

## **EFEITO DA COMPOSIÇÃO METÁLICA NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DE Co E Ni PARA REFORMA A VAPOR DO ETANOL**

A. H. BRAGA<sup>1</sup>, D. C. de OLIVEIRA<sup>2</sup>, <sup>1</sup> J. M. C. BUENO<sup>1</sup> e J. B. O. SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron  
E-mail para contato: joaobatista@ufscar.br

**RESUMO** – O efeito da variação da composição Co/Ni em catalisadores visando modificação das propriedades para controle do acúmulo de carbono, perda de sítios devido à oxidação, e a minimização da formação de metano durante a reação de reforma, foi avaliado. Foram preparados catalisadores monometálicos de Ni e Co e bimetálico de Co e Ni, na relação 1Co:1Ni, por impregnação sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no teor mássico de 8% de metal. A caracterização realizada aponta que existe formação de um espinélio, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que ao ser reduzido forma uma liga entre os metais, e esta liga muda a interação das espécies adsorvidas e a distribuição dos produtos. Consequentemente ocorre diminuição da formação de metano. Espécies de oxigênio na superfície são mais reativas no catalisador bimetálico, favorecendo a oxidação do carbono formado durante a reação de reforma, sem a perda de sítios metálicos. Os catalisadores monometálicos mostraram formação de carbono, especialmente Ni devido à baixa concentração de Ni–O, e desativação por oxidação, no Co devido à perda de sítios pela formação de Co–O. Assim, o equilíbrio entre oxidação do carbono e ativação do etanol foi encontrado, diminuindo o acúmulo de C e a desativação catalítica.

### **1. INTRODUÇÃO**

A pesquisa por novos vetores energéticos aponta o Hidrogênio como uma solução viável e livre da emissão de carbono. A reforma a vapor do etanol (RVE) tem se mostrado interessante para este fim (Liberatori *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2009). Neste caso, catalisadores a base de Ni são ativos e de baixo custo, no entanto, sofrem desativação devido ao acúmulo de carbono, além de formar grandes quantidades de metano, o que é indesejável. O acúmulo de carbono é menor em catalisadores de cobalto, mas durante a RVE as espécies de Co metálico sofrem oxidação, o que também pode levar à desativação. Os caminhos para a RVE são diferentes para os dois metais: em superfícies de Ni, os radicais CH<sub>x</sub> e CO sofrem rearranjo e ocorre dessorção do metano. Já no Co, a interação desses radicais é mais forte, então a quebra das ligações C – H ocorre, resultando em carbono na superfície.

Nós temos mostrado que a estratégia para controlar o acúmulo de carbono é aumentar a quantidade de oxigênio disponível, equilibrando assim as taxas de ativação do etanol e oxidação do

carbono através do uso de suportes com capacidade de estocagem de oxigênio (Ávila-Neto *et al.*, 2012). Além disso, as espécies de óxido podem ser alcançadas com partículas pequenas, que são mais reativas, e através da formação de catalisadores bimetálicos, nos quais as mudanças nos efeitos eletrônicos podem melhorar a afinidade de alguns metais por oxigênio.

Recentemente, catalisadores bimetálicos de Co e Ni foram explorados nas reações de reforma do metano por alguns autores (Zhang *et al.*, 2007; Takanabe *et al.*, 2005; Althenayan *et al.*, 2010). O desempenho desses catalisadores é interessante, desde que eles são mais ativos em alguns casos e são resistentes ao acúmulo de carbono, embora as razões para esses efeitos ainda sejam desconhecidas. A literatura sugere que o espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  pode ser formado durante a calcinação e a redução deste material pode originar uma liga CoNi (Takanabe *et al.*, 2005; Althenayan *et al.*, 2010). A liga parece ser a chave para esses efeitos.

