

ESTUDO DE SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL–ALUMINA–LANTÂNIA APLICADOS NA CONVERSÃO DE ETANOL EM HIDROGÊNIO

G. L. Cordeiro¹, W. K. Yoshito¹, V. Ussui¹, N. B. de Lima¹, F. B. Noronha²,
D. R. R. Lazar¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

²Instituto Nacional de Tecnologia – INT
Departamento de Catálise e Processos Químicos – DCAP
Av. Venezuela, 82 – CEP: 20081-312 – Rio de Janeiro

glcordeiro@ipen.br

RESUMO

O desenvolvimento de materiais catalíticos de baixo custo com eficiência na conversão de etanol em hidrogênio é um dos desafios para consolidação da economia do hidrogênio. Nesse sentido, estudaram-se, neste trabalho, duas rotas de síntese de obtenção de catalisadores de níquel–alumina–lantânia: coprecipitação de hidróxidos, em associação ao uso de tratamento solvotérmico, e mistura mecânica de óxidos. As concentrações mássicas de níquel e lantânia foram fixadas em 15 e 12%, respectivamente. Os pós sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção gasosa (BET) e análise térmica (TG/DTA). Verificou-se que a coprecipitação permitiu a obtenção de óxidos mistos com elevada área superficial (170–260 m²·g⁻¹), enquanto a mistura de óxidos conduziu à formação de pós constituídos por óxido de níquel em fase separada do suporte, com menor área superficial (60–180 m²·g⁻¹). De acordo com os resultados relativos à reação de reforma do etanol, o catalisador preparado por coprecipitação apresentou menor seletividade para hidrogênio, comparativamente aos materiais obtidos por coprecipitação em associação com tratamento solvotérmico e mistura de óxidos. Em contraste, uma maior resistência à formação de coque foi observada para o material preparado por coprecipitação.

Palavras-chave: níquel–alumina–lantânia, síntese de pós, coprecipitação, mistura mecânica, reforma do etanol

INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais e políticos, agravados pela queima de combustíveis fósseis, têm motivado o uso de células a combustível alimentadas por hidrogênio para geração de energia elétrica. No entanto, o desenvolvimento de uma tecnologia economicamente viável de produção de hidrogênio é um passo crucial para a transição da economia do carbono para a economia de hidrogênio, visto que o hidrogênio não se encontra livre na natureza, embora seja constituinte de inúmeros compostos químicos, dentre estes a água, alcoóis e gás natural. No contexto brasileiro, uma rota promissora envolve a conversão de etanol em hidrogênio por meio de um processo de reforma catalítica. Deve-se destacar que o Brasil possui um dos mais bem sucedidos programas de biocombustíveis, que envolve geração de bioetanol a partir da fermentação da cana-de-açúcar e que pode tornar o país um potencial produtor de hidrogênio¹.

Materiais catalíticos constituídos por agregados nanométricos de níquel metálico dispersos em suporte de alumina são normalmente utilizados na reação de reforma a vapor do etanol. O níquel é amplamente empregado como fase ativa, pois fornece sítios para adsorção e decomposição da molécula de etanol, enquanto a alumina, sobretudo a fase gama, promove maior dispersão das partículas ativas². A adição de lantânia, como promotor, tem sido considerada para neutralização da acidez superficial da alumina devido à presença de sítios ácidos que promovem a desidratação do etanol para formação de eteno (C_2H_4), sendo este um dos precursores para formação de coque na superfície do catalisador, desativando-o³.

Além da influência da acidez do suporte de alumina, deve-se considerar que a deposição de carbono durante a reação de reforma é facilitada sobre as partículas de maior tamanho, conduzindo à escolha de um método de síntese que permita a formação de partículas de tamanho nanométrico⁴. O método de síntese por coprecipitação, em meio amoniacal, tem grande potencial para aplicações comerciais devido à possibilidade de obtenção de pós com elevada área superficial e boa dispersão dos elementos constituintes, além de baixo custo e simplicidade operacional^{4,5}. A inclusão de etapas de tratamento solvotérmico, após a síntese, tem sido discutida como uma complementação ao método, uma vez que este tratamento, realizado em autoclave em temperaturas entre 100 e 250°C sob pressão autógena,

oferece vantagens como a possibilidade de formação de óxidos nessas condições, devido às mudanças na cinética de cristalização das fases⁶.

