



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1107073-0 B1



(22) Data do Depósito: 30/11/2011

(45) Data de Concessão: 17/03/2020

(54) Título: CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO REFERIDO CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS NATURAL SINTÉTICO

(51) Int.Cl.: B01J 23/83; C01B 3/32; B01J 37/02; B01J 37/08.

(52) CPC: B01J 23/83; C01B 3/326; B01J 37/0201; B01J 37/0236; B01J 37/08; (...).

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): ROBERTO CARLOS PONTES BITTENCOURT.

(57) Resumo: CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE REFERIDO CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS NATURAL SINTÉTICO. A presente invenção refere-se a um catalisador de reforma a vapor do etanol do tipo Ni-La-Ce/suporte, possuindo uma elevada resistência à desativação por formação de coque. Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação do referido catalisador, a partir da impregnação simultânea de uma solução aquosa contendo nitratos de cério, lantânio e níquel, em proporções bem definidas, sobre um suporte escolhido do grupo constituído de alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio ou mistura destes. Adicionalmente, a presente invenção descreve a um processo de produção de gás natural sintético, onde o etanol e o vapor de água são transformados em uma mistura rica em metano e hidrogênio na presença do catalisador acima referido em temperaturas entre 400°C e 600°C.

CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO REFERIDO CATALISADOR E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS NATURAL SINTÉTICO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção está relacionada aos processos de refino de petróleo, de processos catalíticos de produção de hidrogênio em grande escala e em uso de matérias primas renováveis, como o etanol.

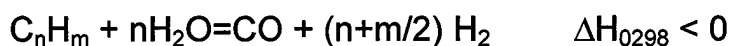
Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um catalisador de reforma a vapor para a produção de hidrogênio a partir do etanol, a um processo de preparação do referido catalisador, bem como a
10 um processo para a produção de gás natural sintético a partir do etanol.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O hidrogênio em pureza de 95% a 99,99%, ou sob a forma de gás de síntese (mistura de H_2 e CO), é produzido em grande escala para uso
15 na produção de fertilizantes, metanol e em processos metalúrgicos e de refino do petróleo. O hidrogênio também é utilizado em processos de indústrias farmacêuticas, alimentícias e químicas, bem como no crescente mercado de células a combustível.

O processo mais empregado para produção de hidrogênio em
20 escala industrial é a reforma a vapor ("steam reforming"). Trata-se de um processo que utiliza diversas etapas catalíticas com condições operacionais distintas.

Na etapa chamada de "reforma a vapor", que utiliza catalisador do tipo níquel sobre suportes refratários, tais como alumina, aluminato de
25 cálcio ou aluminato de magnésio, as principais reações que ocorrem são:



O processo de reforma a vapor utiliza como matérias-primas o gás
30 natural, o gás de refinaria, o propano, o butano, o gás liquefeito de

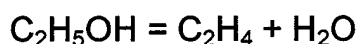
petróleo ou a nafta. Como sugerido pela estequiometria de reação acima, a produção de hidrogênio acarreta uma elevada emissão de dióxido de carbono, que é um dos principais constituintes do conhecido efeito estufa. Tipicamente, para uma unidade utilizando como matéria-prima o gás natural, teremos a emissão de 460 kmol de dióxido de carbono para cada 1000 kmol de hidrogênio produzido (que corresponde a 10 ton. de CO₂ por ton. de H₂ produzido). O uso de matérias-primas renováveis (biomassa) para a produção do hidrogênio, tal como o etanol, permitiria reduzir a emissão de CO₂ no balanço global, uma vez que estas matérias-primas fixam o CO₂ da atmosfera.

A produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol pode ser descrita teoricamente pela equação global abaixo:

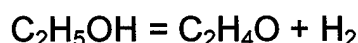


Na prática, a literatura (tal como apresentada em V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, "Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method", International Journal of Hydrogen, 31, (2006) 21 - 28) ensina que podem ocorrer diversas outras reações, dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais utilizadas, tais como:

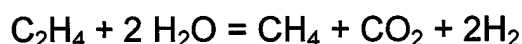
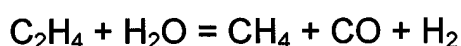
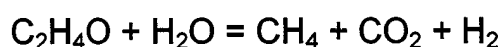
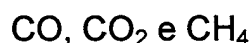
a) a formação de eteno pela reação de desidratação do etanol:



b) a formação de acetaldeído pela desidrogenação do etanol:



c) a decomposição do etanol e a reação de reforma a vapor do etanol ou de produtos intermediários produzindo:



Apesar do benefício ambiental obtido pela redução das emissões de CO_2 , a tecnologia de produção de H_2 em larga escala a partir da reforma a vapor do etanol ainda não está consolidada tecnicamente. O conhecimento existente mostra que a formação de eteno, um composto

5 que possui elevada tendência a se polimerizar, é considerada como sendo uma das principais causas da desativação dos catalisadores de reforma a vapor do etanol pelo mecanismo de deposição de coque, e é a principal dificuldade técnica a ser solucionada (V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, “Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the

10 stoichiometric method”, International Journal of Hydrogen, 31, (2006) 21-28).

A literatura ensina uma grande variedade de tipos de catalisadores que vem sendo investigada para a reforma a vapor do etanol. Estes materiais podem ser classificados em famílias: óxidos e óxidos mistos; Co-

15 suportado; Ni suportado; Cu suportado e metais nobres suportados (A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali e S. Adhikari, “Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A Review”, Energ & Fuels 19 (2005) 2098 - 2106). Tais catalisadores, no entanto, ainda apresentam problemas de desativação por formação de coque e/ou

20 elevado custo pela utilização de metais nobres em sua formulação, que inviabilizam o seu uso em larga escala.

Uma possível solução técnica para uma operação livre de coque na reforma a vapor do etanol é operar em condições termodinâmicas que não favoreçam a formação de carbono sobre o catalisador. Vasudeva e

25 colaboradores (K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar e S. C. Dhingra, “Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis”, In. J. Hydrogen Energy, vol. 21, N° 1, p.p. 13 - 18, 1996) calcularam o potencial termodinâmico de formação de carbono em diversas condições de temperatura e relação vapor/etanol (mol/mol). Dos

30 dados destes autores podemos estimar que a razão mínima vapor/etanol

(mol/mol) a 10^{-1} Mpa (1 atm) para a formação de coque ser mínima é de 10; 18; 20; 30 e 45 em temperaturas de 1200 K (927°C); 1100 K (827°C); 1000 K (727°C); 900 K (627°C) e 800 K (527°C), respectivamente. O uso de elevadas razões vapor/etanol (mol/mol) e elevadas temperaturas, onde
5 termodinamicamente a formação de coque é reduzida, no entanto, contribuem para inviabilizar economicamente o processo.

Outra solução técnica descrita na literatura para a produção de hidrogênio a partir do etanol envolve a adição de oxigênio a mistura de etanol e vapor, processo que pode ser chamado de reforma autotérmica.

10 A literatura (WO 2009/009844 A2) ensina a adição de oxigênio na alimentação de etanol e vapor de água, associada com o uso de catalisadores específicos à base de óxido de cério com promotores selecionados do grupo dos metais alcalinos e dos lantanídeos, para a produção de H_2 a partir do etanol.

15 Outro exemplo desta técnica é o documento US 7,255,848 (B2) que ensina um processo para produzir hidrogênio, utilizando catalisadores contendo Rh sobre suportes como o óxido de cério, e sendo conduzido preferencialmente em condições autotérmicas pela introdução de oxigênio no gás reacional.

