

CATALISADORES DE Co E Pt SUPORTADOS EM La₂O₃ E SiO₂ – ESTUDO DO EFEITO DO TEOR DE METAIS NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

M. G. B. BALDOINO¹, J. M. ASSAF²

^{1,2}Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
*e-mail: ma_branquinho@yahoo.com.br

RESUMO - Tem sido cada vez mais intensa a busca por combustíveis renováveis pouco poluentes e menos agressivo ao meio ambiente. Visando participar deste esforço, neste trabalho realizou-se o estudo do processo de reforma a vapor do etanol. Foram estudados catalisadores Co_{30%}SiO₂, Co_{10%}La₂O₃SiO₂ e PtCo_{10%}La₂O₃SiO₂ preparados pelo método de impregnação por via úmida. Análises de DRX identificaram picos de difração referentes a fase Co₃O₄ para o catalisador Co_{30%}SiO₂. Nota-se nos demais catalisadores um leve pico referente a fase Co₃O₄, porém o lantânio usado como aditivo reduziu o tamanho dos picos mostrando apenas uma fase amorfa. Uma larga banda foi atribuída à estrutura de SiO₂, que apresenta baixa cristalinidade. Estes resultados evidenciam a presença da fase espinélio do óxido de cobalto. Os resultados de TPR mostraram picos correspondentes à redução em dois passos do Co₃O₄, conforme o esperado com base nos dados obtidos de DRX, Co₃O₄ para CoO e Co⁰, respectivamente. As análises de área superficial específica (BET) indicam que a adição dos metais e o tratamento térmico provocam redução na área superficial dos catalisadores devido a uma aglomeração das partículas. Estes catalisadores foram aplicados à reação de reforma a vapor do etanol e os resultados obtidos evidenciaram que são estáveis e com alta conversão.

PALAVRAS-CHAVE: reforma a vapor; etanol; hidrogênio

1. INTRODUÇÃO

Entre os novos combustíveis estudados atualmente, o hidrogênio obtido de etanol apresenta a grande vantagem de não produzir poluentes na sua transformação em energia. Além disso, as células a combustível que operam com este hidrogênio oferecem eficiência maior na geração de energia, além de evitar a liberação de CO₂ na atmosfera (Fatiotas *et al.* 2005). Na reação de reforma a vapor do etanol, representada pela equação 1, podem ser

produzidos 6 moles de hidrogênio por mol de etanol (Wang e Wang, 2008; Festim *et al.* 2000).



Além da reação principal, podem ocorrer algumas outras reações paralelas. Um baixo fornecimento de vapor d'água produzirá CO e CH₄ como subprodutos, diminuindo a quantidade de H₂ produzido. A desidrogenação do etanol conduz à formação de acetaldeído como um subproduto, que irá se decompor, formando novamente CO e CH₄. O metano produzido pode também passar por reforma a vapor, gerando CO além de H₂. A desidratação de etanol para etileno é uma das reações indesejáveis. O etileno formado pode sofrer polimerização, conduzindo à formação de coque e, como consequência, à desativação do catalisador. A decomposição de etanol resulta na produção de CO₂, CH₄ e acetona (Frusteri *et al.*, 2004).

Urasaki *et al.* (2008) citam que os metais nobres são mais ativos, porém economicamente inviáveis. Sendo assim utilizam Ni e Co como bons catalisadores para a reforma a vapor de etanol, além de mencionarem que o La₂O₃ é um suporte promissor para o cobalto nesta reforma. Batista *et al.* (2003) citam que o catalisador Co/SiO₂ possui boa seletividade a H₂ e apresenta conversão acima de 90%. O lantânio promove a diminuição de coque sobre catalisadores; isso ocorre devido à formação da espécie oxicarbonato de lantânio (La₂O₂CO₃) que reage com o carbono depositado sobre a superfície ativa do catalisador durante a reação evitando assim que este sofra desativação (Ni *et al.* 2007).

