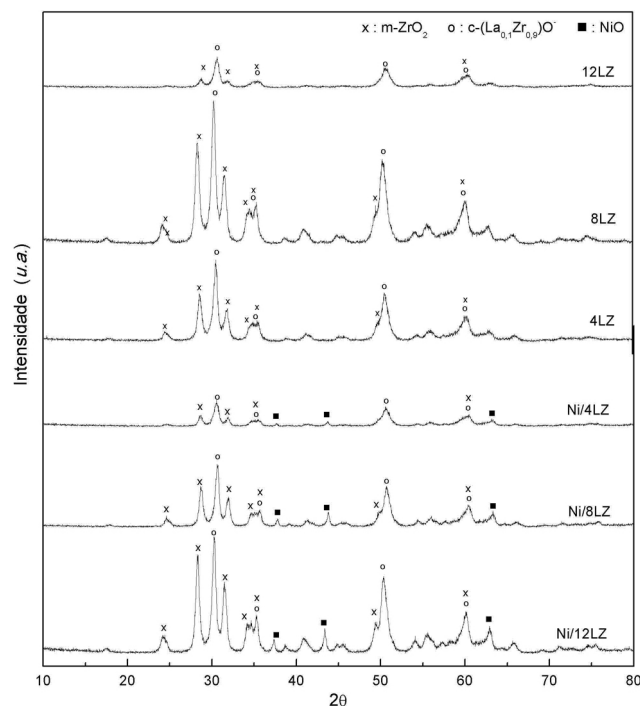
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de área superficial específica estão mostrados na Tabela 1, onde se nota um aumento de área para os catalisadores contendo lantânio em sua composição, indicando que a adição de lantânio contribuiu para o aumento da área específica do suporte. As fases cristalinas formadas após o processo de preparação foram identificadas por DRX, e os difratogramas de raios-X obtidos para os suportes de lantânio-zircônia e para os catalisadores de Ni/LZ são apresentados na Figura 1. Os picos de difração presentes na Figura 1a referem-se às fases cristalinas formadas nos suportes, sendo que os valores de 2θ obtidos nos difratogramas de raios-X são comparados com os valores teóricos encontrados no JCPDS. Comparando-se os valores teóricos de 2θ da zircônia monoclinica (JCPDS 83-0944) com os valores de 2θ obtidos experimentalmente, nota-se uma grande semelhança, principalmente em 2θ = 24,2°; 28,3° e 31,6°, comprovando a presença desta fase dos suportes. Além disso, picos com alta intensidade referentes à forma cúbica do (La<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,9</sub>)O em 2θ = 30,5°; 35,5°; 50,6° e 60,3° também foram observados e, comparando-se os valores teóricos (JCPDS 82-1011) com os valores experimentais, nota-se a formação de solução sólida entre a zircônia e o lantânio.

A formação de fases cristalinas referentes ao NiO pode ser comprovada pelos picos localizados em 2θ = 37,3°, 43,4° e 62,9°, os quais são característicos dos planos cristalinos (111), (002) e (022) do NiO, respectivamente. Não foram detectados outros picos de difração

**Tabela 1.** Área superficial e relação entre consumo de H<sub>2</sub> e porcentagem de redução no catalisador

Catalisador	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol)	% de Redução
Ni/Z	23,8		
Ni/4LZ	26,9	149,1	87,7
Ni/8LZ	24,4	160,5	94,7
Ni/12LZ	36,1	158,9	93,5

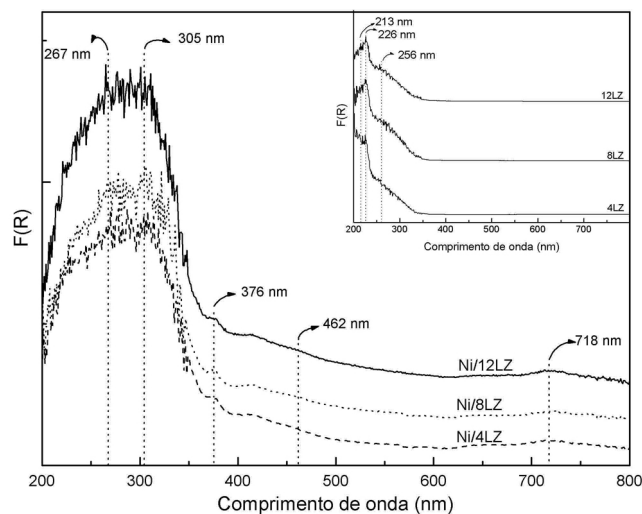


**Figura 1.** Difratogramas de raios-X dos suportes de lantânio-zircônia e dos catalisadores de Ni/LZ

referentes às outras fases cristalinas do níquel ou de fases cristalinas formadas entre níquel e os componentes do suporte, indicando que provavelmente ocorreu majoritariamente a formação de partículas de óxido de níquel dispersas sobre o suporte.