Assim, o objetivo geral deste trabalho é preparar um catalisador bimetálico de Co e Ni que seja resistente ao acúmulo de carbono sobre a superfície durante a RVE. O objetivo específico é entender como o catalisador bimetálico reduz a desativação durante a RVE.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação dos catalisadores

O suporte,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , foi preparado usando o método sol-gel, como descrito por Ávila-Neto *et al.* (2012). A hidrólise do tri-sec-butilato de alumínio (TSBA) e envelhecimento ocorreram a 70 °C sob agitação. Todos os precursores, TSBA e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , foram usados como recebidos e solubilizados juntos em etanol. Então, água deionizada foi adicionada à solução; uma hora depois,  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adicionado para catalisar as reações de hidrólise/condensação. As relações molares usadas foram 0,052 Al: 0,026 Mg: 1,670 EtOH: 0,234  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,190  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em seguida, a suspensão foi agitada por 14 h e seca em 25° C e pressão atmosférica. O sólido foi calcinado a 800 °C por 4 h, a uma taxa de 4°C min<sup>-1</sup>.

Os catalisadores foram preparados por impregnação seca de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em quantidades desejadas para obter um teor em massa de 8 %. A amostra bimetálica foi preparada por co-impregnação. O sólido foi calcinado a 550 °C por 6 h com uma taxa de 3°C min<sup>-1</sup>. Os catalisadores foram nomeados como 8Co, 8Ni e 4Co4Ni, onde x(Co, Ni, CoNi) é o teor mássico de metal.

### 2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (Rigaku Multiflex) usando um passo de 0,1 ° s<sup>-1</sup>, na faixa de 2θ de 5 a 90°. Perfis de redução (TPR) foram medidos por espectroscopia de absorção de raios X (XANES), que é uma técnica sensível ao estado de oxidação. Os experimentos resolvidos na temperatura foram realizados na linha de luz DXAS do (LNLS). Uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> de 5 %  $\text{H}_2/\text{He}$  passou através de 60 mg de amostra, que foi colocada em um reator tubular de quartzo. A temperatura foi aumentada a 750 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo 1 h sob fluxo nesta temperatura. Os espectros de XANES foram adquiridos nas bordas de absorção dos dois elementos, Co (7709 eV) e/ou Ni (8333 eV) e adquiridos por um detector CCD. Foi realizada

uma combinação linear (CL) entre as referências metálicas e de óxidos de Ni e Co, e os espectros das amostras, para medir a evolução de espécies durante o experimento. Os dados foram processados usando o software *Athena* do pacote *IFEFFIT* (Bordiga *et al.*, 2013). Estes experimentos foram usados na ativação dos catalisadores antes da reação RVE.

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada para avaliar a composição de superfície e também para observar o estado eletrônico dos catalisadores. Os espectros foram adquiridos no LNLS usando um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-HS 3500 150 analyzer) com analisador hemisférico contendo nove canais de detecção, empregando radiação  $K\alpha$  do Al (1486.6 eV). O analisador foi operado em energia de passagem constante ( $E_{\text{pass}} = 40$  eV). Energias de ligação foram referenciadas à transição Al 2p (74.11 eV) da  $\gamma$ -alumina. O nível de vácuo nos experimentos foi menor que  $10^{-8}$  mbar. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas.

## 2.1. Atividade catalítica

A reação RVE foi conduzida da mesma maneira que os experimentos de redução. O TPR foi usado como etapa de ativação para reduzir os catalisadores. O reator foi alimentado com uma relação molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$  de 6/1, usando saturadores. A composição na fase vapor foi de 0,44% EtOH: 2,72%  $\text{H}_2\text{O}$ :balanço de He. A temperatura foi aumentada para 500°C e 550°C a uma taxa de 10°C  $\text{min}^{-1}$ , permanecendo 30 min em cada etapa. Todos os experimentos foram realizados sob a mistura de RVE. Espectros de XANES foram medidos durante a reação, como descritos anteriormente. O acúmulo de carbono foi medido por oxidação à temperatura programada dos catalisadores usados após 6 h de reação a 550 °C.