Catalisadores de cobalto são bem avaliados na literatura, devido à sua capacidade de clivagem da ligação C-C de álcoois sob baixas temperaturas (350°C a 400°C). Com isso, possuem considerável seletividade para o hidrogênio e bom desempenho na reforma a vapor do etanol (Cai *et al.* 2012). No uso destes catalisadores e suportes, o maior desafio está escolha da composição e condições de trabalho para evitar a desativação por deposição de carbono (coque). Neste trabalho, optou-se por avaliar o metal depositado em um ambiente neutro (sílica) e estudar o efeito da adição de lantânio e platina no sentido de melhorar as propriedades de estabilidade térmica do suporte e da fase ativa deste catalisador.

2 – EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos catalisadores e suportes

Os suportes e a fase ativa dos catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida por partes. Na impregnação; nitrato de lantânio utilizado foi pesado, dissolvido em água deionizada e adicionado a um balão volumétrico, juntamente com SiO₂ comercial. Em seguida, o balão foi acoplado a um rotaevaporador. O sistema foi mantido à temperatura constante de 90°C, até a remoção do solvente. Na sequência, o material foi seco a 110°C por 12 horas para eliminar o excesso do solvente e calcinado a 650°C por 3 horas, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e sob fluxo de ar sintético de 30 mL min⁻¹, para obtenção da fase óxida. É importante ressaltar que antes do início da impregnação, a sílica comercial (SiO₂) foi tratada sendo mantida em estufa à temperatura constante de 110°C por 24 horas, para a estabilização.

Um teor de 10% em massa de cobalto foi incorporado ao suporte. Para esse procedimento, uma solução de Co(NO₃)₂.6H₂O com a quantidade necessária da fase ativa foi adicionada ao suporte em rotaevaporador e o sistema foi mantido a baixa pressão, na temperatura constante de 90°C, até a remoção do solvente. O material impregnado foi seco em estufa, a 110°C por 12 horas e calcinado a 650°C por 3 horas, com rampa de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min⁻¹. Além da impregnação do cobalto como fase ativa, também foi impregnado sobre ele platina com teor de 0,5% em massa, a fim de observar seu efeito no desempenho catalítico.

2.2 Caracterização dos catalisadores

As áreas superficiais foram determinadas pelo método BET em um equipamento Micromeritics Asap 2020. Os testes de redução em temperatura programada (TPR) foram realizados num instrumento Micromeritics Auto Chem II, com mistura de 5% H₂/N₂, a uma vazão de 50 mL.min⁻¹. Para cada teste, 30 mg de catalisador contido em um reator de quartzo foi aquecido na mistura de gás, a partir da temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Ensaios de difração de raios X (DRX) foram realizados em difratômetro Philips e os espectros foram recolhidos entre 5 e 80°.

2.3 Testes de eficiência catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo, em pressão atmosférica. Antes de cada reação o catalisador foi reduzido em H₂ a 700°C por 60 minutos, e em seguida resfriado até a temperatura inicial de reação de 500°C. Uma solução previamente preparada de água com etanol numa razão molar de 3:1 foi introduzida no reator através de uma bomba e pré-aquecida a 200°C para vaporização. Os resultados foram analisados por cromatografia em fase gasosa. Os efluentes leves foram separados em colunas cromatográficas empacotadas de zeólita 13X e Porapak Q e os mais pesados foram identificados em cromatógrafo para líquidos com detector FID, equipado com coluna capilar RTX1.