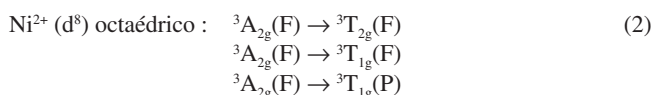
As espécies formadas após o processo de calcinação foram também identificadas por espectroscopia na região do UV-vis. A Figura 2 mostra os espectros dos suportes de ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos catalisadores de níquel, onde a função Kubelka-Munk das bandas correspondentes está em função do comprimento de onda. A Figura 2 (inserção) mostra os espectros de UV-vis obtidos para os suportes, os quais apresentam bandas de absorção localizadas em 213, 226 e 256 nm, que podem ser atribuídas à zircônia monoclinica.<sup>42</sup>

Os espectros dos catalisadores de níquel estão mostrados na Figura 2. Segundo as regras de seleção, três bandas referentes às



**Figura 2.** Espectros na região do UV-vis dos suportes de lantânio-zircônia (inserção) e dos catalisadores de Ni/LZ

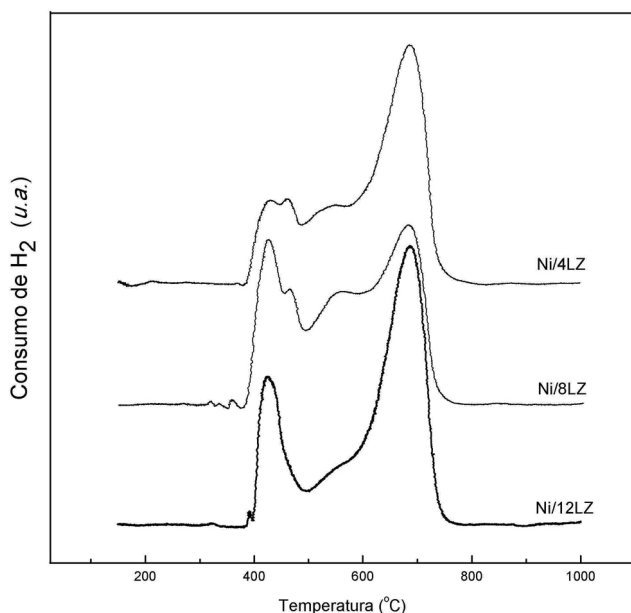
transições eletrônicas em compostos de níquel em sítios octaédricos podem ser consideradas:



Nos espectros de Uv-vis não são observadas bandas correspondentes à transição  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ , devido a mesma ocorrer em comprimentos de onda superiores. Segundo Rives *et al.*,<sup>44</sup> a banda de absorção correspondente à transição  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  é normalmente encontrada entre 710-645 nm. Contudo, nos espectros mostrados na Figura 2, esta banda de absorção ocorre em 718 nm. A banda de absorção localizada em 376 nm corresponde à transição  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , corroborando a energia observada por Rives *et al.*,<sup>44</sup> próxima a 390 nm.

As bandas de absorção observadas entre 200 e 300 nm são atribuídas aos processos de transferência de carga O $\rightarrow$ Ni e a banda localizada em 462 nm à transição *d-d* da espécie Ni<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica.<sup>44,45</sup> Estes resultados corroboram os resultados obtidos por DRX e indicam que a espécie de níquel formada durante o processo de preparação do catalisador foi predominantemente o NiO disperso sobre o suporte.