Neste contexto, este trabalho visou o estudo de síntese de pós cerâmicos à base de níquel–alumina–lantânio por coprecipitação de hidróxidos mistos, em meio amoniacal, associada ao uso de tratamento solvotérmico. Para fins de comparação, a rota de mistura de óxidos também foi avaliada. Testes de reforma foram realizados para correlacionar as propriedades dos pós obtidos com o desempenho na conversão de etanol em hidrogênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme apresentado na TAB. 1, foram preparadas quatro amostras de óxido de níquel–alumina–lantânio.

TABELA 1: Codificação das amostras sintetizadas

Codificação	Rota de Síntese
Al15Ni12La-750	Coprecipitação
Al15Ni12La-TSB-750	Coprecipitação com tratamento solvotérmico
Al15Ni12La-MO γ	Mistura de óxidos (suporte de alumina gama)
Al15Ni12La-MO α	Mistura de óxidos (suporte de alumina alfa)

A precipitação dos hidróxidos mistos à base de níquel–alumínio–lantânio foi realizada a quente (95°C) e em meio amoniacal (7,4 mol.L⁻¹) a partir da mistura de soluções clorídricas de alumínio (Synth, Brasil), de níquel (Aldrich, EUA) e de lantânio (Aldrich, EUA), de modo a obter concentrações mássicas de 15% de Ni e 12% de La₂O₃ em matriz de alumina, fixando-se [Ni²⁺]= 0,06 mol.L⁻¹ e o valor de pH= 6,0. Esta condição foi escolhida com base em trabalhos anteriores⁷, visando maximizar a precipitação de níquel, uma vez que este cátion forma complexos solúveis [Ni(NH₃)₆]²⁺ em excesso de amônia.

Após a precipitação, uma suspensão de coloração azul claro foi obtida, indicando a presença dos complexos solúveis [Ni(NH₃)₆]²⁺. Dobrando-se o volume final com água deionizada e mantendo-se a suspensão sob aquecimento ocorreu a mudança de coloração da solução de azul claro para verde, consequência da formação de complexos [Ni(H₂O)]⁶⁺ que podem ser reprecipitados⁷. O procedimento

permitiu um rendimento de precipitação de 92% para o níquel, de 90% para o lantânio e de 100% para o alumínio.

Os precipitados obtidos foram lavados com água deionizada e filtrados. A lavagem prosseguiu até que não mais fossem detectados íons cloreto na solução por meio de teste com nitrato de prata. A rota de síntese também englobou lavagem dos coprecipitados com líquidos orgânicos (etanol e butanol) buscando-se minimizar a formação de aglomerados fortes. Os produtos ainda permaneceram em repouso por 16 horas em butanol. Em seguida, o gel foi submetido à destilação azeotrópica. A ebulição do azeótropo butanol-água inicia-se a 92,25°C, permitindo remoção de grande parte da água. Por sua vez, o elevado ponto de ebulição do butanol (117,5°C) faz com que a água seja removida do coprecipitado antes que o solvente seja totalmente evaporado, contribuindo para redução da tensão superficial entre as partículas e controlando a formação de agregados⁷. Os pós resultantes foram secos em estufa a 80°C durante 24 horas, desaglomerados em almofariz de ágata, calcinados ao ar a 750°C por uma hora e submetidos à moagem em meio de etanol em moinho de alta energia por 15 horas com auxílio de esferas de zircônia (diâmetro de 3 mm), sendo, na sequência, mais uma vez secas em estufa a 80°C durante 24 horas.

A síntese por coprecipitação e tratamento solvotérmico foi conduzida semelhantemente ao procedimento anterior, excluindo-se, contudo, a etapa de destilação azeotrópica para inclusão de um tratamento solvotérmico em meio de butanol à temperatura de 150°C por um período de 15 horas sob pressão autógena de 220 psi em reator de pressão (*Parr Instrument, 4566 MiniReactor*), em recipiente de teflon, sob agitação (100 rpm). O gel, após tratamento solvotérmico, também foi submetido à secagem, calcinação e moagem.

Para preparação das amostras por mistura mecânica, os pós de NiO e $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ foram sintetizados separadamente por precipitação em meio amoniacal e calcinados a 450 e 750°C, respectivamente. O pó de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ foi obtido por calcinação empregando-se taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 750°C e de 5°C.min⁻¹ até 1200°C com patamar de uma hora. A mistura dos óxidos foi realizada em meio de etanol por 15 horas com esferas de zircônia (diâmetro de 3 mm), também fixando as concentrações mássicas de 15% de Ni e 12% de La₂O₃ em matriz de alumina.

