

INFLUÊNCIA DOS SUPORTES Nb_2O_5 E CeO_2 NA ESTABILIDADE DE CATALISADORES Cu-Ni EM REAÇÕES COM ETANOL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

I. D. PONTES, F. A. DA SILVA, M. H. N. O. SCALIANTE, M. DESOUZA, N. R. C. FERNANDES-MACHADO

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: nadia@deq.uem

RESUMO – O aumento dos problemas ambientais devido ao uso de combustíveis fósseis tem estimulado a busca por novas alternativas de combustíveis de fontes renováveis, como o uso de hidrogênio em células a combustível. Por isso a pesquisa da produção de hidrogênio a partir do etanol tem sido objeto de numerosos trabalhos de pesquisa. Com o objetivo de desenvolver novos catalisadores para essa reação, estudou-se neste trabalho dois catalisadores diferentes, Cu/Ni/ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Cu/Ni/ CeO_2 . O catalisador suportado em Nb_2O_5 apresentou alta conversão e baixa estabilidade devido à alta formação de coque. Por outro lado, o catalisador suportado em CeO_2 apresenta baixa seletividade e baixa conversão, mas é muito mais estável.

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia, crescente em todas as partes do mundo, vem fazendo com que, diariamente, milhões de toneladas de poluentes sejam lançados na atmosfera, sendo principalmente de gases derivados da queima de combustíveis fósseis contribuindo para um aumento bastante significativo do efeito estufa. Em vista disso, o aumento da importância dos processos ambientalmente corretos tem conduzido a ciência rumo ao desenvolvimento de novas tecnologias, como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível.

Em função disso, há uma busca intensa pela maior eficiência na produção de hidrogênio a partir de tecnologias consolidadas como a reforma de metano e metanol com vapor d'água. Paralelamente, a busca por novas tecnologias que utilizem materiais não fósseis ganhou destaque. Com o agravamento das questões ambientais em todo o planeta, a utilização de fontes não fósseis em toda a matriz energética levou à comunidade científica a se interessar pelo estudo da reforma do etanol por vapor d'água. O etanol é um material de origem não fóssil, provém de fonte renovável, sendo particularmente interessante nas regiões com grandes produções de cana-de-açúcar ou cereais. Em países como o Brasil essa alternativa é particularmente atraente, pois etanol é produzido em larga escala, a partir da cana-de-açúcar, matéria prima, do ponto de vista energético, conhecidamente mais eficiente que o milho, por exemplo (Garoma *et al.*, 2012).

Para a produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do etanol, vem sendo desenvolvidos alguns catalisadores bimetálicos suportados. O CeO_2 tem sido estudado como suporte desses catalisadores (Kugai *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2010), assim como Nb_2O_5 (Alonso *et al.*, 2009; Guarido *et al.*, 2009). Como fase ativa há muito estudo já desenvolvido com os metais Cu e Ni (Wang *et al.*, 2009).

Nesse trabalho serão analisadas a conversão de etanol e a seletividades dos produtos nos catalisadores $1\text{Cu}/5\text{Ni}/\text{CeO}_2$ e $1\text{Cu}/5\text{Ni}/0,1\text{NaO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, sendo os resultados interpretados segundo os dados de caracterização desses catalisadores.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos catalisadores

Para o preparo do catalisador $1\text{Cu}/5\text{Ni}/\text{CeO}_2$, nitrato de cobre e nitrato de níquel foram adicionados simultaneamente ao suporte CeO_2 por impregnação úmida. Sendo impregnados 1% e 5% em massa de cobre e níquel respectivamente. O precursor foi seco a 100°C por 24 h e em seguida calcinado a 550°C por 5 h.

$1\text{Cu}/5\text{Ni}/0,1\text{NaO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi preparado por impregnação úmida simultânea de nitrato de cobre, nitrato de níquel e nitrato de sódio em Nb_2O_5 , oriundo da calcinação de ácido nióbio (HY-340, CBMM) a 500°C por 5 h. Após a impregnação de 1%, 5% e 0,1% em massa de cobre, níquel e óxido de sódio (NaO_2), respectivamente. O precursor foi seco a 100°C por 24 h e em seguida calcinado a 500°C por 5 h.

2.2 Análise textural

A análise textural foi feita no equipamento Quantachrome Nova-1200 por adsorção/dessorção de N_2 à temperatura de vaporização de N_2 líquido.