A Figura 3 mostra o perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores de níquel, o qual pode ser dividido em três regiões. De acordo com a literatura, um único pico de redução em 325 °C é observado para o NiO puro,<sup>46</sup> porém a dispersão do NiO sobre o suporte lantânio-zircônia pode resultar na formação de diferentes espécies de NiO interagidas com o suporte. Assim, o pico de redução em torno de 400 °C pode ser atribuído à redução do NiO interagido fracamente com o suporte de lantânio-zircônia.<sup>47</sup> Por outro lado, o pico de redução localizado acima de 500 °C é devido aos processos de redução de uma fase amorfa de NiO interagida mais fortemente com o suporte.<sup>47</sup> Outro fato importante a ser considerado é que a presença de lantânio aumenta tanto a dispersão do NiO como também a sua interação com o suporte, podendo dificultar a redução.<sup>48</sup>



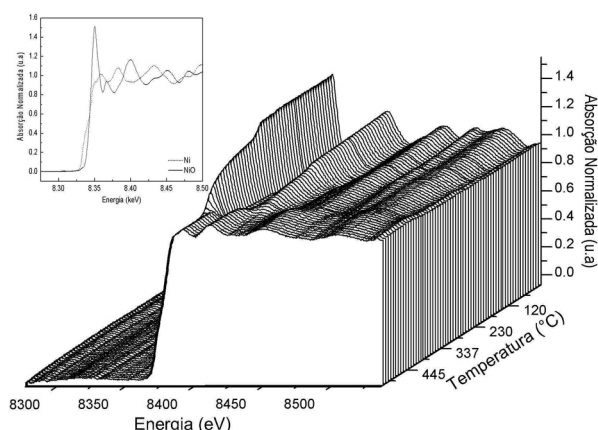
**Figura 3.** Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores de Ni/LZ

A influência da adição de lantânio nos processos de redução das espécies de níquel é evidenciada pela diferença no consumo de

H<sub>2</sub> calculado a partir das áreas dos picos de redução à temperatura programada. Estes resultados estão incluídos na Tabela 1, onde se nota um maior consumo de H<sub>2</sub> para os catalisadores contendo maiores quantidades de lantânio.

Estes resultados demonstram que a quantidade de espécies de níquel reduzido presente nos catalisadores com maiores teores de lantânio é maior comparada aos catalisadores com menor quantidade de lantânio. Este aumento no grau de redução das espécies de níquel causado pela adição de lantânio pode ser atribuído às diferenças na interação entre o metal e o suporte e à melhor dispersão do níquel, fatos que podem levar ao aumento da atividade catalítica dos catalisadores, conforme será discutido posteriormente.

As propriedades eletrônicas dos átomos de níquel durante o processo de redução foram acompanhadas por análises de RTP-XANES na borda K do Ni. Espectros de XANES representativos do conjunto de catalisadores estão apresentados na Figura 4, a qual mostra a redução do catalisador de Ni/12LZ. Para comparação, a Figura 4 (inserção) mostra espectros normalizados dos materiais de referência de Ni e NiO, representando os estados de oxidação Ni<sup>0</sup> e Ni<sup>2+</sup>, respectivamente. A absorção de raios-X na borda K do Ni ocorre devido à excitação de elétrons do nível eletrônico 1s para estados eletrônicos localizados acima do nível de Fermi. Apesar da coordenação octaédrica, o perfil do espectro de XANES do NiO é caracterizado pela presença de um pequeno pré-pico, o qual é atribuído à transição 1s - 3d, que é permitida quando uma estrutura octaédrica regular está distorcida e perde seu centro de simetria.<sup>49</sup>



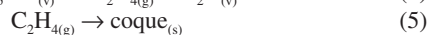
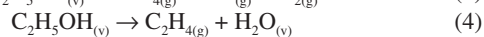
**Figura 4.** Espectros de RTP-XANES na borda K do níquel do catalisador Ni/12LZ e espectros de XANES dos compostos de referência (inserção)

Nos espectros da Figura 4 observam-se, inicialmente, em temperatura ambiente, espectros semelhantes ao espectro do padrão de NiO e, conforme a temperatura aumenta sob atmosfera redutora, ocorre um decréscimo na intensidade da linha branca e uma mudança na energia da borda de absorção, significando que o Ni<sup>2+</sup> é diretamente convertido em Ni<sup>0</sup> a partir de aproximadamente 350 °C, corroborando os resultados obtidos por RTP. O mesmo perfil foi observado para os outros catalisadores.