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização e testes catalíticos dos pós cerâmicos:

- Difração de Raios X (Rigaku, Multiflex, EUA) para verificação das fases cristalinas formadas. Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2θ de 10 a 90° com passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 6 segundos. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*);

- Medidas de área de superfície específica por adsorção gasosa de nitrogênio (Quantachrome, Nova 1200, EUA), utilizando a técnica desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) com degaseificação a 200°C por 15h e análise de três pontos;

- Análise térmica para estudo de redução do NiO contido e determinação da quantidade de carbono acumulado sobre os catalisadores após reforma. A análise foi realizada em termobalança (Setaram Labsys Instrumentation, TG-DTA, EUA) no intervalo de temperaturas de 25 a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v), no caso do estudo de redução. Para determinação do teor de carbono depositado nos catalisadores usados após ensaio de reforma do etanol, a análise foi realizada ao ar no intervalo de temperaturas de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹;

- Testes catalíticos em uma unidade de bancada composta por dois saturadores, um contendo água e outro etanol, dois banhos térmicos, um reator de quartzo em forma de U, um forno, um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A, EUA), um controlador de vazão de gases (Brooks Instrument 0154, EUA) e um computador para aquisição de dados. Para os ensaios de reforma, cerca de 20 mg de pó calcinado foram dispersos em material inerte (SiC) com razão mássica SiC/pó mantida em 3:1. A redução do óxido de níquel contido foi realizada *in situ* antes da reação de reforma, sob atmosfera de hidrogênio a 750°C com patamar de uma hora. Em seguida, esperou-se o resfriamento do forno até a temperatura da reação de reforma (500°C), sob atmosfera de nitrogênio. A esta temperatura, alternou-se o gás nitrogênio para a mistura reacional, a qual foi obtida por meio da passagem de fluxos independentes de nitrogênio pelos saturadores contendo água e etanol cujas temperaturas foram mantidas com auxílio de banhos térmicos a aproximadamente 55 e 18°C, respectivamente, para se atingir uma razão molar água para etanol de

3:1. A reforma foi realizada em leito fixo e à pressão atmosférica. Os produtos de reação foram analisados com auxílio de cromatógrafo constituído por três canais com detectores de condutividade térmica e três colunas: peneira molecular (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , CO), Poraplot Q (CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O) e OV-1 (C_2H_4O , C_2H_5OH , C_3H_6O , $C_4H_8O_2$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X dos produtos calcinados são apresentados na FIG. 1.

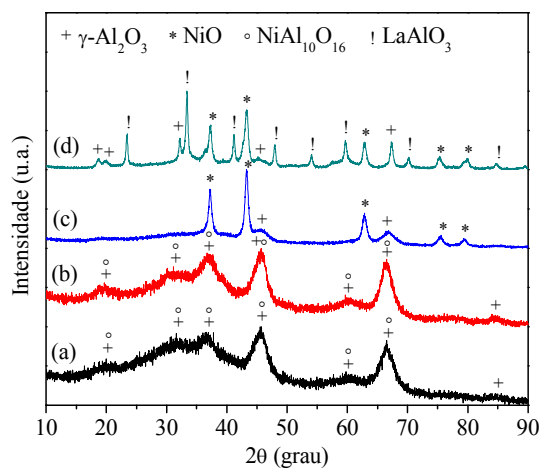


FIGURA 1: Difratogramas de raios X dos pós cerâmicos sintetizados: (a) $Al_{15}Ni_{12}La-750$, (b) $Al_{15}Ni_{12}La-TSB-750$, (c) $Al_{15}Ni_{12}La-MO\gamma$ e (d) $Al_{15}Ni_{12}La-MO\alpha$.

Em relação às amostras $Al_{15}Ni_{12}La-750$ (FIG. 1a) e $Al_{15}Ni_{12}La-TSB-750$ (FIG. 1b), verificou-se a presença das fases $\gamma-Al_2O_3$ e $NiAl_{10}O_{16}$, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 37-1292, respectivamente, e em concordância com a literatura⁸. As fases NiO e La_2O_3 não foram identificadas para pós com conteúdo mássico de 15% de Ni e 12% de La_2O_3 . Notou-se que o tratamento solvotérmico em butanol não promoveu mudanças na composição de fases cristalinas do material preparado por coprecipitação, conforme FIG. 1b⁹.