2.3 Difração de raio-X (DRX)

As amostras calcinadas foram analisadas em um equipamento da marca Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, a uma velocidade de varredura igual a $2^\circ/\text{min}$ no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

2.4 Redução a temperatura programada (RTP)

A redução à temperatura programada dos precursores calcinados foi realizada com uma massa de catalisador de aproximadamente 200 mg, submetida a um aumento programado de temperatura, na presença de uma mistura contendo 1,75% H_2/Ar , a uma vazão de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até 1000°C . A RTP foi realizada em equipamento construído no DEQ/UEM para esse fim, com detector de condutividade térmica (DCT).

2.5 Dessorção à temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

A técnica da dessorção de amônia à temperatura programada foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET-3000.

2.6 Testes catalíticos

As reações catalíticas foram desenvolvidas em um reator de 27 cm³. Os testes aconteceram a 450°C e pressão atmosférica. A massa de catalisador (1,5 g) foi mantida constante, com variação de: razão molar C₂H₅OH/H₂O, 1/10 e 1/3 e velocidade espacial horária mássica, 57 e 43 dm³/h.g_{cat}, respectivamente. Objetivou-se realizar 8 h de reação em cada teste catalítico. Antes dos testes, os catalisadores foram ativados *in situ* com patamares de aquecimento de 100°C (0,5 h), 200°C (1 h) e 500°C (5 h), sob um fluxo de N₂-H₂ (40% em volume H₂), a uma vazão de 50 cm³/min. A fração de produtos gasosos foi analisada em linha no cromatógrafo Trace GC da Thermo Finnigan com detector DCT e a fração líquida foi analisada em um cromatógrafo gasoso Agilent 7890A com detector DCT também.

A distribuição de produtos ou a seletividade, apresentados nesse trabalho foram calculadas a partir da equação (1), em que n_{i,j} produzido é a quantidade molar do componente i aferido na j-ésima hora (i=H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, acetaldeído e éter etílico), n_{total} produzido é o número total de moles dos produtos, com exceção da água e N_h é o número total de horas.

$$\text{Distribuição } i \% = \frac{\sum_{j=1}^{N_h} \frac{n_{i,j} \text{ produzido}}{n_{\text{total produzido}}} \times 100 \%}{N_h} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise textural

Os resultados da análise textural, extraídos das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores, apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise textural por N₂ adsorção/dessorção.

	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Raio médio dos poros (Å)
Cu/Ni/Ce₂O	48	5,47x10 ⁻²	23
Cu/Ni/Na₂O/Nb₂O₅	21	2,48x10 ⁻²	24

Os dados da Tabela 1 mostram que o catalisador Cu/Ni/Ce₂O é um material mais poroso

que o catalisador Cu/Ni/Nb₂O₅, mas com diâmetro médio de poros iguais.

3.2 Difração de raio-X

A Figura 1 apresenta o DRX dos catalisadores. O catalisador Cu/Ni/CeO₂ apresentou liga metálica de Cu_xNi_{1-x}, assim como no trabalho de Rao *et al.* (2012). Já o catalisador Cu/Ni/Nb₂O₅ possui apenas os componentes cristalinos esperados.

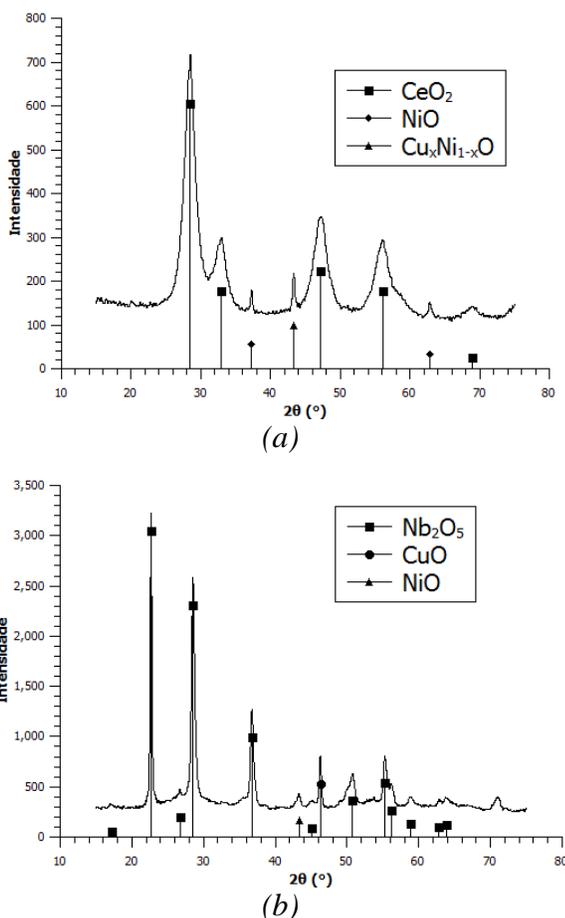


Figura 1 – Difratoograma de raio-X para os catalisadores, (a) Cu/Ni/CeO₂ e (b) Cu/Ni/Nb₂O₅.