Medidas de TPSR (reação à temperatura programada de superfície) foram realizadas em uma unidade catalítica operando em pressão atmosférica, acoplada a um cromatógrafo a gás. 120 mg de amostra foram colocadas em um reator tubular de quartzo e submetida à redução com fluxo de  $\text{H}_2$  puro, a 750 °C, por 1 h. Após, resfriou-se o sistema e a mistura reacional, na razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$  6/1, foi alimentada através de saturadores, com vazões ajustadas para se obter o mesmo tempo de residência usado nos experimentos de XANES. A temperatura foi variada em passos de 50 °C, onde as medidas foram realizadas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Padrões de difração das amostras calcinadas exibiram picos de difração de baixa intensidade relacionados ao NiO fcc para 8Ni e somente picos de estrutura tipo espinélio para os catalisadores 8Co e 4Co4Ni, sugerindo que pequenos cristalitos de espinélio são formados sobre o suporte. Como a estrutura do óxido formado durante a calcinação é a mesma que a do suporte, a difração de óxidos de Co ou Co-Ni é indistinguível. A literatura relata a formação da fase  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  sobre diferentes suportes a partir do desaparecimento dos picos relacionados ao NiO (Zhang *et al.*, 2007; Takanabe *et al.*, 2005; Andonova *et al.*, 2011). Este espinélio quando se reduz pode formar a liga Co-Ni, com o aparecimento de reflexões devidas à liga CoNi (Althenayan *et al.*, 2010).

A composição da superfície de Co e Ni, e energias de ligação (BE) de elétrons internos Co e Ni 2p<sub>3/2</sub> para as amostras calcinadas é apresentada na Tabela 1. Pode ser visto que a interação dos dois

metais no sistema bimetalico causa um deslocamento no Ni para maior BE e no Co para menor BE. As BE sugerem que Ni está em um ambiente deficiente em elétrons, ao contrário do Co. Este deslocamento mostra que existe interação entre os dois metais, conforme mostra Zhang e colaboradores (2007). O espectro do Co no catalisador bimetalico (Figura 1) também mostra presença de dois estados de oxidação, o que pode estar relacionado à  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , embora somente um pico satélite possa ser distinguido. No catalisador monometalico de Co, somente um pico e um satélite da espécie  $\text{Co}^{3+}$  estão presentes. Interessante notar que a análise de Ni e Co na superfície mostra enriquecimento de Ni. A alta concentração do Ni na superfície, que pode ter suas propriedades eletrônicas modificadas, pode ser importante no controle da desativação.

Tabela 1 – Energias de ligação (eV) de elétrons internos, relação atômica na superfície nas amostras calcinadas e taxa de formação de carbono

Amostra	Co $2p_{3/2}$	Ni $2p_{3/2}$	Co/Mg+Al	Ni/Mg+Al	Ni/Co	$r_{\text{carbono}}/\mu\text{mol gcat}^{-1} \text{h}^{-1}$
8Ni	—	855,50	—	0,273	—	0,266
4Co4Ni	780,83	855,71	0,029	0,059	2,0	0,146
8Co	780,99	—	0,033	—	—	0,127