Com respeito às amostras $Al_{15}Ni_{12}La-MO\gamma$ (FIG. 1c) e $Al_{15}Ni_{12}La-MO\alpha$ (FIG. 1d), verificou-se, no primeiro caso, a presença das fases $\gamma-Al_2O_3$ e NiO, conforme comparação dos dados de difração com as fichas ICDD 10-0425 e 65-

6920, respectivamente, e, no segundo, notou-se a presença de LaAlO_3 (ICDD 85-1071) além das fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NiO . A fase La_2O_3 também não foi identificada para pós com conteúdo mássico de 12% de lantânia. Em se tratando da amostra $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-MO}\alpha$, é importante destacar a presença da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mesmo após calcinação do suporte em temperatura demasiadamente elevada (1200°C), evidenciando, portanto, que a transformação da fase γ para aluminas de fase θ e α foi inibida pela adição de lantânia¹⁰.

De acordo com os resultados das medidas de área superficial, apresentados na TAB. 2, verificou-se que as amostras preparadas por coprecipitação apresentaram maiores valores de área específica. Na comparação entre as amostras $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-750}$ e $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-TSB-750}$, observou-se que o tratamento solvotérmico contribuiu para a diminuição no valor da área superficial do óxido misto como efeito do crescimento das partículas, conforme discutido em trabalho anterior⁹. Em relação às amostras $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-MO}\gamma$ e $\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-MO}\alpha$, notou-se uma drástica redução no valor de área específica, a qual está possivelmente relacionada com a formação do aluminato de lantânio (FIG. 1)¹⁰.

TABELA 2: Valores de área de superfície específica dos pós cerâmicos obtidos pelas rotas de coprecipitação e mistura de óxidos

Amostra	$S_{B.E.T.} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
$\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-750}$	201,2
$\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-TSB-750}$	187,7
$\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-MO}\gamma$	184,6
$\text{Al}_{15}\text{Ni}_{12}\text{La-MO}\alpha$	35,4

O comportamento de redução do óxido de níquel contido nestes materiais é apresentado na FIG. 2. Em geral, observou-se que as curvas de TG (FIG. 2A) exibiram um estágio de redução. Os resultados de perda de massa até a temperatura de 800°C e o rendimento associado ao processo de redução seguem apresentados na TAB. 3. O rendimento foi calculado como a razão entre o valor da variação de massa e o valor nominal de 21,4% equivalente à massa de oxigênio liberada na redução do óxido de níquel. Em geral, os resultados são indicativos de que a redução do óxido de níquel “livre”, ou seja, a fração de NiO que não interagiu com o suporte, é incompleta em condições não isotérmicas. Deve-se destacar também que a variação de massa não atingiu um valor máximo à 800°C nas curvas

de TG de todas as amostras, indicativo da necessidade de temperaturas mais elevadas para a redução de frações de NiO que interagem com o suporte⁸. Verificou-se, com os resultados de DTA, a presença de três eventos endotérmicos de maior significância: o primeiro, em torno de 100°C, correspondendo às reações de dessorção de água fisicamente adsorvida, o segundo, ao redor de 200°C, possivelmente correspondendo à redução de aglomerados de óxido de níquel não suportado¹¹ e, o terceiro, em temperatura superior a 400°C, relativo à redução das partículas de NiO em fraca interação com o suporte⁸.