20 O uso de oxigênio na alimentação, embora apresente vantagens como prover o calor de reação através de reações de combustão, e potencialmente auxilie na remoção do coque formado sobre o catalisador, não é um método prático para produção de hidrogênio em larga escala, devido ao custo associado de produção do oxigênio e/ou a purificação do
25 hidrogênio quando utilizando ar no lugar de oxigênio.

Tal método também é dificilmente aplicado em unidades industriais existentes de produção de hidrogênio pela reforma a vapor, devido aos investimentos necessários para a alteração dos equipamentos.

Uma solução técnica que vem sendo investigada é o
30 desenvolvimento de catalisadores de reforma a vapor do etanol mais

resistente a desativação por deposição de coque. Tal catalisador poderia operar satisfatoriamente mesmo em uma condição em que termodinamicamente ocorre o favorecimento a formação de coque.

A tabela 1 (A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali e S. Adhikari, "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A Review", Energ & Fuels 19 (2005) 2098 - 2106) resume alguns dos tipos de catalisadores investigados.

No entanto, tais catalisadores ainda apresentam restrições para uso industrial, tais como: não terem a resistência adequada à desativação por formação de coque ou a sinterização da fase ativa; apresentarem custo elevado por serem baseados em metais nobres ou formarem subprodutos, como o acetaldeído, acetatos, acetona e etileno que dificultam a purificação do hidrogênio (ou do gás de síntese) produzido ou então acarretam dificuldades e/ou custos adicionais devido à contaminação do condensado gerado no processo a partir da água utilizada em excesso a estequiometria de reação.

<u>TABELA 1</u>	
Exemplos de catalisadores investigados na literatura (A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali e S. Adhikari, "Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A Review", Energ & Fuels 19 (2005) 2098 - 2106).	
ÓXIDOS E ÓXIDOS MISTOS:	MgO; Al ₂ O ₃ ; V ₂ O ₅ ; ZnO; TiO ₂ , La ₂ O ₃ ; CeO ₂ ; Sm ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ; MgO-Al ₂ O ₃ ;
CO SUPORTADO:	Co/Al ₂ O ₃ ; Co/La ₂ O ₃ ; Co/SiO ₂ ; Co/MgO; Co/ZrO ₂ ; Co/ZnO; Co/TiO ₂ ; Co/V ₂ O ₅ ; Co/CeO ₂ ; Co/Sm ₂ O ₃ ; Co/CeO ₂ -ZrO ₂ ; Co/C;
NI SUPORTADO:	Ni/La ₂ O ₃ ; Ni(La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃); Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni/MgO; Ni-Cu/SiO ₂ ; Ni-Cu/Al ₂ O ₃ , Ni-Cu-K/Al ₂ O ₃ ;

CU SUPORTADO:	Sobre ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$; sobre $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$);
METAIS NOBRES SUPORTADOS:	Rh (sobre TiO_2 ; SiO_2 ; CeO_2 ; ZrO_2 ; Al_2O_3 ; MgO ; $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), Pt (sobre CeO_2); Pd (sobre CeO_2 ; Al_2O_3 e C) ligas metálicas (Rh-Au/CeO_2 ; Rh-Pt/CeO_2 , Pt-Pd/CeO_2)

Os catalisadores contendo metal nobre tendem a apresentar maior resistência à formação de coque do que os catalisadores semelhantes utilizando níquel como fase ativa (Catalytic Steam Reforming, J. R. Rostrup-Nielsen; Springer-Verlag, 1984). No entanto, apresentam elevado custo, o que tende a inviabilizar o seu uso industrial. Desta forma, mesmo sendo conhecidos a longo tempo, tais catalisadores à base de metais nobres não encontraram aplicação industrial na produção de hidrogênio em larga escala.

Industrialmente, os catalisadores utilizados para a produção de hidrogênio em unidades de grande capacidade (aqui definidas por terem capacidade de produção acima de $10.000 \text{ Nm}^3/\text{dia}$) a partir do gás natural, propano, butano, GLP, gás de refinaria ou nafta, são constituídos de níquel suportado em materiais refratários, tais como a alumina, aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio, podendo ser promovidos por outros elementos, como metais alcalinos (especialmente o potássio) e terras raras (especialmente o lantânio).

A literatura ensina que os catalisadores à base de níquel podem sofrer séria desativação por formação de coque quando utilizados para a reforma a vapor do etanol, sendo a taxa de formação do coque influenciada pelo tipo de catalisador e pelas condições operacionais. Exemplos são apresentados abaixo:

Sobyanin e colaboradores (V.V. Galvita, G. L. Semim, V. D. Belyaev, V. A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V. A. Sobyanin, "Synthesis gás production by steam reforming of ethanol", Applied Catalysis A: General

220 (2001) 123 - 127) utilizaram o catalisador comercial de reforma a vapor GIAP-16 (contendo 24% p/p - 26% p/p de NiO, 55% p/p - 59% p/p de Al_2O_3 e 14% p/p - 16% p/p de CaO) na reforma a vapor do etanol, na faixa de temperatura de 300°C a 650°C e com relações vapor/carbono de 4,0 mol/mol, tendo observado que entre 0,5 e 2 horas de operação, o reator foi obstruído por formação de coque.

Verykios e colaboradores (A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts", Journal of Catalysis 225 (2004) 439 - 452) prepararam catalisadores contendo Ni sobre os suportes La_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

O catalisador do tipo Ni/ Al_2O_3 apresentou boa atividade e seletividade para produção de hidrogênio em temperaturas acima de 550°C. Em temperaturas inferiores houve o aparecimento de eteno nos produtos e a rápida formação de coque.

Akande e colaboradores (A. J. Akande, R. O. Idem, A. K. Dalai, "Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/ Al_2O_3 catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production", Applied Catalysis A: General 287 (2005) 159 - 175) estudaram catalisadores do tipo Ni/ Al_2O_3 preparados por diversos métodos. Os experimentos mostram perda de atividade durante o tempo do experimento (< 300 minutos), o que foi associado à deposição de coque.

Qiu e colaboradores (J. Sun, X. P. Qiu, F. Wu, W. T. Zhu, "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/ Y_2O_3 , Ni/ La_2O_3 and Ni/ Al_2O_3 catalysts for fuel-cell", International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 437 - 445 e J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao, "Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application", International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1075 - 1081) utilizaram catalisadores do tipo Ni/ Y_2O_3 , Ni/ La_2O_3 e Ni/ Al_2O_3 . Os autores ensinaram que o uso de temperaturas acima de 380°C e suportes que não tenham acidez, que favorece a formação de

eteno, auxiliam a reduzir a formação de coque.

Pelos exemplos acima, podemos ver que a tendência a formação de coque sobre catalisadores do tipo níquel suportado na reforma a vapor do etanol é bem conhecida. No entanto, o níquel quando comparado com
5 metais nobres, apresenta um baixo custo, sendo altamente desejável o desenvolvimento de um catalisador baseado em níquel que tenha uma atividade estável e duradoura para a reforma a vapor do etanol.

De acordo com os tipos de catalisadores apresentados na tabela 1, a literatura ensina que o uso de outros elementos, chamados de
10 promotores, em um catalisador do tipo NiO/suporte pode aumentar a propriedades de resistência a formação de coque. Exemplos do uso de cobre, como promotor são apresentados abaixo:

- Vanderlei Sergio Bergamaschi, "Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na
15 reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio". Tese IPEN, 2005. Ensina o uso de catalisadores do tipo Cu/Ni suportados em ZrO_2/Y_2O_3 e Cu/Ni suportados em ZrO_2/Al_2O_3 . No entanto, não são apresentados testes de durabilidade do catalisador.