3.3 Redução à temperatura programada (RTP)

A Figura 2 apresenta os perfis de redução à temperatura programada. O catalisador Cu/Ni/CeO₂ apresentou um pico de redução, provavelmente da liga metálica Cu_xNi_{1-x} em 378°C, temperatura próxima à encontrada em Rao *et al.* (2012). Houve também uma redução de NiO a 515°C (Ungureanu *et al.*, 2013). Já o CeO₂ apresentou três picos de redução próximo a 430°C, 555°C e 705°C valores acima dos encontrados em trabalhos anteriores (Désaunay *et al.*, 2013 e

Fornasiero *et al.*, 1999), mas era esperado um deslocamento do pico para temperaturas maiores, pois devido à baixa vazão de H₂ aplicada nessa análise é possível que haja efeitos de difusão e de transferência de massa.

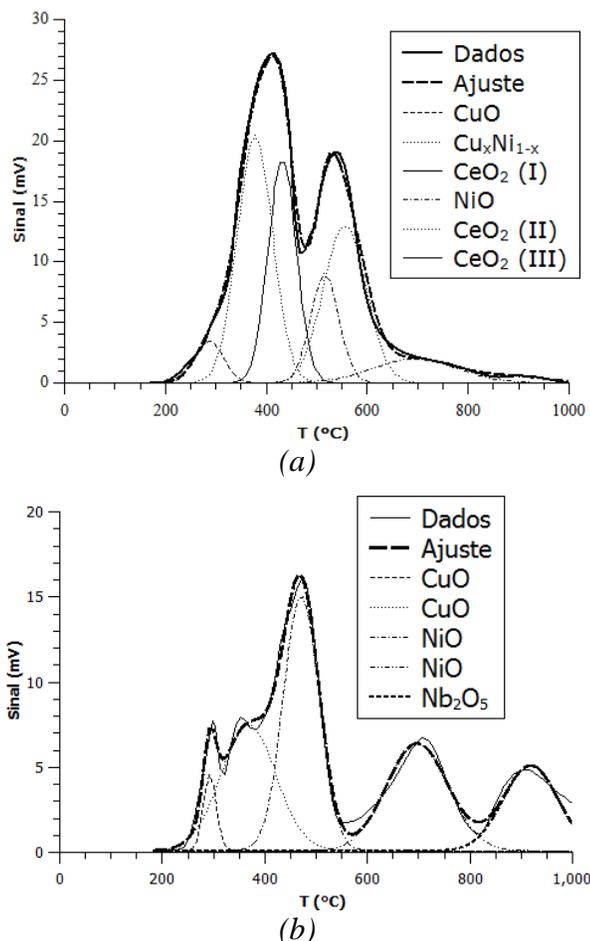


Figura 2- Redução à temperatura programada, (a) Cu/Ni/CeO₂ e (b) Cu/Ni/Nb₂O₅.

O perfil de redução do catalisador Cu/Ni/Nb₂O₅ apresenta dois picos de redução de CuO (292 e 368 °C) de acordo com Fierro *et al.* (1994), assim como dois picos de redução de NiO (471 e 697 °C) (Ungureanu *et al.*, 2013) e por fim um pico de redução a 918°C de Nb₂O₅ (Alonso *et al.*, 2009).

3.4 Dessorção à temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

O resultado do DTP apresentou uma quantidade de NH₃ desorvida de 0,28 mmol/g_{cat} para o catalisador Cu/Ni/CeO₂ e 0,025 mmol/g_{cat} para o catalisador Cu/Ni/Nb₂O₅, indicando que o catalisador Cu/Ni/CeO₂ é onze vezes mais ácido que o Cu/Ni/Nb₂O₅. Essa acidez do suporte CeO₂ deve-se ao uso do óxido comercial no presente trabalho, que pode ter acidez residual pelo método de síntese ou devido a temperatura de calcinação (Dature *et al.*, 1999).