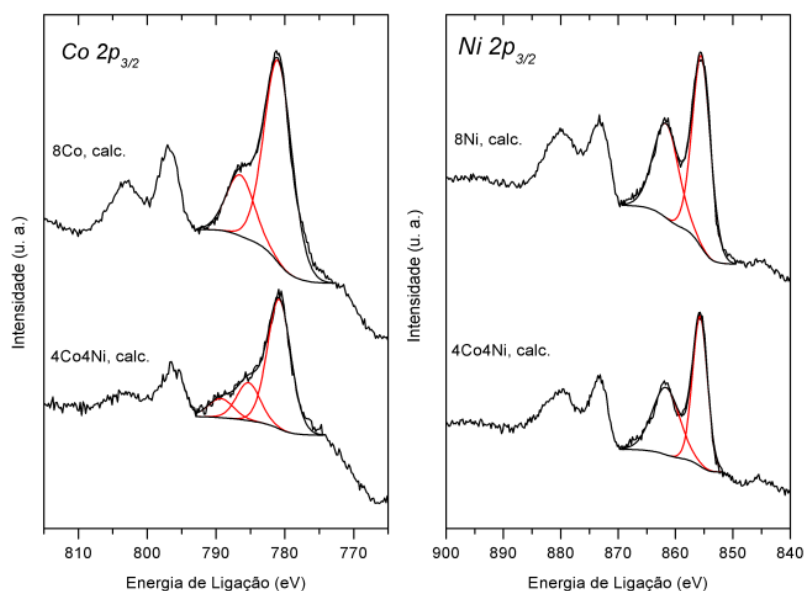


Figura 1 – Espectros de XPS de Ni  $2p_{3/2}$  e Co  $2p_{3/2}$  em catalisadores de Ni e Co calcinados a 550 °C.

O ajuste dos espectros de XANES nas amostras calcinadas mostrou somente  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no catalisador 8Co (Figura 2d) e cerca de 10%  $\text{CoO}$ /90 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no catalisador 4Co4Ni (Figura 2c). Ambas as amostras de Ni apresentaram 100 % de  $\text{NiO}$  (Figuras 2a e b).

Os espectros resolvidos na temperatura, durante a redução, indicam que a transição de  $\text{Co}^{3+}$ , na fase espinélio, para  $\text{CoO}$  é mais fácil no catalisador bimetálico, bem como de  $\text{CoO}$  para  $\text{Co}$ , comparado ao monometálico de 8Co. Neste último, alta quantidade de  $\text{Co}^{2+}$  permanece na amostra no final da redução, que é oposto ao catalisador bimetálico. A redução de  $\text{NiO}$  a  $\text{Ni}^0$  começa por volta de  $400^\circ\text{C}$  para ambas as amostras de Ni, embora ao final da redução, o catalisador bimetálico tem  $\text{NiO}$  remanescente, no mesmo nível que  $\text{CoO}$ . A redução simultânea dos óxidos de Co e Ni e a mesma concentração final de óxido sugerem que a formação de liga pode ocorrer devido à redução da estrutura do tipo  $\text{M}^{2+}(\text{M}^{3+})_2\text{O}_4$  formada na calcinação (Zhang *et al.*, 2007; Takanabe *et al.*, 2005; Althenayan *et al.*, 2010).