- Fernando Marino, Graciela Baronetti, Matalis Jobbagy e Miguel
20 Laborde, "Cu-Ni-K/y- Al_2O_3 supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction", Applied Catalysis A: General, vol. 238, Nº 8, 2003, pg. 41 - 54. Estes autores ensinam que a temperatura de calcinação pode afetar significativamente a interação do níquel com o alumínio, alterando as
25 propriedades de redução e de seletividade aos produtos. Este ensinamento reforça o conceito de que tanto a composição, quanto a forma de preparo podem influenciar significativamente as propriedades dos catalisadores.

O uso de Cu como promotor, embora acarrete custos menores que o
30 uso de metais nobres, carece de comprovação de que o material é estável

a desativação por formação de coque em testes de longa duração. Particularmente, é conhecido na literatura que a presença de Cu tende a favorecer na reforma a vapor do etanol a formação de subprodutos indesejáveis do ponto de vista de purificação do H_2 ou desativação de
 5 outros catalisadores existentes nas unidades industriais, como o acetaldeído (ex: Li-Chung Chen, Shawn D. Lin, “The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: effect of Cu/Ni ratio”, Applied Catalysis B: Environmental, 2011, in press”.

A literatura também ensina que o uso de promotores do tipo La
 10 adicionados previamente ao suporte do tipo alumina ou sílica-alumina, auxiliam na redução da taxa de desativação na reforma a vapor do etanol sobre catalisadores do tipo Ni/suporte:

Raul Carrera Cerritos, Rosalba Fuentes Ramirez, Alberto F. Aguilera Alvarador, J. Merced Martinez Rosales, Tomas Viveros Garcia e Ignacio R.
 15 Galindo Esquivel, “Steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts synthesized by sol-gel”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 2576 - 2584. Estes autores estudaram vários teores de NiO sobre suportes do tipo Al₂O₃-La₂O₃ preparados pela rota “sol-gel”. As medidas de atividade catalítica foram realizadas por 6 horas e
 20 mostraram uma desativação parcial do catalisador. Estes autores confirmam que a desativação dos catalisadores na reforma a vapor do etanol varia em função do método de preparo e da composição química do catalisador, ou seja, no caso, do teor de Ni e da relação Ni/La utilizada.

M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, “Ethanol
 25 steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading”. Estes autores estudaram o efeito do teor de La (entre 3% p/p e 15% p/p) de La₂O₃ adicionado previamente ao suporte do tipo alumina que a seguir foi impregnado com solução aquosa de nitrato de níquel de forma a se ter 16% de NiO. Estes autores observaram que a estabilidade do
 30 catalisador aumenta com o aumento do teor de La₂O₃ sobre o suporte. Os

catalisadores, no entanto, apresentaram elevada formação de eteno e deposição de coque, como avaliado pela técnica de termogravimetria (TGA).

Outros autores ensinam que a adição simultânea de Ni com La também auxilia na redução da taxa de desativação dos catalisadores do tipo Ni/suporte na reforma a vapor do etanol:

Lifeng Zhang, Wei Li, Jie Liu, Cuili Guo, Yiping Wang, Jinli Zhang, "Ethanol steam reforming reactions over Al_2O_3 - SiO_2 -supported Ni-La catalysts" Fuel, 88, N° 3, 2009, pg. 511 - 518, ensinam que a adição de um segundo metal selecionado de La, Co, Cu, Zr ou Y simultaneamente a fase de Ni pela rota de preparo de precipitação-deposição altera a atividade e seletividade da reação de reforma a vapor. Um teste de longa duração foi conduzido a 400°C , relação vapor/etanol de 4,0 mol/mol e LHSV de 8.0 ml/g.h para o catalisador do tipo Ni/La/ Al_2O_3 - SiO_2 e mostrou que durante as primeiras 44 horas a conversão do etanol foi completa sem formação de subprodutos. No entanto, após 45 horas a conversão caiu para 93% e observou-se o aparecimento de acetaldeído.

Outros exemplos podem ser citados, tendo como conclusão, de que embora o uso de La como promotor em catalisadores do tipo Ni/suporte contribua para a redução da desativação, ainda existe a necessidade de prover uma composição ou método de preparo que permita a operação por longos tempos de campanha, tornando a aplicação viável comercialmente.

A literatura também ensina que a introdução de promotores do tipo La ou Ce em suporte de catalisadores do tipo Ni/suportado auxilia na redução da taxa de desativação na reforma a vapor do etanol pela formação de coque:

Wattana Singhto, Navadol Laosiripojana, Suttichai Assabumrungrat e Sumitra Charojrochkul, "steam reforming of bio-ethanol over Ni on Ce- ZrO_2 support: Influence of redox properties on the catalyst reactivity", Songklanakarin J. Sci. Technol. Vol. 28, N° 6, pg. 1251 - 1264, 2006. Estes

autores prepararam catalisadores do tipo Ni suportado sobre ZrO_2 modificado com Ce. Os resultados obtidos mostram que na faixa de elevada temperatura (acima de $700^\circ C$) o catalisador do tipo Ni-Ce- ZrO_2 depositou menos coque do que o catalisador do tipo Ni/ Al_2O_3 .

- 5 J. L. G. Fierro e colaboradores (M. C. Sanchez-Sanchez, R. M. Navarro, J. L. G. Fierro, "Ethanol steam reforming over Ni/MxOy- Al_2O_3 (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32, N° 10 - 11, p.p.1462 - 1471, 2007). Estes autores prepararam catalisadores à base de
- 10 níquel suportado em alumina modificada previamente por vários elementos de maneira individual e observaram que os catalisadores Ni/La-alumina e Ni-Ce-alumina apresentaram uma redução na taxa de formação de carbono filamentosos, coque. Os elementos também afetaram a atividade do catalisador de modo diverso, com o La reduzindo a atividade e o Ce
- 15 aumentando.

- A patente US 2008/0261090 A1 ensina um catalisador para obter hidrogênio ou um gás rico em hidrogênio de bioetanol e/ou etanol que compreende um suporte, um agente promotor e uma fase ativa que é incorporada ao suporte, sendo o catalisador um sólido calcinado. O
- 20 suporte compreende um óxido de alta mobilidade superficial modificado pelo agente promotor. O agente promotor consiste de pelo menos um óxido de terras raras do grupo dos lantanídeos e a fase ativa um óxido de transição do grupo VIII ou IB. Em acordo com o ensinamento, o suporte pode ser óxido de zircônio, promovido por óxidos de lantânio, óxidos de
- 25 cério, ou combinação destes e a fase ativa é selecionada do grupo consistindo de Ni, Co ou combinação destes. De acordo com o ensinamento, o suporte é modificado pelo promotor e calcinado antes de ser incorporada a fase ativa. O catalisador final é calcinado a temperaturas de pelo menos $600^\circ C$. Em exemplo, o catalisador foi preparado a partir do
- 30 suporte de óxido de zircônio modificado com 10% de óxido de lantânio

obtido após calcinação a 800°C. O suporte foi então modificado por impregnação em solução aquosa de nitrato de níquel e finalmente calcinado a 750°C por 2 horas.

5 O catalisador assim preparado apresentou boa estabilidade em teste de até 500 horas com relação vapor/etanol de 13 mol/mol em temperaturas de 700°C.