3. RESULTADOS

3.1 Resultados de DRX

As análises de DRX estão apresentadas na Figura 1. Pelo difratograma 1c, é possível observar que sob a condição de calcinação formaram-se picos referente à espécie Co_3O_4 de estrutura espinélica. Batista et al. 2003, encontraram para os catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Co/SiO_2 , a presença de picos de difração centrados a 2θ : 32° , 37° , 45° , 59° e 65° . Segundo os autores, indicam a formação de Co_3O_4 ($\text{CoO}_x\text{Co}_2\text{O}_3$) durante a etapa de calcinação. Rodrigues (2001), que trabalhou com catalisadores de cobalto suportados em sílica com alta e baixa interação, notou que um aumento no teor de Co favoreceu a formação da fase Co_3O_4 com uma estrutura tipo espinélio. Observou também que o grau da cristalinidade e o tamanho do cristalito aumentam com o conteúdo de cobalto, e uma larga banda que foi atribuída à estrutura de SiO_2 que apresenta baixa cristalinidade. Nos difratogramas (Figura 1a e 1b), não é possível observar a presença de La_2O_3 . Mas sua influência é vista através da diminuição da intensidade do sinal dos picos de Co_3O_4 pois pode-se perceber que os picos de difração de raios-x referentes aos cristais de Co_3O_4 também se reduzem. Este efeito também está associado à diminuição do teor de cobalto presente no catalisador. Estas observações são consistente com os resultados de redução de temperatura programada, em que nota-se a redução de partículas grandes de Co_3O_4 ocorrendo em etapas. A não detecção das fases contendo lantânio pode ser atribuída à formação de uma solução sólida nos catalisadores; entretanto, não pode ser descartada a hipótese de o lantânio ter formado outras fases amorfas ou partículas muito pequenas, não detectáveis por difração de raios X. Isso explica a forma dos difratogramas apresentados nas Figuras 1a e 1b, que contêm apenas halos amorfos ou picos correspondentes a amostras mal cristalizadas, não sendo possível o cálculo do tamanho médio do cristal (LIMA *et al.* 2008).

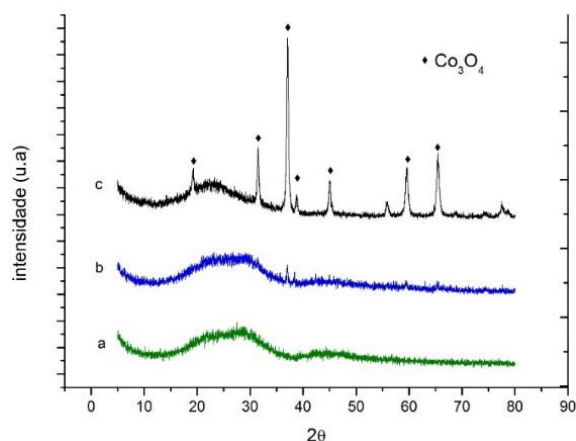


Figura 1: DRX dos catalisadores: a) $\text{Co}_{10\%}\text{LaSiO}_2$; b) $\text{PtCo}_{10\%}\text{LaSiO}_2$; c) $\text{Co}_{30\%}\text{SiO}_2$

Pela variação do diâmetro do cristalito de um determinado material é possível avaliar os efeitos provocados pela adição de cátions ao sistema. O valor de diâmetro do cristalito determinado pela equação de Scherrer (LIMA *et al.* 2008). Esta equação foi aplicada ao principal pico de difração do composto Co para o catalisador $\text{Co}_{30\%}\text{SiO}_2$ foi de 23,4 nm. Nos demais catalisadores, a presença de La_2O_3 e um menor teor de Co levaram a um decréscimo no tamanho do cristalito, devido a uma maior interação metal-suporte e a uma maior dispersão do material reduzido. Assim, não foi possível medir o tamanho dos cristalitos, devido a sua estrutura amorfa.

3.2 Resultados de TPR

Os resultados de TPR apresentados ao final (Figura 2^a), mostram picos em 326°C e 377°C que podem ser atribuídos à redução do composto CO_3O_4 em dois passos ($\text{CO}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} \rightarrow 3\text{Co}^\circ$). Este processo em duas etapas foi determinado por Okamoto et al. (1991) e é atribuído a limitações difusionais causadas pelo tamanho dos cristais de CO_3O_4 .