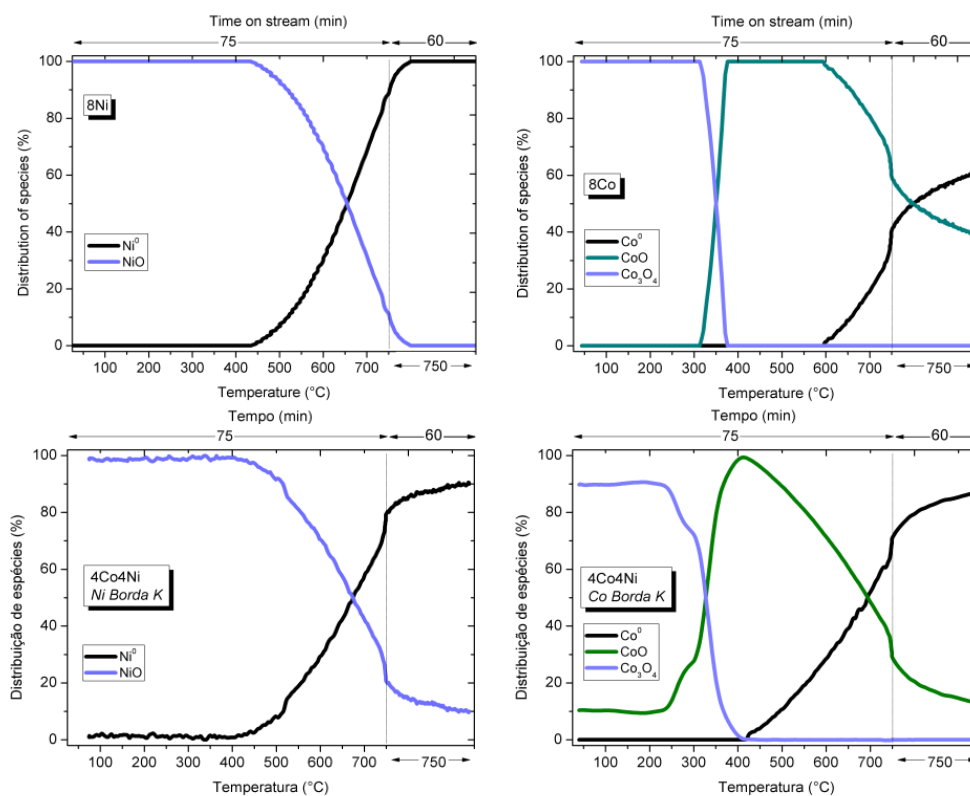


Figura 2 – Combinação linear realizada com os espectros de XANES durante redução dos catalisadores (a) 8Ni, (b) e (c) 4Co4Ni, e (d) 8Co.

A dependência dos produtos formados com a composição dos catalisadores e apresentada na Figura 3. A adsorção do etanol e desidrogenação ocorrem a baixas temperaturas para todos os catalisadores. A quebra da ligação C-C é favorecida pelo aumento da temperatura, seguida pela dessorção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ , principalmente no catalisador de 8Ni.

Provavelmente, devido à baixa interação do Ni pelo radical  $\text{CH}_x$ , um rearranjo entre esta espécie e hidrogênio na superfície metálica pode facilmente gerar  $\text{CH}_4$  entre  $300$  e  $450^\circ\text{C}$ , o que explica a alta formação deste gás nos catalisadores de Ni (Figura 3) (Liberatori *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2009). A

diminuição na formação de  $\text{CH}_4$ , que segue a ordem  $8\text{Ni} > 4\text{Co}4\text{Ni} > 8\text{Co}$ , pode ser devida à forte interação dos radicais  $\text{CH}_x$  e o metal, especialmente sobre Co. Isso pode ser devido a maior interação entre estes radicais e a superfície do Co. A adição de Co ao Ni pode ser favorável por diminuir a extensão da formação de  $\text{CH}_4$ , melhorando assim as propriedades do catalisador de Ni. Metano também pode ser formado a partir da hidrogenação de CO e  $\text{CO}_2$  que advém das reações de reforma. Neste caso, fica evidente que Co tem a propriedade de promover esta reação em temperaturas acima de 500 °C.

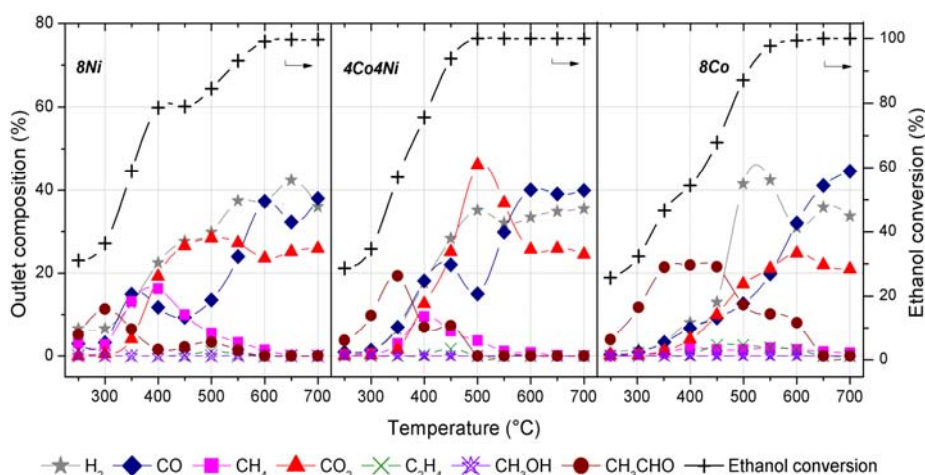


Figura 3 – Distribuição de produtos de reação, em função da temperatura para os catalisadores (a) 8Ni, (b) 4Co4Ni e (c) 8Co reduzidos a 750 °C.