A patente US 2008/0261090 A1 ensina ainda um método de produzir hidrogênio ou gás rico em hidrogênio a partir do bioetanol e/ou etanol, por colocar em contato com vapor de água a temperaturas entre 600°C e
10 800°C.

O documento ES 2259535 (B1) ensina um catalisador para obter hidrogênio ou um gás rico em hidrogênio de bioetanol e/ou etanol que compreende um suporte, um agente promotor e uma fase ativa que é incorporada ao suporte, sendo o catalisador um sólido calcinado. O
15 suporte compreende um óxido de alta mobilidade superficial modificado pelo agente promotor. O agente promotor consiste de pelo menos um óxido de terras raras do grupo dos lantanídeos e a fase ativa um óxido de transição do grupo VIII ou IB. Em acordo com o ensinamento, o suporte pode ser óxido de zircônio, promovido por óxidos de lantânio, óxidos de
20 cério, ou combinação destes e a fase ativa é selecionada do grupo consistindo de Ni, Co ou combinação destes. De acordo com o ensinamento, o suporte é modificado pelo promotor e calcinado antes de ser incorporada a fase ativa. O catalisador final é calcinado a temperaturas de pelo menos 600°C. Em exemplo, o catalisador foi preparado a partir do
25 suporte de óxido de zircônio modificado com 10% de óxido de lantânio obtido após calcinação a 800°C. O suporte foi então modificado por impregnação em solução aquosa de nitrato de níquel com nitrato de níquel e finalmente calcinado a 750°C por 2 horas. O catalisador assim preparado apresentou boa estabilidade em teste de até 500 horas com relação
30 vapor/etanol de 13 mol/mol em temperaturas de 700°C.

O documento ES 2259535 (B1) ensina ainda um método de produzir hidrogênio ou gás rico em hidrogênio a partir do bioetanol e/ou etanol, por colocar em contato com vapor de água a temperaturas entre 600°C e 800°C.

- 5 No pedido de patente PI 0703296-0, foram utilizados catalisadores a base de óxido de cério modificado ou não com 0,5% a 10% em peso de promotores alcalinos e alcalinos terrosos (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) e a base de óxidos mistos contendo cério e zircônio ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$; onde $0,1 < x < 0,9$) para a produção de hidrogênio para células
- 10 a combustível de baixa temperatura a partir da reforma a vapor e da reforma auto térmica de álcoois (C1 a C5), em particular do etanol, ou de uma mistura destes álcoois, como por exemplo bioetanol, em temperaturas entre 723 K e 823 K (450°C e 550°C).

Os catalisadores descritos nesta invenção apresentam boa atividade

15 e estabilidade, alta seletividade para hidrogênio, baixa formação de monóxido de carbono (< 150 ppm), pequenas quantidades de acetaldeído e eteno e nenhuma formação de acetona.

O documento CN 101444737 divulga um catalisador à base de níquel para a produção de hidrogênio por reforma a vapor do etanol e um

20 método de preparação.

O catalisador é feito tomando aerogel de dióxido de silício nanoporoso como um suporte de catalisador, um metal de níquel de nanofios de substâncias elementares como componente ativo, e nanopartículas de MgO e CaO ou ZrO_2 e TiO_2 e CeO_2 ou compostos de

25 nanopartículas do mesmo como coadjuvante.

O método de preparação compreende as seguintes etapas: preparação de um sol de silanolato, um solvente de álcool, nitrato de níquel ou nitrato de magnésio ou nitrato de cálcio ou nitrato de zircônio ou nitrato de cério ou nitrato complexo dos mesmos e um catalisador ácido

30 em determinadas proporções, formando um complexo em gel úmido, e

depois realizar secagem de fluido supercrítico.

O catalisador tem forte atividade catalítica e seletividade para a produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol, tem maior produção de hidrogênio e maior seletividade de CO_2 em uma temperatura mais baixa, e limita a seletividade dos subprodutos CH_4 e CO a um nível inferior. Enquanto isso, o método de preparação tem processo simples, de baixo custo e certa resistência mecânica.

Assim, apesar de existirem na literatura especializada citações e descrições de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir do etanol utilizando lantânio ou cério em sua formulação, tais catalisadores possuem os inconvenientes de não apresentarem uma atividade duradoura, sem formação de coque, ou utilizarem temperaturas de reação do etanol com vapor de água acima de 600°C . Particularmente, existe a necessidade de prover um catalisador resistente à formação de coque em condições operacionais de temperatura e pressão que sejam termodinamicamente mais favoráveis à sua deposição, como em temperaturas da ordem de 400°C a 600°C e baixas relações vapor/etanol (mol/mol). É importante ressaltar que existe a necessidade de prover solução para o uso de unidades de produção de hidrogênio de grande porte, tais como: as instaladas em refinarias de petróleo, em unidades de produção de fertilizantes e unidades de produção de metanol usando etanol como matéria prima. Atualmente, a tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol pode ser considerada ainda no estágio de pesquisa e desenvolvimento, sendo o desenvolvimento de um catalisador comercial resistente à deposição de coque um dos principais desafios a serem superados.

Por outro lado, a tecnologia para a reforma a vapor de hidrocarbonetos como o gás natural e a nafta é bem consolidada, existindo um conjunto de catalisadores comerciais disponíveis. Neste campo do conhecimento, também é ensinado que a introdução de La ou Ce na

formulação do catalisador, auxilia a redução do teor de carbono.

A patente WO 2006/016983 A2 ensina o preparo de um catalisador de reforma a vapor para produção de gás de síntese com relações H_2/CO tão baixas como 2.3 compreendendo 25% p/p a 98% de alumina; 0,5% a 5 35% de óxido de cálcio; 0,01% a 35% de um promotor e 0,05% a 30% de um metal ativo.

O promotor pode ser selecionado do grupo consistindo de titânio, zircônio, ítrio, nióbio, elementos da série dos lantanídeos, tais como lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, 10 gadolínio, térbio e combinações destes.

O metal ativo é selecionado do grupo consistindo de Ni, Co, Rh, Ru, Pd, Pt e Ir e combinações destes. O óxido de cálcio é combinado com a alumina para formar uma fase rica de aluminato de cálcio. A área superficial do catalisador assim preparado varia entre 2 m²/g a 30 m²/g.

15 O documento CN 101450312 pertence ao campo técnico de catalisador e se refere a um catalisador de reforma a vapor de gás natural e um método de preparação do mesmo. O catalisador usa alfa-alumina como um suporte, óxido de níquel como um ingrediente ativo e óxido de lantânio, óxido de cério ou óxido de neodímio como um acelerador de 20 catalisador.

O catalisador de reforma a vapor de gás natural é obtido primeiro pela impregnação do suporte de alfa-alumina em nitrato ceroso (ou nitrato de lantânio ou nitrato de neodímio) antes da preparação, depois secagem e calcinação para modificar o suporte, impregnando o suporte em nitrato 25 de níquel, e secando e calcinando o suporte. O catalisador preparado pelo método é adequado para ser usado em relação carbono água menor e pode eficazmente evitar depósito de carbono.

Embora comercialmente utilizados com sucesso na produção de hidrogênio pela reforma a vapor do gás natural e da nafta, tais 30 catalisadores do tipo Ni/terras raras (La ou Ce)/suporte preparados em

acordo com o estado da arte, não são adequados para a reforma a vapor do etanol, por serem rapidamente desativados pela formação de coque. Tal fato é ensinado na literatura e amplamente demonstrado nos exemplos da presente invenção.