3.5 Reação catalítica

Na Figura 3 encontram-se as distribuições dos produtos das reações catalíticas. Observa-se que o catalisador Cu/Ni/CeO₂ viabilizou a produção de uma grande quantidade de éter etílico, o que é característico de catalisadores com sítios ácidos na superfície, tal característica é notável na análise de DTP. Apesar da produção considerável de éter etílico, a distribuição de produtos desse catalisador é muito boa, percebe-se que há pouca presença de CH₄ e CO, isso deve ser atribuído à alta porosidade desse catalisador em comparação ao outro. A porosidade pode influenciar no tempo em que as moléculas ficam em contato com a superfície do catalisador, devido à maior dificuldade de difusão que elas encontram.

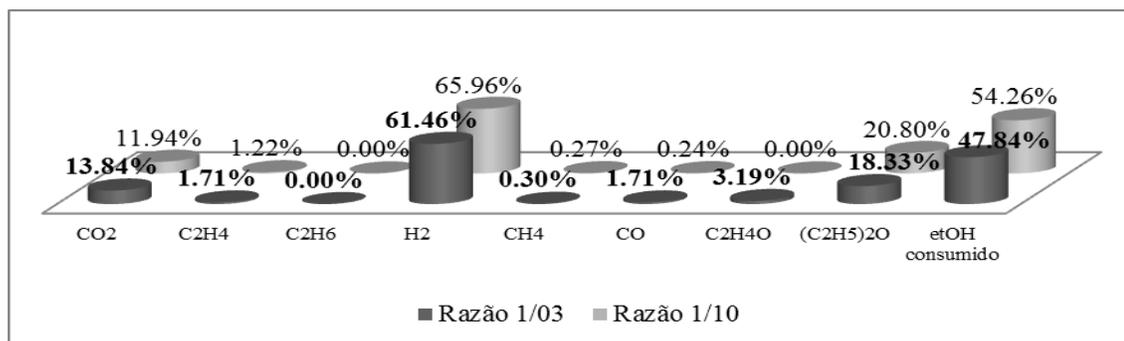
O catalisador suportado em Nb₂O₅ foi altamente instável. A reação com razão C₂H₅OH/H₂O de 1/10 produziu uma grande quantidade de coque a ponto de entupir o sistema e inviabilizar a conclusão das 8 h de reação. Quando a razão foi de 1/3 o sistema não entupiu a ponto de impedir o procedimento da reação, porém as últimas 4 h não apresentaram balanço de massa coerente, devido à grande formação de coque, o que impediu a passagem do reagente na vazão inicial. Porém, esse catalisador apresentou alta conversão e boa produção de hidrogênio.

As reações realizadas à razão C₂H₅OH/H₂O de 1/3 alcançaram menor conversão, mesmo sendo ela a velocidade espacial horária mássica menor, ou seja, o aumento da quantidade de água favoreceu maior conversão em detrimento à velocidade espacial maior.

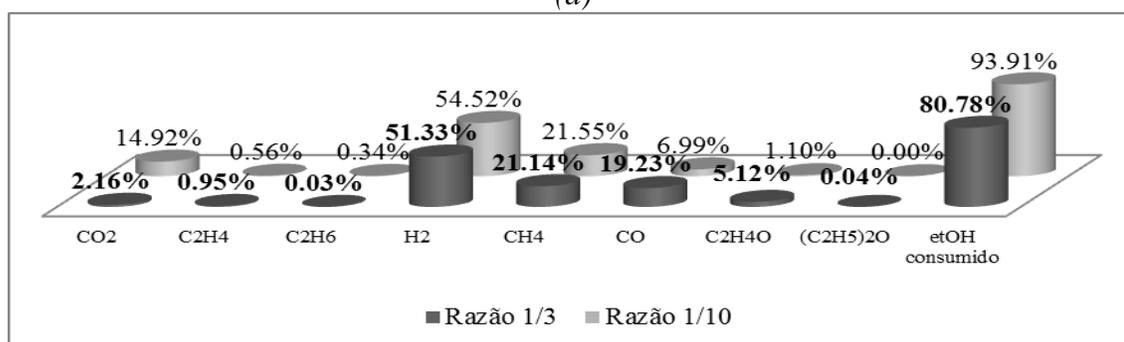
Outro ponto importante observado na Figura 3 é a similaridade da seletividade dos produtos nas duas razões C₂H₅OH/H₂O para o catalisador suportado em CeO₂. Isso se deve às características do suporte, por possuir grupos hidroxilas em sua superfície, viabiliza a adsorção do etanol, além da facilidade de variar seu estado de oxidação (Lima *et al.*, 2008). Dessa forma, diante de tantas vantagens para a adsorção do etanol, a quantidade de água, apesar de ter influência, não alterou muito a seletividade das reações.