### Reação de reforma a vapor de etanol

Os experimentos de reforma a vapor de etanol foram realizados a 450 °C com a razão molar de alimentação e fluxo constantes conforme descritos na Parte Experimental. Estas condições reacionais menos drásticas foram escolhidas para permitir melhor avaliação dos diferentes catalisadores. A análise em linha do gás efluente permitiu acompanhar a evolução dos produtos com o tempo de reação e, para todos os catalisadores, os principais produtos gasosos obtidos foram

H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. De acordo com Haryanto *et al.*,<sup>24</sup> estes produtos são provenientes das reações 1, 2, 3 e 4, que podem ocorrer simultaneamente no reator.



Menores quantidades de subprodutos líquidos (~1%), tais como acetaldeído e acetato de etila, foram observadas, principalmente no catalisador sem a adição de lantânio. A Figura 5 mostra a distribuição em produtos gasosos em função do tempo obtida para os catalisadores Ni/Z e Ni/8LZ, a qual permanece aproximadamente constante ao longo do tempo. Como pode ser observado, uma significativa influência da adição de lantânio ocorreu na composição dos produtos gasosos da reforma a vapor de etanol. O catalisador Ni/Z apresentou uma pequena desativação com o tempo de reação (Figura 5a), comprovada pelo decréscimo da produção de H<sub>2</sub> e aumento da formação de eteno. Este comportamento não foi observado para os catalisadores promovidos com lantânio durante 6 h de reação, especialmente para o Ni/8LZ (Figura 5b). Assim, acredita-se que o processo de desativação pode ser causado pela menor dispersão do níquel sobre a superfície da zircônia, o que leva à perda parcial da atividade catalítica.

O processo de desativação do catalisador devido à sinterização do metal ativo é causado por diversos fatores, dos quais se destacam o aumento da temperatura, o ambiente reacional (composição do gás) e a interação metal-suporte, a qual é diretamente relacionada à dispersão metálica.<sup>50</sup> Desta forma, a adição de lantânio provavelmente aumenta a dispersão do níquel, tornando os catalisadores de Ni/LZ menos susceptíveis ao início do processo de sinterização durante a reação de reforma. O aumento da dispersão do níquel proporcionado pela presença de lantânio também foi observado por Martínez *et al.*,<sup>46</sup> que estudaram a influência da concentração de lantânio em suportes compostos de lantânia e alumina, aplicados à reação de reforma seca de metano. Os autores também concluíram que a maior dispersão metálica resultou em menor formação de depósitos de carbono sobre o catalisador, evitando, assim, a desativação por formação de coque.

Outro aspecto importante a ser considerado quando ocorre perda de atividade catalítica é a formação de carbono (coque) durante a reação. Conforme mostrado na Tabela 2, o catalisador Ni/Z apresentou maior quantidade de coque formada após 6 h de reação, enquanto que os catalisadores contendo lantânio apresentaram menores quantidades de coque após o mesmo período de reação. Além disso, conforme se aumenta a quantidade de lantânio adicionada ao suporte de zircônia, observam-se menores quantidades de coque. Estes resultados demonstram que a presença de lantânio contribui efetivamente para a prevenção da formação de espécies carbonáceas no leito catalítico.

Em princípio, dependendo das condições reacionais e da natureza do catalisador, diferentes tipos de carbono podem ser formados durante a reação.<sup>51</sup> Uma das espécies de coque se forma devido à condensação de carbono amorfo sobre o Ni, o que leva à formação de uma camada em torno da partícula metálica causando o encapsulamento do catalisador e posterior bloqueio dos sítios ativos. Segundo