5 Persiste, portanto, a necessidade de prover um catalisador resistente à formação de coque para a reforma a vapor do etanol. Surpreendentemente, a solução encontrada na presente invenção para se obter um catalisador de reforma a vapor do etanol estável a deposição de coque, conforme comprovado pelos testes de longa duração apresentado
10 nos exemplos compreende a introdução simultânea de níquel, lantânio e cério, em uma proporção bem definida, sobre um suporte do tipo alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio ou mistura destes. A etapa de decomposição dos sais de Ni, La e Ce pode ser efetuada por calcinação ao ar entre 400°C a 500°C. Embora não se tenha ainda do ponto de vista
15 científico a completa explicação do porque a necessidade de introdução dos elementos Ni, La e Ce simultaneamente e na proporção definida pela presente invenção, acredita-se que a elevada resistência ao coqueamento esteja relacionada a maior dispersão da fase metálica de níquel sobre o suporte catalítico.

20 De acordo com a presente invenção, a etapa final de calcinação para obtenção do catalisador pode ser omitida, realizando-se a redução direta em fluxo de um gás redutor, como hidrogênio, formaldeído ou metanol em condições industriais do processo de reforma a vapor, trazendo o benefício do aumento da atividade do catalisador.
25 Industrialmente, é comum em refinarias prover de várias fontes de H₂ que podem ser utilizadas para a ativação (redução) do catalisador, sem a necessidade de realizar uma etapa prévia de calcinação, reduzindo desta forma, os custos de produção do catalisador.

 O presente catalisador pode ser utilizado em unidades existentes de
30 produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural e/ou da

mistura de hidrocarbonetos na faixa da nafta, o que viabiliza em curto prazo a produção industrial de hidrogênio em grande escala a partir do etanol. Preferencialmente, o catalisador da presente invenção deve ser usado em substituição aos catalisadores comerciais de pré-reforma do gás natural ou da nafta, ou caso a configuração da unidade industrial não disponha desse tipo de catalisador, deve ser utilizado como substituto dos catalisadores de hidrotratamento e dos absorvedores de óxido de zinco, que constituem a seção obrigatória de pré-tratamento de carga em unidades industriais de reforma a vapor.

10 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um primeiro objetivo da presente invenção é prover um catalisador de reforma a vapor do etanol do tipo Ni-La-Ce/suporte que pode ser utilizado em unidades já existentes de produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor.

15 Um segundo objetivo da presente invenção é fornecer um processo para a preparação do referido catalisador, a partir da impregnação simultânea de uma solução aquosa contendo nitratos de cério, lantânio e níquel, numa proporção bem definida, sobre um suporte escolhido do grupo constituído de alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio ou mistura destes.

Um terceiro objetivo da presente invenção é proporcionar um processo de produção de gás natural sintético, onde o etanol e o vapor de água são transformados na presença do catalisador acima referido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 Os catalisadores da presente invenção são constituídos de:

a) Um suporte de óxido inorgânico, selecionado preferencialmente de alumina, aluminato de magnésio, aluminato de cálcio ou mistura destes;

b) Ni, La e Ce, com proporções entre estes compostos de 6 a 15:1 (p/p) entre NiO e La₂O₃ e 2 a 4:1 (p/p) entre Ce₂O₃ e La₂O₃

introduzidos de maneira simultânea ao suporte de óxido inorgânico.

O processo para a preparação do catalisador de reforma a vapor da presente invenção compreende as seguintes etapas:

- 5 1) Preparação de uma solução, preferencialmente aquosa, de um sal inorgânico de níquel, preferencialmente nitrato, acetato ou carbonato, contendo lantânio e cério, preferencialmente na forma de nitratos;
- 2) Impregnação do suporte de óxido inorgânico pelas técnicas
10 conhecidas do volume de poros (ponto úmido) ou pelo método de excesso de solução;
- 3) Secagem do material de óxido inorgânico impregnado com solução contendo níquel ao ar, em temperaturas de 50°C a 140°C por 1 a 24 horas;
- 15 4) Calcinação do material de óxido inorgânico impregnado ao ar, entre 350°C e 650°C, por 1 a 4 horas.

Alternativamente, as etapas (2 - 4) podem ser repetidas mais de uma vez até se atingir o teor desejado de NiO no suporte. Os teores desejados estão preferencialmente entre 5% p/p e 30% p/p de NiO.

- 20 A etapa 4 de calcinação pode ser substituída pela redução direta em fluxo de um agente redutor, selecionado dentre hidrogênio, formaldeído ou metanol em condições de temperatura entre 300°C e 800°C, por 1 a 5 horas, e a seguir resfriado e submetido a um fluxo de ar em temperaturas entre 20°C e 60°C, por 1 a 5 horas.

- 25 Adicionalmente podem-se incluir como aditivos na solução impregnante, compostos para controle do pH, aumento da solubilidade ou para evitar precipitação de fases. Exemplos não limitantes destes compostos são o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de amônio, carbonato de amônia, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), açúcares ou
30 combinações destes compostos.

O catalisador da presente invenção é preparado a partir do suporte de óxido inorgânico, preferencialmente pelo método de impregnação ao ponto úmido. Neste método, coloca-se em contato o suporte com um volume de solução, preferencialmente aquosa, dos sais de níquel, lantânio e cério, suficiente para preencher completamente os poros do suporte. Preferencialmente, o solvente da solução de impregnação é a água, álcoois, como metanol ou etanol, ou combinações destes.

Alternativamente, o suporte pode conter um teor entre 0,1% e 10%, preferencialmente entre 1% e 5% de metais alcalinos, preferencialmente potássio. O metal alcalino pode ser introduzido previamente no suporte ou durante as etapas de impregnação com a solução de sal de níquel.

O catalisador da presente invenção é preparado a partir de um suporte de óxido inorgânico de baixa acidez superficial, preferencialmente selecionado do grupo constituído de alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio ou combinação destes materiais. As partículas do suporte podem estar em várias formas adequadas ao uso industrial no processo de reforma a vapor, tais como esferas, cilindros, cilindros com um furo central (anéis de "Rashing").

Os catalisadores assim preparados podem ser utilizados na produção de um gás rico em metano e hidrogênio, isento de olefinas e com teor de CO inferior a 2,0%.

Adicionalmente, o presente catalisador pode ser utilizado em unidades existentes de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás natural e/ou da nafta, o que viabiliza em curto prazo a produção industrial de H₂ em larga escala a partir do etanol. Preferencialmente, o catalisador da presente invenção deve ser utilizado em substituição aos catalisadores comerciais de pré-reforma do gás natural ou da nafta, ou caso a configuração da unidade industrial não disponha deste tipo de catalisador, deve ser utilizado no lugar dos catalisadores de hidrotratamento e dos absorvedores de óxido de zinco, que constitui a seção obrigatória de pré-tratamento da carga das unidades industriais de

reforma a vapor.

O processo para a produção de gás natural sintético da presente invenção compreende a mistura de etanol e vapor de água na presença do catalisador, com uma relação vapor/etanol (mol/mol) entre 1 e 10, preferencialmente entre 3 e 6, em temperaturas entre 300°C e 650°C, preferencialmente entre 350°C e 550°C em pressões entre 0,1 MPa e 3,92 MPa.

O gás assim gerado pode ser utilizado como gás natural sintético em processos de refino, para uso como combustível ou para a alimentação de células a combustível. Particularmente, o gás assim gerado pode ser utilizado no refino para produção de hidrogênio de elevada pureza para uso em processos de hidrotreamento, pela utilização dos processos comerciais de recuperação de hidrogênio (ex: PSA ou absorção de aminas) ou a sua alimentação em uma unidade de reforma a vapor do gás natural.