Já o catalisador suportado em Nb₂O₅ apresentou diferenças na seletividade dos produtos para as diferentes razões C₂H₅OH/H₂O. Percebe-se que a maior quantidade de água favoreceu a reação *shift* (2) e conseqüentemente a quantidade de CO₂ e H₂ aumentou, favorecendo a última etapa da reforma. A quantidade de acetaldeído também diminuiu devido ao princípio de Le Chateliêr, de acordo com as reações (2) e (3). A maior quantidade de água na reação também dificultou a desidratação do etanol, o que pode ser notado pela ausência do éter etílico e o decréscimo da quantidade de eteno.





(a)



(b)

Figura 3 – Distribuição de produtos das reações catalítica com C₂H₅OH/H₂O (1/10) e (1/3), (a) Cu/Ni/CeO₂ e (b) Cu/Ni/Nb₂O₅.

4. CONCLUSÃO

Esse trabalho proporcionou uma análise crítica sobre o tipo de suporte utilizado e suas implicações no desempenho catalítico. As reações com o catalisador suportado em CeO₂ apresentaram alta produção de éter etílico devido à acidez deste catalisador observada na análise de DTP. A variação da quantidade de água presente nessas reações não demonstrou exercer grande influência na distribuição dos produtos, apenas ocasionou uma maior conversão. Este catalisador, no entanto, é bastante estável.

O catalisador Nb₂O₅ apresentou baixa estabilidade e alta conversão. A razão C₂H₅OH/H₂O demonstrou exercer influência considerável ao observarmos a distribuição dos produtos, sendo que com razão 1/10 houve maior produção de CO₂ e H₂.

5. REFERÊNCIAS

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; SANTOS, O. A. A.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 34, p. 3333 – 3341, 2009.

DATURI, M.; BINET, C.; LAVALLEY, J. C.; GALTAYRIES, A.; SPORKEN, R. Surface investigation on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 5717-5724, 1999.

DÉSAUNAY, T.; BONURA, G.; CHIDO, V.; FRENI, S.; COUZINIÉ, J.-P., BOURGON, J.; INGUEDÉ, A.; LABAT, F.; ADAMO, C.; CASSIR, M. Surface-dependent oxidation of H_2 on CeO_2 surfaces. *J. Catal.*, v. 297, p. 193, 2013.

FIERRO, G.; JACONO, M. L.; INVERSI, M.; PORTA, P.; LAVECCHIA, R.; CIOCI, F. A study of anomalous temperature-programmed reduction profile of Cu_2O , CuO , e $Cu-ZnO$ catalysts. *J. Catal.*, v. 148, p. 709-721, 1994.

FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M.; KASPAR, J. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. *Catal. Today*, v. 50, p. 285, 1999.

GAROMA, T.; BEN-KHALED, M.; BEYENE, A. Comparative resource analyses for ethanol produced from corn and sugarcane in different climatic zones. *Int. J. Energy Res.*, v. 36, p. 1065–1076, 2012.

GUARIDO, C. E. M.; CESAR, D. V.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb_2O_5 catalyst. *Catal. Today*, v. 142, p. 252–257, 2009

KUGAI, J.; VELU, S.; SONG, S. Low-temperature reforming of ethanol over CeO_2 -supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. *Catal.Lett.*, v. 101, Nos. 3–4, 2005 .

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; JACOBS, G.; B. H. DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. New approaches to improving catalyst stability over Pt/ceria during ethanol steam reforming: Sn addition and CO_2 co-feeding. *Appl. Catal.*, B, v. 96, p.387–398, 2010.

LIMA, S. M.; CRUZ, I. O.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L.V., NORONHA, F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over $Pt/CeZrO_2$ catalyst. *J. Catal.*, v. 257, p. 356–368, 2008.

RAO, G. R.; MEHER, S. K.; MISHRA, B. G.; CHARAN, P. H. K. Nature and catalytic activity of bimetallic $CuNi$ particles on CeO_2 support. *Catal. Today*, v. 198, p. 140– 147, 2012.

UNGUREANU, A.; DRAGOI, B.; CHIRIEAC, A.; CIOTONEA, C.; ROYER, S.; DUPREZ, D.; MAMEDE, A. S.; DUMITRIU, E. Composition-dependent morphostructural properties of Ni–Cu oxide nanoparticles confined within the channels of ordered mesoporous SBA-15 silica. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, p. 3010-3025, 2013.

WANG, F.; LI, Y.; CAI, W.; ZHAN, E.; MU, X.; SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. *Catal.Today*, v. 146, p. 31, 2009.