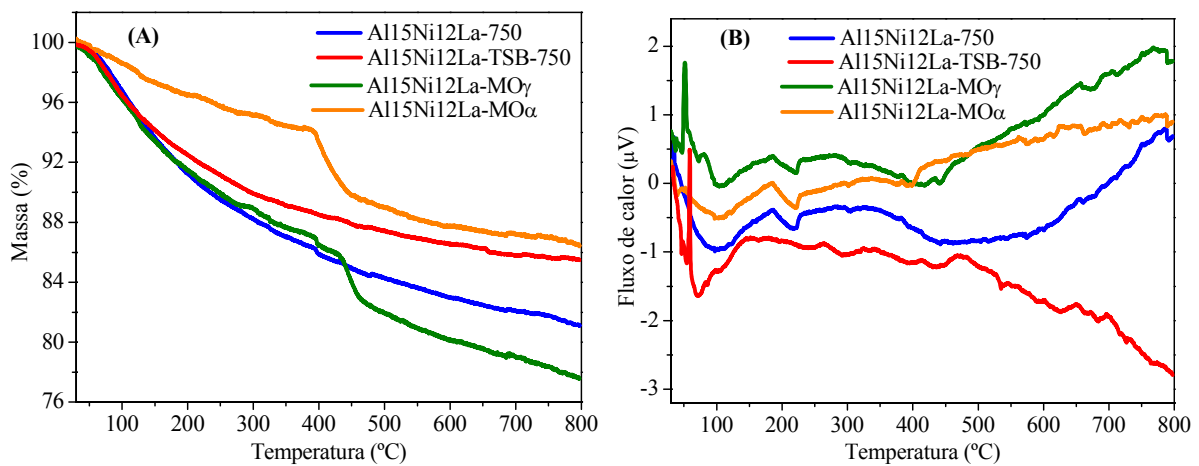


FIGURA 2: Curvas TG (A) e DTA (B) das amostras Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α obtidas com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800°C sem patamar, sob atmosfera dinâmica de 4% H₂/Ar (v/v).

TABELA 3: Resultados de variação de massa (Δm) dos pós cerâmicos e rendimento (η) de redução do óxido de níquel contido

Amostra	Δm (%)	η (%)
Al15Ni12La-750	15,7	73,4
Al15Ni12La-TSB-750	10,9	51,3
Al15Ni12La-MO γ	18,7	87,4
Al15Ni12La-MO α	12,1	56,5

Para cada amostra, fixou-se a temperatura de redução em 750°C com patamar de uma hora e realizou-se teste catalítico em reformador de etanol à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1. A distribuição de produtos da reação de reforma a vapor e a conversão de etanol (X_{etanol}) são apresentadas na FIG. 3.