Opcionalmente, para prolongar a vida do catalisador e/ou reduzir o teor de CO₂, pode ser alimentado conjuntamente com a mistura de etanol e vapor de água, um gás rico em hidrogênio, com relações molares H₂/etanol entre 0,01 e 1, preferencialmente entre 0,05 e 0,6.

A presente invenção ensina ainda um método de produzir um gás rico em hidrogênio e metano, mas com teores de CO inferiores a 2,0% v/v, preferencialmente menor que 0,5% v/v, pela reforma a vapor do etanol em temperaturas entre 400°C a 600°C, que pode ser utilizado como gás natural sintético para aplicações de combustível ou em processos de refino e como fonte de hidrogênio para células a combustível.

De um modo amplo, a presente invenção, tal como descrita e reivindicada no presente relatório, trata de um catalisador de reforma a vapor do tipo Ni-La-Ce/suporte, de um processo para a preparação do referido catalisador, bem como um processo de produção de gás natural sintético, onde o etanol e o vapor de água são transformados na presença

do catalisador acima referido.

Os exemplos a seguir são apresentados de forma a ilustrar mais completamente a natureza da presente invenção e a maneira de praticar a mesma, sem que, no entanto, possam ser considerados como limitantes do seu conteúdo.

EXEMPLOS DA INVENÇÃO

EXEMPLO 1:

Este exemplo ilustra o preparo de um catalisador em acordo com a presente invenção à base de níquel, lantânio e cério sobre suporte do tipo alumina. Cem (100) gramas de teta-alumina (SPH 508F da Axens, com volume de poro de 0,7 cm³/g no formato de esferas de 3 mm a 4 mm de diâmetro) foi impregnada com 70 ml de solução aquosa contendo 2,95 gramas de La(NO₃)₃.6H₂O, 8,82 gramas de Ce(NO₃)₃.6H₂O e 33,03 gramas de Ni(NO₃)₂.6H₂O. O material foi seco a 60°C por 2 horas; aquecido em ar estático de 60°C até 120°C na taxa de 1°C/min e a seguir até 250°C na taxa de 1,4°C/min.

O catalisador a seguir foi calcinado a 450°C por 4,5 horas, tendo se obtido um catalisador Ni-Ce-La/teta-alumina contendo 7,6% (p/p) de NiO, 1,0% (p/p) de La₂O₃ e 3,0% p/p de Ce₂O₃%.

EXEMPLO 2:

Este exemplo ilustra o preparo de um catalisador em acordo com a presente invenção. O catalisador foi preparado de maneira idêntica ao do exemplo 1, exceto que não foi realizada a etapa de calcinação a 450°C. Em seu lugar foi realizada uma etapa de redução em fluxo de hidrogênio com programação de temperatura indo de 20°C até 730°C na taxa de 1,5°C/min. Após a redução, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente em fluxo de hidrogênio e a seguir purgado em fluxo de nitrogênio e exposto a fluxo de ar sintético para apassivar a fase de níquel metálica formada no processo de redução.

EXEMPLO 3:

Este exemplo ilustra o preparo de um catalisador em acordo com a presente invenção à base de níquel, lantânio e cério sobre suporte do tipo aluminato de magnésio. Trezentas (300) gramas de hidrotalcita (contendo 30% de MgO e 70% de Al_2O_3) extrudada na forma de cilindros de 1/16" de diâmetro (T-2701 CDS SudChemie) foram calcinadas a 1050°C por 4 horas para obtenção do suporte do tipo aluminato de magnésio com volume de poros de 1,15 cm^3/g . Cem (100) gramas do suporte assim obtido foram impregnados com 132 ml de solução aquosa contendo 2,95 gramas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 8,82 gramas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 33,03 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O material foi seco a 60°C por 2 horas; aquecido em ar estático de 60°C até 120°C na taxa de 1°C/min e a seguir até 250°C na taxa de 1,4°C/min.

O catalisador a seguir foi calcinado a 450°C por 4,5 horas, tendo se obtido um catalisador Ni-Ce-La/aluminato de magnésio contendo 7,6% (p/p) de NiO, 1,0% (p/p) de La_2O_3 e 3,0% p/p de Ce_2O_3 .

EXEMPLO 4:

Este exemplo ilustra o preparo preferencial de um catalisador em acordo com a presente invenção. O catalisador foi preparado de maneira idêntica ao do exemplo 3, exceto que não foi realizada a etapa de calcinação a 450°C. Em seu lugar foi realizada uma etapa de redução em fluxo de hidrogênio com programação de temperatura indo de 20°C até 730°C na taxa de 1,5°C/min. Após a redução, o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente em fluxo de hidrogênio e a seguir purgado em fluxo de nitrogênio e exposto a fluxo de ar sintético para apassar a fase de níquel metálica formada no processo de redução.

EXEMPLO 5:

Este exemplo ilustra o preparo de um catalisador em acordo com a presente invenção à base de níquel, lantânio e cério sobre suporte do tipo alumina. O catalisador foi preparado de maneira similar ao do exemplo 1, somente alterando as quantidades de nitratos, de forma a obter um

material após calcinação a 450°C por 4,5 horas contendo 11,5% (p/p) de NiO, 1,5% (p/p) de La₂O₃ e 4,5% (p/p) de Ce₂O₃.

EXEMPLO 6:

Este exemplo mostra, em acordo com a presente invenção, ilustra a excelente estabilidade dos materiais desenvolvidos em condições de reforma a vapor do etanol. A reação foi conduzida em unidade de bancada utilizando 2,0 gramas de catalisador, pressão de 0,98 MPa (10 kgf/cm²), temperatura de reação de 450°C, alimentação contendo solução aquosa de etanol em água (30% p/p corresponde a uma relação vapor/etanol de 6,0 mol/mol), LHSV = 9h⁻¹ (calculado com base na mistura etanol e água). Antes dos ensaios, os catalisadores foram reduzidos “in-situ” por fluxo de hidrogênio a 450°C e 0,98 MPa por 2 horas.

<u>TABELA 2</u>						
Teste de estabilidade da reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores em acordo com a presente invenção						
Exemplo	1	2	2	3	4	5
Ensaio	A	B	C	D	E	F
T. Reação (°C)	450	450	450	450	450	450
Etanol (% p/p)	30	50	50	30	30	30
H ₂ /Etanol (mol/mol)	0	0,4	0	0	0	0
Suporte	Alumina	Alumina	Alumina	Aluminato de Mg	Aluminato de Mg	Alumina
Preparação do Catalisador	Calcinação	Redução	Redução	Calcinação	Redução	Calcinação
Duração do Ensaio (dias)	8	5	5	9	8	7
Composição da Fase Gasosa (% v/v)						
H ₂	38,6	56,7	31,7	60,0	70,3	36,6
CO	0,1	0,0	0,2	0,04	1,3	0,3

CO ₂	21,1	0,0	21,1	13,2	16,1	20,9
CH ₄	40,3	43,26	46,9	26,8	12,3	42,2

Durante os ensaios não se observaram sinais de perda de carga no reator, característico da formação de coque, ou perda de atividade, mensurada pela redução do teor de hidrogênio no gás produzido. A composição informada se refere ao valor médio obtido no ultimo dia de duração do ensaio.