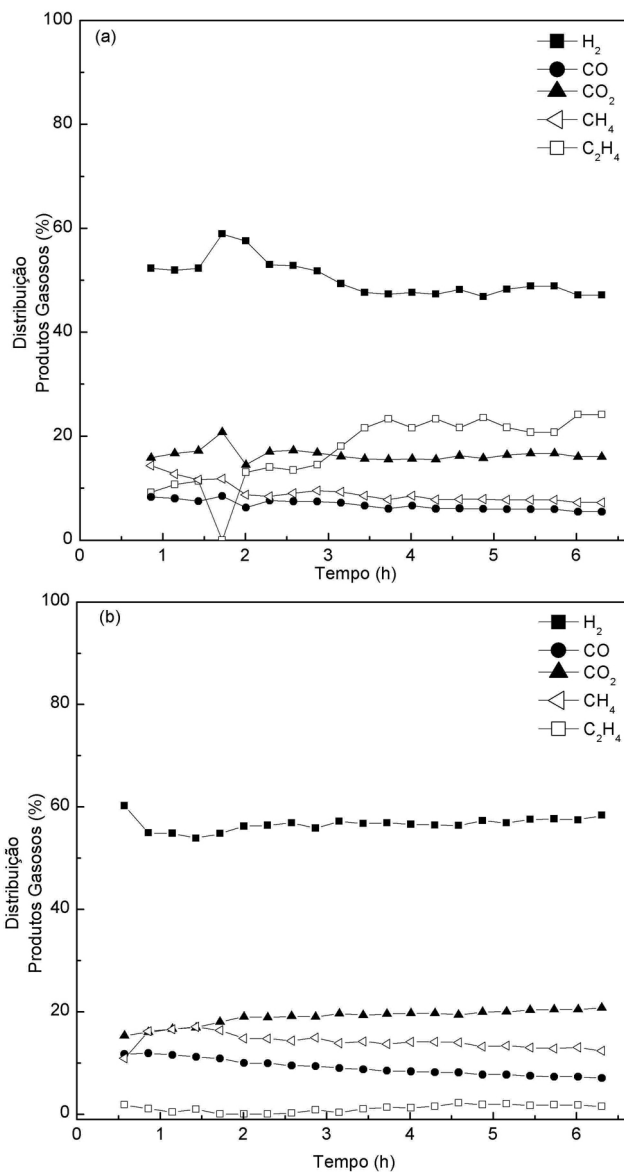


Figura 5. Distribuição de produtos gasosos da reação de reforma a vapor de etanol a 450 °C utilizando os catalisadores (a) Ni/Z e (b) Ni/8LZ

Martínez *et al.*,<sup>46</sup> o tipo de carbono formado sobre superfícies de catalisadores contendo lantânio em sua composição difere da espécie descrita acima. Neste caso, a adição de lantânio diminui a tendência ao encapsulamento e favorece a formação de filamentos de carbono, os quais não desativam o catalisador através do bloqueio do sítio ativo, mas sim devido ao aumento da pressão interna no reator, impedindo o fluxo de reagentes.<sup>46</sup> Outra característica do lantânio, que contribui para minimizar a produção de coque durante a reação, consiste na tendência de espécies de óxidos de lantânio em reagir com o CO<sub>2</sub> presente no meio reacional, formando espécies como o La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Tabela 2. Rendimento médio em produtos (Y) da reforma a vapor de etanol

Catalisador	Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>	Conversão (%) 450 °C	Coque*
Ni/Z	1,34	0,13	0,29	0,17	0,32	75	1,154
Ni/4LZ	1,32	0,21	0,35	0,27	0,17	95	0,872
Ni/8LZ	1,49	0,23	0,44	0,36	0,03	99	0,851
Ni/12LZ	2,23	0,29	0,65	0,47	0,13	97	0,772

\* mmol h<sup>-1</sup>

Essas espécies oxicarbonatos de lantânio reagem com o carbono depositado na superfície do catalisador para formar CO, regenerando o óxido de lantânio.<sup>52</sup> Isto explicaria a maior resistência à deposição de carbono em catalisadores contendo lantânio em sua composição.

Ainda comparando a distribuição dos produtos gasosos obtida para o catalisador Ni/Z com os catalisadores contendo lantânio (Figura 5), nota-se que juntamente com a diminuição da produção de H<sub>2</sub> ocorre o aumento da formação de eteno para o catalisador Ni/Z, enquanto que o mesmo não ocorre para o catalisador Ni/8LZ. A formação de eteno resulta da reação de desidratação do etanol (reação 4) sobre sítios ácidos presentes no suporte,<sup>53</sup> acarretando na diminuição do rendimento em H<sub>2</sub> e na formação de coque segundo a reação 5. Os resultados obtidos mostram que a produção de eteno foi minimizada sobre os catalisadores suportados em lantânio-zircônia, uma vez que a quantidade detectada de eteno durante a análise dos gases efluentes foi menor quando comparada ao catalisador Ni/Z. A contribuição do lantânio na supressão da reação de desidratação do etanol pode ser associada tanto ao caráter básico conferido ao suporte como ao aumento na dispersão do níquel sobre o suporte, conforme também comprovado por Liberatori *et al.*<sup>48</sup>