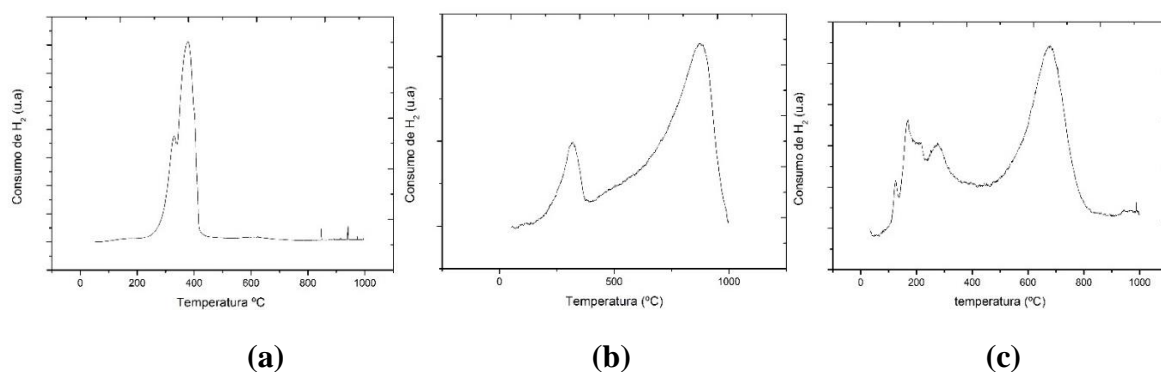


Figura 2: Perfis de temperatura de redução programada dos catalisadores: a) $\text{Co}_{30\%}\text{SiO}_2$; b) $\text{Co}_{10\%}\text{LaO}_2\text{SiO}_2$; c) $\text{PtCo}_{10\%}\text{LaO}_2\text{SiO}_2$

Na Figura 2b, pode-se notar a redução direta da fase CO_3O_4 para Co° em 320°C. O pico formado em alta temperatura nas Figuras 2b e 2c, próximos a 700°C e 877°C respectivamente, é atribuído à redução de espécies interagidas fortemente com a sílica: silicato de cobalto - o que sugere que o Co esteja menos redutível, indicando uma maior interação com o suporte. Na Figura 2c também pode ser observada a presença do cobalto reduzindo nas temperaturas 250°C e 274°C respectivamente, conforme ocorre na figura 2a. A platina presente se evidencia nas temperaturas de 126°C e 169°C cujos picos são usualmente atribuídos à redução de espécies do complexo oxiclouroplatínico. O La_2O_3 auxiliou no deslocamento dos picos, que na literatura são comumente vistos se formando entre 150°C e 200°C. Kwang et al. (1999) citam que nesta faixa de temperatura encontrada, ocorre a redução de PtO para PtO_2 .

3.3 Resultados BET

O suporte sílica apresentou valor de área específica da ordem de $307 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. Os catalisadores CoSiO_2 , CoLaSiO_2 e PtCoLaSiO_2 apresentaram, respectivamente, os seguintes valores de áreas: 205, 122, $135 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. Pode-se observar que a adição dos metais e o tratamento térmico provocam redução na área superficial específica dos catalisadores devido a uma aglomeração das partículas.

3.4 Resultados Ensaio catalíticos

A Figura 3 apresenta gráficos de conversão de etanol em H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , para seis horas de reação.

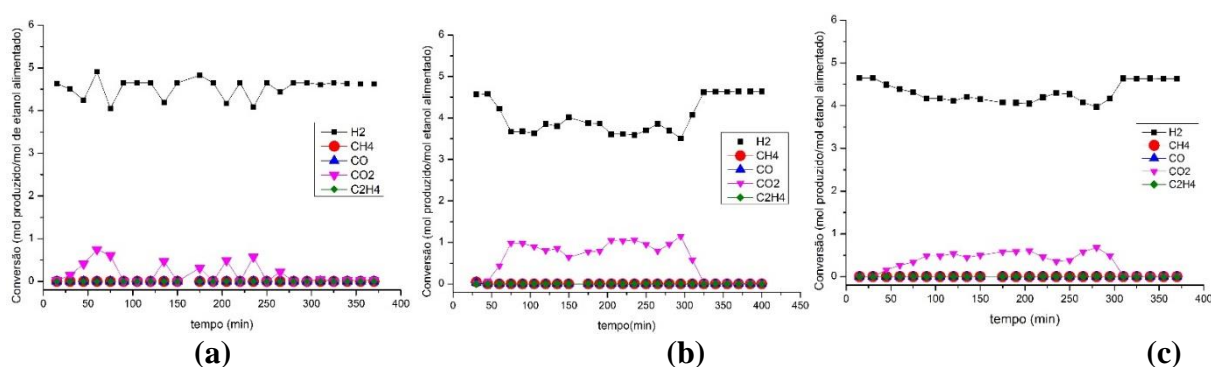


Figura 3 - Conversão de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 versus tempo de reação nos catalisadores a) $\text{Co}_{30\%}\text{SiO}_2$, b) $\text{Co}_{10\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ e c) $\text{PtCo}_{10\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$