Este exemplo ainda permite observar que:

- O uso do suporte à base de aluminato de magnésio permite obter uma maior concentração de H₂ no produto (comparação entre os ensaios A e D);
- O uso de hidrogênio na alimentação permite reduzir o teor de CO₂ nos produtos, provavelmente pelo favorecimento das reações de metanação: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (comparação entre os ensaios A e B);
- O uso da etapa final de redução ao invés do uso da calcinação ao ar permite obter um catalisador com maior atividade. Este fato pode ser percebido na comparação entre os ensaios E e D, preparado omitindo-se a etapa de calcinação ao ar permitiu obter um catalisador que produz um gás contendo um teor mais elevado de hidrogênio e um menor teor de metano a partir da reforma a vapor do etanol.

EXEMPLO 7:

Este exemplo comparativo mostra que catalisadores comerciais à base de níquel/suporte utilizados para a pré-reforma de nafta ou gás natural, apresentam elevada desativação por formação de coque, inviabilizando a operação para a reforma a vapor do etanol. Estes materiais podem ser utilizados somente com elevada razão hidrogênio/etanol na alimentação de forma a evitar a formação de coque. O hidrogênio na alimentação pode ser obtido recirculando parte do produto

formado, no entanto, isto acarreta o aumento dos custos de produção. Em comparação, o Exemplo 6 mostra que os catalisadores, conforme a presente invenção apresentam elevada estabilidade, mesmo na ausência de hidrogênio na alimentação, permitindo o seu uso industrial.

- 5 O Exemplo 7 mostra que os catalisadores comerciais, nas mesmas condições, apresentam rápida desativação ou necessitam de elevado reciclo de H_2 na alimentação. A reação foi conduzida em unidade de bancada utilizando 2,0 gramas de catalisador, pressão de 0,98 MPa, temperatura típica de 400°C, solução 30% p/p de etanol em água
- 10 (correspondendo a uma relação vapor/etanol de 6,0 mol/mol), $LHSV = 9h^{-1}$ (calculado com base na mistura etanol e água).

TABELA 3

Teste de estabilidade da reforma a vapor do etanol em função da razão H_2 /etanol sobre catalisadores comerciais de pré-reforma. O catalisador (A) foi reduzido a 450°C e o catalisador (B) a 550°C antes do início da reação.

Catalisador	A	A	A	B	B
Fabricante	Haldor Topsoe	Haldor Topsoe	Haldor Topsoe	SudChemie	SudChemie
Aplicação	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta
Ensaio	G	G	G	H	I
T (°C)	400	400	400	450	450
Etanol (% p/p)	30	30	30	30	30
H_2 /Etanol (mol/mol)	0,6	0,4	0	0,6	0
Estabilidade	Sem perda de carga ou desativação após 9 dias de	Observou-se perda de carga acima de 0,98 MPa após 2	Observou-se perda de carga acima de 0,98 MPa após 1 dia	Sem perda de carga ou desativação após 4 dias de operação	Observou-se perda de carga acima de 0,98 MPa após 5 horas de

	operação	dias de operação	de operação, inviabili- zando a operação		operação inviabili- zando a operação
Fase Gasosa (% v/v)					
H ₂	72,8	63,8	65,0	72,3	65,3
CO	0	0,1	0	0	0,8
CO ₂	0	0,0	0	0,1	12,4
CH ₄	27,2	36,1	35,0	27,5	21,5

EXEMPLO 8:

Este exemplo de acordo com a presente invenção mostra a vantagem de ser utilizar o procedimento de redução ao invés do de calcinação, durante a etapa de preparo do catalisador, em propiciar uma maior atividade inicial dos catalisadores.

Os resultados foram obtidos em uma unidade de microatividade, operando a pressão atmosférica. Os catalisadores foram moídos para a faixa de 100 mesh a 150 mesh. O etanol e o vapor de água foram alimentados através da passagem do gás de arraste hidrogênio por saturadores mantidos a 10°C. A reação foi conduzida a 10⁻¹ MPa, temperatura de 400°C, relação H₂/etanol de 250 (mol/mol) e relação vapor/etanol de 2,8 mol/mol. A análise da carga e do produto hidrocarboneto formado foi realizada por cromatografia gasosa (Equipamento HP5890, com detector do tipo FID e coluna do tipo PONA).

TABELA 4

Atividade dos catalisadores obtidos utilizando a etapa final de calcinação ou de redução

Exemplo	1	2	3	4
Conversão do Etanol (%)	99,6	100	95	100

EXEMPLO 9:

Este exemplo comparativo ilustra o preparo de catalisadores de reforma a vapor do tipo NiO/terras raras/alumina (de alta área específica) pelo estado da arte. Duzentas e trinta gramas de alumina do tipo gama-
5 alumina foram impregnadas ao método do ponto úmido com 126 ml de solução aquosa contendo 25,9 gramas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 1200°C por 4 horas para se obter um suporte à base de alumina contendo 7.8% de La_2O_3 . Cento e
10 noventa gramas do suporte assim obtido foram impregnados à temperatura ambiente, pelo método do ponto úmido com 51,3 ml de uma solução aquosa contendo 38,9 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C
15 por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p. O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada à temperatura de 600°C. A área específica do
20 catalisador obtido foi de 46 m²/g.

EXEMPLO 10:

Este exemplo comparativo ilustra o preparo de catalisadores de reforma a vapor do tipo NiO/terras raras/alumina de baixa área específica pelo estado da arte. Duzentas e trinta gramas de alumina do tipo alfa-
25 alumina comercial (Alcoa A2G) foram impregnadas ao método do ponto úmido com 62,2 ml de solução aquosa contendo 25,9 gramas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um suporte à base de alumina contendo 7.8% de
30 La_2O_3 . Cento e noventa gramas do suporte assim obtido foram

impregnados à temperatura ambiente, pelo método do ponto úmido com 51,3 ml de uma solução aquosa contendo 38,9 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p. O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada à temperatura de 600°C. A área específica do catalisador obtido foi de 2,4 m²/g.

EXEMPLO 11:

Este exemplo comparativo ilustra o preparo de catalisadores de reforma a vapor do tipo NiO/aluminato de cálcio pelo estado da arte. Cento e noventa gramas de cimento aluminato de cálcio comercial (SECAR 71, Kerneos, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 68,5\%$ p/p; $\text{CaO} \leq 31,0\%$ p/p, $\text{SiO}_2 \leq 0,0\%$ p/p; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,4\%$ p/p), foram impregnadas à temperatura ambiente, pelo método do ponto úmido com 38 ml de uma solução aquosa contendo 38,9 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p. O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada à temperatura de 600°C.

EXEMPLO 12:

Este exemplo comparativo ilustra o preparo de catalisadores de reforma a vapor do tipo NiO/terras raras/aluminato de cálcio pelo estado da arte. Duzentas e cinquenta gramas de aluminato de cálcio comercial (SECAR 80 Kerneos) foram impregnados com 39,8 ml de solução

contendo nitrato de cério (Molycorp). O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um suporte à base de aluminato de cálcio contendo 8,2% de Ce, expresso como sendo CeO₂.

- 5 Cento e noventa gramas do suporte assim obtido foram impregnados à temperatura ambiente, pelo método do ponto úmido com 38 ml de uma solução aquosa contendo 38,9 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O]. O material foi seco à temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar à temperatura de 450°C
- 10 por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p. O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada à temperatura de 600°C. A área específica do
- 15 catalisador obtido foi de 8,0 m²/g.