A Tabela 2 mostra a média do rendimento em produtos gasosos para todos os catalisadores e, como pode ser observado, os catalisadores com adição de lantânio mostraram maior produção de H<sub>2</sub> quando comparados ao catalisador Ni/Z, principalmente considerando-se o catalisador Ni/12LZ. É importante ressaltar que a maior atividade catalítica apresentada pelos catalisadores contendo maiores teores de lantânio também pode ser atribuída ao maior grau de redução das espécies de níquel dispersas sobre o suporte, conforme comprovado pelo consumo de H<sub>2</sub> durante a redução à temperatura programada.

Evidentemente, a atividade catalítica dos materiais em termos do rendimento médio em produtos gasosos mostrados na Tabela 2 é inferior se comparada aos valores obtidos previamente com outros materiais catalisadores que contêm maiores quantidades de níquel,<sup>54</sup> porém quando se compara com materiais contendo a mesma carga de níquel, observam-se valores semelhantes.<sup>16</sup> Foi também observado que a adição de lantânio contribuiu para o aumento da conversão do etanol na condição reacional empregada.

Em suma, os resultados apresentados demonstraram que os catalisadores de Ni/Z promovidos com lantânio são materiais promissores para a produção de H<sub>2</sub> por reforma a vapor de etanol. Além disso, foi observado um importante efeito da composição do suporte sobre a distribuição dos produtos formados durante a reação de reforma a vapor de etanol, o que pode ser atribuído à maior dispersão e redução das partículas de níquel sobre os suportes contendo lantânio.

## CONCLUSÃO

Neste estudo, foi investigada a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores de níquel suportados em ZrO<sub>2</sub> com adição de diferentes quantidades de lantânio. Os resultados de DRX mostraram que ocorreu a formação de solução sólida entre a zircônia e o lantânio e a formação de fase cristalina referente ao NiO. Nenhuma fase cristalina formada entre o níquel e os componentes do suporte foi observada, indicando que provavelmente ocorreu a formação de partículas de óxido de níquel dispersas sobre o suporte. A influência do lantânio nas propriedades dos catalisadores de Ni/ZrO<sub>2</sub> foi evidenciada por medidas de redução à temperatura programada.

A adição de lantânio ao catalisador Ni/ZrO<sub>2</sub> proporcionou a obtenção de catalisadores com melhores propriedades, quanto à capacidade de conversão e estabilidade catalítica na reação de reforma a vapor de etanol. Esses fatores são atribuídos à melhor dispersão metálica do Ni e à prevenção da deposição de coque, promovidos pelo lantânio.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos experimentos de XANES (Linha D06-DXAS) e DEQ/UFScar pelas análises de DRX.