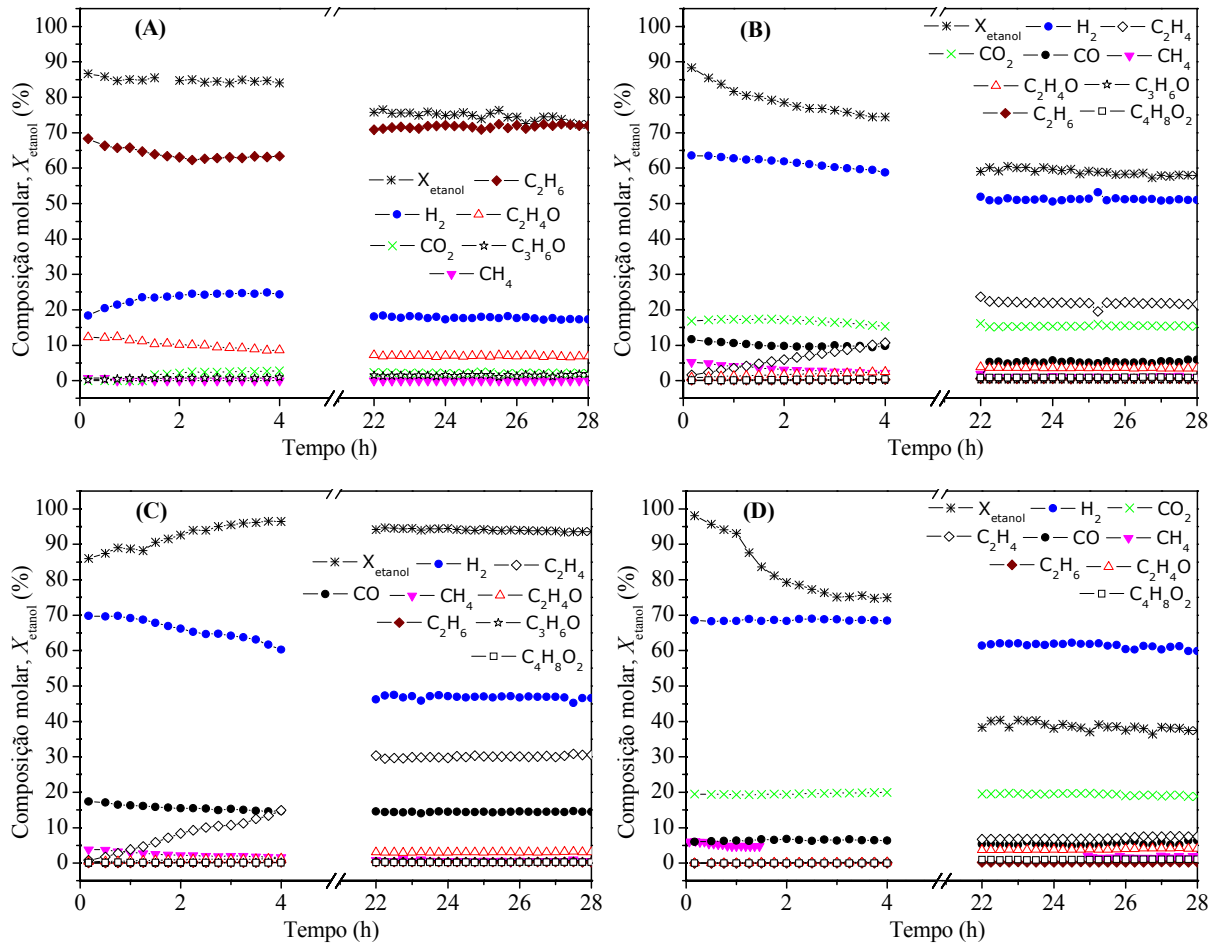


FIGURA 3: Distribuição de produtos e conversão de etanol (X_{etanol}) da reação de reforma a vapor à 500°C com razão molar água para etanol de 3:1 e pressão atmosférica, sobre os catalisadores Al15Ni12La-750 (A), Al15Ni12La-TSB-750 (B), Al15Ni12La-MO γ (C) e Al15Ni12La-MO α (D).

Foram observados valores de conversão de 70, 60, 95 e 60 mol % ao fim de 28 horas de teste sobre os catalisadores Al15Ni12La-750, Al15Ni12La-TSB-750, Al15Ni12La-MO γ e Al15Ni12La-MO α , respectivamente. Portanto, a conversão pode ser considerada incompleta visto que, no equilíbrio, esta é superior a 99,9 mol %¹². Notou-se que a conversão de etanol tende a diminuir à medida que o valor de área específica dos óxidos precursores diminui (TAB. 1). Este resultado é um indicativo de que o uso de suportes de menor área superficial provavelmente dificultou a dispersão das partículas de níquel e, conseqüentemente, favoreceu a sinterização, levando à perda de sítios disponíveis para adsorção da molécula de etanol e perda de atividade¹³.

A análise dos produtos revelou que os catalisadores preparados pela rota de coprecipitação (FIG. 3A e B) apresentaram menor seletividade para hidrogênio comparativamente aos materiais preparados por mistura de óxidos (FIG. 3C e D), indicativo de que a produção de hidrogênio é mais eficiente quando o níquel está presente em fase separada do suporte. Em contraste, verificou-se a ausência de quantidades significativas de C₂H₄, CH₄ e CO na composição do efluente relativo à reforma sobre o catalisador Al15Ni12La-750 (FIG. 1A). Esta diferença aponta maior resistência deste material frente ao acúmulo de depósitos de carbono cujas quantidades (TAB. 4) foram calculadas a partir dos resultados de TG dos materiais após reforma. Para fins de comparação, na TAB. 4 também são apresentados resultados da literatura.

TABELA 4: Comparação entre o teor de carbono acumulado sobre os catalisadores preparados neste trabalho e da literatura.

Resultados deste Trabalho		Resultados da Literatura					
Amostra	Teor de C (g/g _{cat})	Catalisador	Condições Reforma			Teor de C (g/g _{cat})	Referência
			r* (molar)	T (°C)	t (h)		
Al15Ni12La-750	0,007	20%Ni/(Al ₂ O ₃ -10%La ₂ O ₃)	2,0	600	2	0,02	14
Al15Ni12La-TSB-750	0,29	15%Ni/(12%La-Al ₂ O ₃)	3,0	600	6	0,0042	3
Al15Ni12La-MOγ	0,54	12,7%Ni/(Al ₂ O ₃ -15%La ₂ O ₃)	3,0	500	24	0,42	15
Al15Ni12La-MOα	0,71	20%Ni/(Al ₂ O ₃ -12%La ₂ O ₃)	7,5	700	4	0,056	16