EXEMPLO 13:

- Este exemplo comparativo mostra que catalisadores à base de níquel/terras raras suporte preparados em acordo com a literatura apresentam elevada desativação por formação de coque, quando
- 20 utilizados para a produção de H₂ pela reforma a vapor do etanol. A reação foi conduzida em unidade de bancada utilizando 2,0 gramas de catalisador moídos na faixa de +25 mesh a -42 mesh, pressão de 10 kgf/cm², solução 30% p/p de etanol em água (correspondendo a uma relação vapor/etanol de 6,0 mol/mol), LHSV = 9h⁻¹ (calculado com base na mistura etanol e
- 25 água). Os catalisadores foram previamente reduzidos em fluxo de H₂ a 650°C.

<u>TABELA 5</u>					
Teste de estabilidade da reforma a vapor do etanol de catalisadores comerciais de reforma a vapor em unidade piloto					
Catalisador	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo 2

Tipo	Ni-La-Alumina de alta área superficial	Ni-La-Alumina de baixa área superficial	Ni/Aluminato de Cálcio	Ni-Ce-Aluminato de Cálcio	Ni-La-Ce-Alumina
Ensaio	I	J	I	K	F
T (°C)	450	450	450	450	450
Etanol (% p/p)	30	30	30	30	30
H ₂ /Etanol (mol/mol)	0	0	0	0	0
Estabilidade	Perda de carga superior a 10kgf/cm ² após 2 dias	Perda de carga superior a 10 kgf/cm ² após 6 horas.	Perda de carga acima de 10kgf/cm ² após 2 dias de operação	Perda de carga superior a 10 kgf/cm ² após 5 horas de operação	Sem aumento de perda de carga após 7 dias de operação
Fase Gasosa (% v/v)					
H ₂	41,4	43,6	50,6	40,9	36,6
CO	0,33	4,1	0,09	0,6	0,3
CO ₂	20,2	19,8	5,1	20,4	20,9
CH ₄	38,13	35,4	20,8	38,1	42,2

EXEMPLO 14:

Este exemplo comparativo mostra que catalisadores comerciais à base de níquel/suporte utilizados para a reforma a vapor do gás natural ou da nafta, apresentam elevada desativação por formação de coque, inviabilizando a sua aplicação para a reforma a vapor do etanol em um único estágio. A reação foi conduzida em unidade de bancada utilizando 2,0 gramas de catalisador moídos na faixa de +25 mesh a -42 mesh, pressão de 10 kgf/cm², solução 30% p/p de etanol em água (correspondendo a uma relação vapor/etanol de 6.0 mol/mol), LHSV =9h⁻¹

(calculado com base na mistura etanol e água). Os catalisadores foram previamente reduzidos em fluxo de H_2 a 650°C.

<u>TABELA 6</u>				
Teste de estabilidade da reforma a vapor do etanol de catalisadores comerciais de reforma a vapor				
Catalisador	A	A	B	Exemplo 2
Fabricante	SudChemie	SudChemie	Johnson Matthey	Essa Invenção
Tipo	Ni, Promotor, Aluminato de Ca	Ni, Promotor, Aluminato de Ca	Ni suportado em material refratário e contendo K	Ni-La-Ce/Alumina
Aplicação	Reforma a Vapor do Gás Natural	Reforma a Vapor do Gás Natural	Reforma a Vapor da Nafta	Reforma a Vapor do Etanol
Ensaio	L	M	N	F
T (°C)	550	400	500	450
Etanol (% p/p)	30	30	30	30
H_2 /Etanol (mol/mol)	0,0	0,0	0,0	0,0
Estabilidade	Observou-se perda de carga acima de 10 kgf/cm ² após 2 dias de operação.	Observou-se perda de carga acima de 10 kgf/cm ² após 1 dia de operação.	Observou-se perda de carga acima de 10 kgf/cm ² após 1 dia de operação.	Sem aumento de perda de carga após 7 dias de operação
Fase Gasosa (% v/v)			Não Analisada	
H_2	68,6	64,8	-	36,6
CO	4,5	2,3	-	0,3
CO ₂	17,4	18,7	-	20,9
CH ₄	9,4	17,1	-	42,2

Embora a presente invenção tenha sido descrita de uma maneira que permita aqueles versados na técnica fazer e usar a mesma, será entendido e apreciado que há equivalentes para as modalidades de exemplo mostradas aqui e que modificações e variações podem ser realizadas, sem que se desvie do escopo e do espírito das invenções, os
5 quais não devem ser limitados pelas modalidades exemplificadas.

Reivindicações

1. CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL, constituído de suporte de óxido inorgânico e composição de óxidos de níquel, lantânio e cério caracterizado por:
 - a) o óxido inorgânico ser alumina, aluminato de cálcio, aluminato de magnésio e/ou suas misturas, e;
 - b) a proporção da composição de Ni, La e Ce ser de (6 a 15):1 p/p entre NiO e La₂O₃ e (2 a 4):1 p/p entre Ce₂O₃ e La₂O₃.
2. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, conforme definido na reivindicação 1, caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) preparação de uma solução de um sal inorgânico de níquel contendo lantânio e cério;
 - b) impregnação do suporte de óxido inorgânico;
 - c) secagem do material de óxido inorgânico impregnado com solução contendo níquel, lantânio e cério;
 - d) calcinação do material de óxido inorgânico impregnado.
3. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo sal inorgânico de níquel ser nitrato, acetato ou carbonato contendo lantânio e cério, preferencialmente na forma de nitratos.
4. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela impregnação ocorrer pelas técnicas do volume de poros ou pelo método de excesso de solução.
5. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela secagem ocorrer ao ar em temperatura de 50°C a 140°C por 1 a 24 horas.
- 6- PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela calcinação

ocorrer ao ar em temperatura entre 350°C e 650°C por 1 a 4 horas.

7- PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por um metal alcalino poder ser introduzido previamente no suporte ou durante as etapas de impregnação com a solução de sal de níquel.

8- PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, conforme definido na reivindicação 1, caracterizado por compreender:

- a) preparação de uma solução de um sal inorgânico de níquel contendo lantânio e cério;
- b) impregnação do suporte de óxido inorgânico;
- c) secagem do material de óxido inorgânico impregnado com solução contendo níquel, lantânio e cério;
- d) redução direta (sem etapa de calcinação) do material de óxido inorgânico impregnado em fluxo de um agente redutor, selecionado dentre hidrogênio, formaldeído ou metanol em condições de temperatura entre 300°C e 800°C, por 1 a 5 horas, e a seguir resfriado e submetido a um fluxo de ar em temperaturas entre 20°C e 60°C, por 1 a 5 horas.

9- PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato das etapas b) - d) serem alternativamente repetidas mais de uma vez até atingir o teor desejado de NiO no suporte, preferencialmente entre 5% e 30% p/p de NiO.

10- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL SINTÉTICO, contendo um teor de CO inferior a 0,5% v/v, caracterizado por compreender a mistura de etanol e vapor de água na presença do catalisador conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2.

11- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL SINTÉTICO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela mistura de etanol e vapor de água possuir uma relação vapor/etanol (mol/mol) entre 1 e 10, preferencialmente entre 3 e 6, em temperaturas entre 300°C e 650°C,

preferencialmente entre 350°C e 550°C em pressões entre 0,1 MPa e 3,92 MPa.

12- PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL SINTÉTICO, de acordo com as reivindicações 10 ou 11, caracterizado pela mistura de etanol e vapor de água ser alimentada conjuntamente com um gás rico em hidrogênio, com relação molar H_2 /etanol entre 0,01 e 1, preferencialmente entre 0,05 e 0,6.