Finalmente, a reforma de espécies  $\text{CH}_x$  ocorreu em temperaturas acima de 400°C, quando  $\text{CO}_2$  começa a ser formado, indicando que a ativação da água está ocorrendo nesta região de temperatura (Liberatori *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2009). Na reação RVE acompanhada por XANES, Figura 4, é observada a oxidação das partículas metálicas em baixas temperaturas (até por volta de 300 °C), que é a faixa de temperatura em que ocorre dessorção de acetaldeído. Conforme a temperatura aumenta, e devido à quebra da ligação C-C, os catalisadores voltam a se reduzir, e quando atingem os patamares, nas temperaturas típicas de reforma, as espécies tendem a se equilibrar.

Na presença de Co, a formação de espécies oxidadas durante a reação aumenta com a presença de Co. Isto está de acordo com a alta afinidade de Co por oxigênio (Jones *et al.*, 2009). Esse fato também explica a perda de atividade observada no catalisador 8Co. De acordo com van Steen e colaboradores (2005), partículas de Co menores que 4 nm são instáveis e sofrem oxidação facilmente na presença de vapor de água devido ao aumento da energia livre na superfície. No entanto, em condições de reforma, esta alta formação de óxido pode tornar-se um sistema metaestável (van Steen *et al.*, 2005), e pode ocorrer segregação das partículas de  $\text{CoO}$ , inativo para reforma, e Co, que são os sítios para reforma.

A formação de liga CoNi muda sensivelmente as propriedades de oxirredução do catalisador, de modo que estabiliza o Co, que se oxida menos (Figura 4). A interação dos metais também muda a natureza do oxigênio na superfície dos catalisadores e, portanto, a reatividade, que está relacionada com a mobilidade da ligação Metal-O. Então, existe uma maior concentração



desta espécie de oxigênio no catalisador bimetalico do que no catalisador monometálico de Ni e esta espécie está mais disponível para oxidação do carbono no bimetalico que no Co monometálico. Neste último, a ligação Co-O pode ser forte o bastante, não permitindo que o oxigênio oxide o carbono.