## REFERÊNCIAS

- Naidja, A.; Krishna, C. R.; Butcher, T.; Mahajan, D.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2003**, *29*, 155.
- Bonifácio, R. N.; Linard, M.; Cuenca, R.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 96.
- Farrauto, R.; Hwang, S.; Shore, L.; Ruettinger, W.; Lampert, J.; Giroux, T.; Liu, Y.; Ilinich, O.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 1.
- Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 538.
- Lamy, C.; Lima, A.; LeRhun, V.; Delime, F.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M.; *J. Power Sources* **2002**, *105*, 283.
- Scott, K.; Taama, W. M.; Argyropoulos, P.; *J. Power Sources* **1999**, *79*, 43.
- Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R.; *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, Ed. da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1998.
- Brown, L. F.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 381.
- Ghenciu, A. F.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 389.
- Deluga, G. A.; Salge, J. R.; Schmidt, L.D.; Verykios, X. E.; *Science* **2004**, *303*, 993.
- Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A.; *Science* **2003**, *300*, 2075.
- Dauenhauer, P. J.; Salge, J. R.; Schmidt, L. D.; *J. Catal.* **2006**, *244*, 238.
- Swami, S. M.; Abraham, M. A.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2616.
- Shabaker, J. W.; Huber, G.W.; Dumesic, J. A.; *J. Catal.* **2004**, *222*, 180.
- Wendt, H.; Linardi, M.; Aricó, E. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 470.
- Profeti, L. P. R.; Ticianelli, E. A.; Assaf, E. M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 5049.
- Tuti, S.; Pepe, F.; *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 196.
- Profeti, L. P. R.; Ticianelli, E. A.; Assaf, E. M.; *J. Power Sources* **2008**, *175*, 482.
- Vizcaíno, A. J.; Carriero, A.; Calles, J. A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1450.
- Koh, A. C. W.; Leong, W. K.; Chen, L.; Ang, T. P.; Lin, J.; Johnson, B. F. G.; Khimyak, T.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 170.
- Líguas, D. K.; Kondarides, D.; Verykios, X. E.; *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 345.
- Montini, T.; De Rogatis, L.; Gombac, V.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; *Appl. Catal. B* **2007**, *71*, 125.
- Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3238.
- Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2098.
- Vaidya, P. D.; Rodrigues, A. E.; *Chem. Eng. J.* **2006**, *117*, 39.
- Profeti, L. P. R.; Ticianelli, E. A.; Assaf, E. M.; *Appl. Catal. A* **2009**, *360*, 17.
- Kadouri, A.; Mazzocchia, C.; *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 339.
- Lif, J.; Odenbrand, I.; Skoglundh, M.; *Appl. Catal. A* **2007**, *317*, 62.
- Wang, J.; Tai, Y.; Dow, W.; Huang, T.; *Appl. Catal. A* **2001**, *218*, 69.
- Dow, W.; Wang, Y.; Huang, T.; *Appl. Catal. A* **2000**, *190*, 25.
- Huang, T.; Lee, K.; Yang, H.; Dow, W.; *Appl. Catal. A* **1998**, *174*, 199.
- Dow, W.; Wang, Y.; Huang, T.; *J. Catal.* **1996**, *160*, 155.
- Dow, W.; Huang, T.; *J. Catal.* **1996**, *160*, 171.
- Souza, M. M. V. M.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M.; *J. Catal.* **2001**, *204*, 498.
- Yamaguchi, T.; *Catal. Today* **1994**, *20*, 199.
- Mori, H.; Wen, C.; Otomo, J.; Eguchi, K.; Takahashi, H.; *Appl. Catal. A* **2003**, *245*, 79.
- Chang, J. S.; Hong, D.; Li, X.; Park, S.; *Catal. Today* **2006**, *115*, 186.
- Dow, W. P.; Huang, T.; *Appl. Catal. A* **1996**, *141*, 17.

39. Dow, W. P.; Huang, T.; *J. Catal.* **1994**, *147*, 322.
40. Zhenxing, C.; Wu, Q.; Li, J.; Zhu, Q.; *Catal. Today* **1996**, *30*, 147.
41. Sun, J.; Qiu, X. P.; Wu, F.; Zhu, W. T.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 437.
42. Ling, L.; Fuchi, W.; Ma, Z.; Xu, Q.; Fang, S.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 675.
43. Rao, G.; Sahu, H.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2001**, *113*, 651.
44. Rives, V.; Kannan, S.; *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 489.
45. Srinivas, D.; Satyanarayana, C. V. V.; Potdar, H. S.; Ratnasamy, P.; *Appl. Catal. A* **2003**, *246*, 323.
46. Martínez, R.; Romero, E.; Guimon, C.; Bilbao, R.; *Appl. Catal. A* **2004**, *274*, 139.
47. Richardson, J. T.; Twigg, M. V.; *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 57.
48. Liberatori, J. W. C.; Ribeiro, R. U.; Zanchet, D.; Noronha, F. B.; Bueno, J. M. C.; *Appl. Catal. A* **2007**, *327*, 197.
49. Souza, E. C.; Ticianelli, E. A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4917.
50. Wu, C.; Willians, P. T.; *Appl. Catal. B* **2011**, *102*, 251.
51. Guo, J.; Lou, H.; Zheng, X.; *Carbon* **2007**, *45*, 1314.
52. Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E.; *Catal. Today* **2002**, *75*, 145.
53. Bellido, J. D. A.; De Souza, J. E.; M'Peko, J-C.; Assaf, E. M.; *Appl. Catal. A* **2009**, *358*, 215.
54. Profeti, L. P. R.; Dias, J. A. C.; Assaf, J. M.; Assaf, E. M.; *J. Power Sources* **2009**, *190*, 525.