* r= razão água/etanol

CONCLUSÕES

A rota de coprecipitação de hidróxidos associada ao uso de tratamento solvotérmico mostrou-se adequada para obtenção de óxidos mistos de elevada área superficial. Em contraste, o emprego do método de síntese por mistura de óxidos possibilitou a obtenção de materiais cerâmicos compósitos com menor área superficial e constituídos por óxido de níquel em fase separada do suporte. A natureza do suporte influenciou fortemente as propriedades físicas e a redução do óxido de níquel contido nas amostras. Em relação ao desempenho dos materiais

desenvolvidos, na reação de reforma a vapor do etanol, a coprecipitação conduziu à obtenção de catalisadores mais estáveis frente à deposição de carbono. No entanto, a produção de hidrogênio é mais eficiente quando o níquel está presente em fase separada do suporte, como é o caso dos catalisadores preparados por mistura de óxidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao IPEN e CNPq pelas bolsas concedidas e aos integrantes dos Laboratórios de Difração de Raios X do CCTM/IPEN, de Análises Térmicas do CCCH/IPEN e de Catálise do DCAP/INT pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

1. BICÁKOVÁ, O.; STRAKA, P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. *Int. J. Hydrogen Energ.*, v. 37, p. 11563-11578, 2012.
2. BION, N.; DUPREZ, D; EPRON, P. Design of nanocatalysts for green hydrogen production from bioethanol. *Chem. Sus. Chem.*, v. 5, p. 76-84, 2012.
3. LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Appl. Catal., A*, v. 137, p. 197-204, 2007.
4. MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem. Rev.*, v. 112, p. 4094-4123, 2012.
5. PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catal. Today*, v. 34, p. 281-305, 1997.
6. LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 167, p. 137-145, 2013.
7. YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R.; PASCHOAL, J. O. A. Synthesis and characterization of NiO-8YSZ powders by coprecipitation route. *Mater. Sci. Forum*, v. 498-499, p. 612-617, 2005.
8. ACHOURI, I. E.; ABATZOGLOU, N.; FAUTEUX-FELEBVRE, C.; BRAIDY, N. Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. *Catal. Today*, v. 207, p. 13-20, 2013.
9. CORDEIRO, G. L.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; de LIMA, N. B.; LAZAR, D. R. R. Efeito do tratamento solvotérmico nas propriedades físicas de pós à base de óxidos de níquel e alumínio sintetizados por coprecipitação. In: 58º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2014, Bento Gonçalves. *Anais do 58º CBC*. Bento Gonçalves, 2014, p. 446-457.

10. BRYLEWSKIN, T.; BUCKO, M. M. Low-temperature synthesis of lanthanum monoaluminate powders using the co-precipitation–calcination technique. **Ceram. Int.**, v. 39, p. 5667-5674, 2013.
11. JEANGROS, Q.; HANSEN, T. W.; WAGNER, J. B.; DAMSGAARD, C. D.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; HÉBERT, C. VAN HERLE, J.; HESSLER-WYSER, A. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. **J. Mater. Sci.**, v. 48, p. 2893-2907, 2013.
12. GARCÍA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis. **Int. J. Hydrogen Energ.**, v. 16, p. 307-312, 1991.
13. SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catal. Today**, v.111, p. 103-110, 2006.
14. FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **J. Catal.**, v. 225, p. 439-452, 2004.
15. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. **Catal. Today**, v. 129, p. 336-345, 2007.
16. VALLE, B.; ARAMBURU, B.; REMIRO, A.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol. **Appl. Catal., B**, v. 147, p. 401-410, 2014.

SYNTHESIS STUDY OF NICKEL–ALUMINA–LANTHANA CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL

ABSTRACT

Development of cost-effective catalytic materials for ethanol conversion into hydrogen has been considered as one of the challenges for consolidating the hydrogen economy. In this direction, two synthesis routes were studied in this work for obtaining nickel–alumina–lanthana catalysts: hydroxides coprecipitation in association with solvothermal treatment and oxides mechanical mixture. Nickel and lanthana mass contents were fixed at 15 and 12%, respectively. Synthesized powders were characterized by means of X-ray diffraction, gas adsorption (B.E.T.) and thermal analysis (TG/DTA). It was verified that coprecipitation allowed the production of high surface area mixed oxides (170–260 m²·g⁻¹), while mechanical mixture led to the formation of materials constituted by nickel oxide in separate phase from the support, with low surface area (60–180 m²·g⁻¹). According to ethanol reforming tests, the catalyst prepared by coprecipitation was less active for hydrogen generation compared to the ones obtained by coprecipitation followed by solvothermal treatment and oxides mechanical mixture. In contrast, a higher tolerance to coking was observed for the material prepared by coprecipitation.

Key-words: nickel–alumina–lanthana, powder synthesis, coprecipitation, mechanical mixture, ethanol reforming