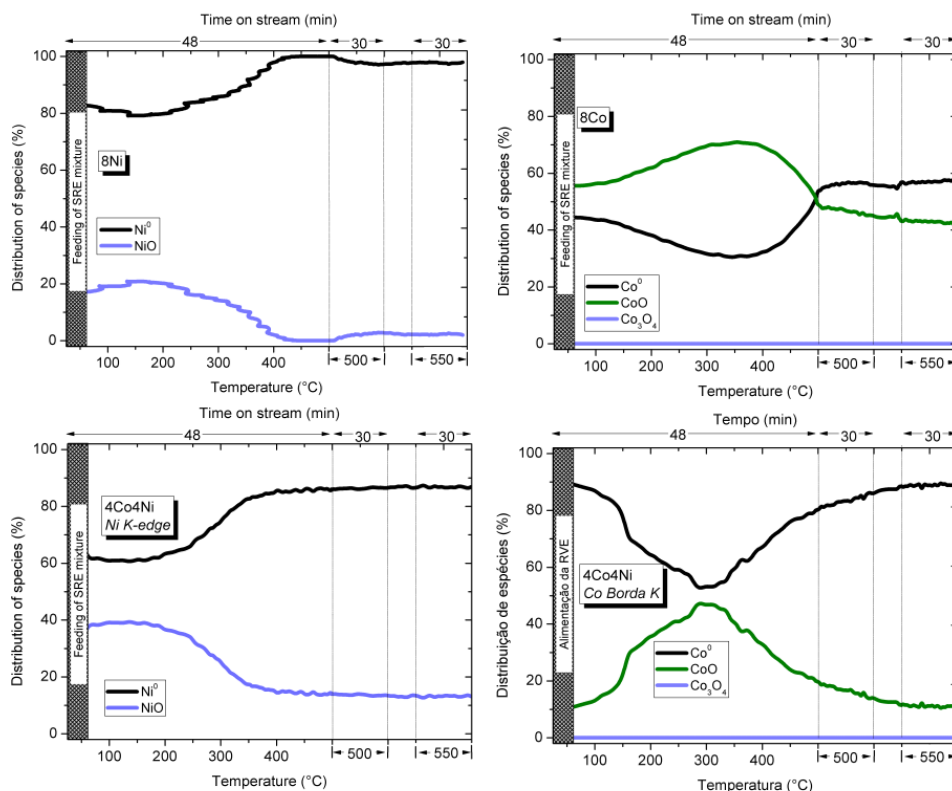


Figura 4 – Evolução de espécies de Co e Ni durante RVE, calculada por combinação linear entre espectros das amostras e referências metálicas e de óxidos.

Testes de estabilidade na RVE foram realizados para avaliar a quantidade de carbono acumulado (Tabela 1). O catalisador 8Co aparenta ser estável, no entanto exibe formação de grandes quantidades de acetaldeído, características de oxidação das partículas de Co, conforme visto por XANES. O catalisador bimetalico CoNi, devido à presença do oxigênio mais reativo na superfície, é mais estável que o monometálico de Co, e forma menos metano que o monometálico Ni e menos acetaldeído que 8Co, sendo um catalisador mais eficiente para reforma, já que a formação destes produtos é indesejada. Além disso, este catalisador é tolerante ao acúmulo de carbono (Tabela 1), já que exibe menor taxa de formação de carbono que o Co, no entanto, sem a formação acentuada de produtos indesejáveis.

## 4. CONCLUSÕES

A formação da liga CoNi durante redução do espinélio  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  promove mudanças na reatividade do oxigênio na superfície, melhorando a disponibilidade deste para oxidação do carbono durante a reação; assim o catalisador bimetálico é mais resistente ao acúmulo de carbono. Devido à baixa concentração de Ni-O na superfície, este catalisador forma grandes quantidades de carbono. Quanto ao Co, a oxidação severa nesta amostra causa perda de estabilidade, e as espécies Co-O não se mostram disponíveis para oxidação do carbono, levando a desativação catalítica.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao convênio FAPESP-VALE (2010/51277-4) e a Capes pelo apoio financeiro; à equipe do LNLS pelo uso da linha de luz DXAS e o equipamento de XPS.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALTHENAYAN, F. M. *et al.* Bimetallic Co–Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for propane dry reforming: Estimation of reaction metrics from longevity runs. *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, p. 66-73, 2010.
- ANDONOVA, S. *et al.* Structure and redox properties of Co promoted Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 105, p. 346-360, 2011.
- ÁVILA-NETO, C. N. *et al.* Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *J. Catal.*, v. 287, p. 124-137, 2012.
- JONES, G. *et al.*, First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *J. Catal.*, v. 259, p. 147-160, 2009.
- LIBERATORI, J. W. C. *et al.* Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Appl. Catal. A: General*, v. 327, p. 197-204, 2007.
- RIBEIRO, R. U. *et al.* Colloidal Co nanoparticles supported on  $\text{SiO}_2$ : Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 91, p. 670-678, 2009.
- TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.*, v. 232, p. 268-275, 2005.
- van STEEN, E. *et al.*, Stability of Nanocrystals: □ Thermodynamic Analysis of Oxidation and Reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. *J. Phys. Chem. B.*, v. 109, p. 3575-3777, 2005.
- ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K., Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.*, v. 249, p. 300-310, 2007.