Tomando-se como referência a equação geral da reação de reforma a vapor do etanol, em que um mol de álcool produz seis moles de hidrogênio, pode-se perceber que catalisadores estudados apresentaram uma boa eficiência catalítica, com todos os catalisadores produzindo próximo ou acima de 4 moles de hidrogênio por mol de etanol alimentado. Houve produção muito baixa de monóxido de carbono e nenhuma produção de CH_4 . A presença de La resultou em aumento da fração de CO_2 gerada, indicação indireta da maior resistência destes catalisadores à deposição de carbono sobre os sítios ativos. Os valores de conversão de etanol para cada catalisador, em seis horas de reação, encontram-se na Tabela 1. Nota-se que todos os catalisadores estudados apresentaram ótima conversão.

Tabela 1: conversão de etanol para os catalisadores, durante seis horas de reação

	(a)	(b)	(c)
Catalisador	$\text{Co}_{30}\text{SiO}_2$	$\text{Co}_{10}\text{La}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$	$\text{PtCo}_{10}\text{La}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$
Conversão de etanol (%)	99,8	99,3	100

Alguns catalisadores geraram pequenas quantidades de produtos mais pesados, que são líquidos à temperatura ambiente. Estes também foram levados à análise cromatográfica para determinação de sua composição. Foram encontrados traços de ácido acético, etanol e acetaldeído. O catalisador $\text{PtCo}_{10}\text{La}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ praticamente não apresentou produtos líquidos, indicando maior seletividade a H_2 e CO_2 , produtos da reforma completa do etanol.

4. Conclusões

O método de impregnação úmida se mostrou eficaz na preparação dos catalisadores de Co suportados SiO_2 e em $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, Com um deles tendo Pt como aditivo. Altos níveis de conversão (> 90%) foram observados em todos os catalisadores para a reforma a vapor do etanol. Estes resultados também mostram que Co metálico é o centro ativo para o processo catalítico. O hidrogênio é o principal constituinte do efluente da reação, que também contém CO_2 , porém não ocorreu considerável formação de subprodutos gasosos, como CO e CH_4 e apenas traços de alguns produtos líquidos.

5. Referências Bibliográficas

- BATISTA, M. S.; SANTOS, R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *J Power Sources*, v. 124, p. 99–103, 2003.
- CAI, V.W., LA PISCINA, P.R., HOMES, N. Hydrogen production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts. *Bioresource Technology*, v.107, p. 482-486, 2012.
- FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of bio-ethanol over Ni- and Ru-based catalysts. in Proceedings Int. Hydrogen Energy Congress and Exhibitions *IHEC 2005*. Turkey. 2005.

FISHTIK, I.; ALEXANDER A.; DATTA, R.; GEANA, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *Int J Hydrogen Energy*, v. 25, p.31–45, 2000.

FRUSTERI, F.; S. FRENI, L.; SPADARO, V.; CHIODO, G.; BONURA, S.; DONATO and CAVALLARO, S. *Catal. Commun.*, v.5, p.611, 2004b.

HWANG, C.; YEH, C. Platinum-Oxide Species Formed on Progressive Oxidation of Platinum Crystallites Supported on Silica and Silica-Alumina. *J. Catalysts*, 182, 48-55. 1999.

LIMA, S.P.; VICENTINI, V.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M.C.. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. *Catalysis Today*, v.133-135, p.925-930, 2008.

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

OKAMOTO, Y., NAGATA, K., ADACHI, T., IMANAKA,T., INAMURA, Y., TAKYU, T. *J. of Physical Chemistry*, 95, 310: 1991.

PASSOS, F.B., OLIVEIRA, E.R., MATTOS, L. V., NORONHA, F.B., 2005. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/CexZr1-xO2 catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts, *Catalysis Today*, 101, 23-30.2005.

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

URASAKI, K., TOKUNAGA, K.; SEKINE, Y.; MATSUKATA, M.;KIKUCHI, E. Production of hydrogen by steam reforming of etanol over cobalto and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 5, p.600-604, 2008.

WANG, W.; WANG Y. Q. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. *Int. J. Energy Res.*, v. 32, p. 1432–1443, 2008.