

## Aplicação e Caracterização de óxidos mistos do tipo pirocloro para a produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo

K. A. RESENDE<sup>1</sup>, R. C. RABELO NETO<sup>2</sup>, F. B. NORONHA<sup>2</sup>, C. E. HORI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1 K, Bairro Santa Mônica, Uberlândia/MG, 38408-144

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia –INT, Divisão de Catálise e Processos Químicos - DCAP Av. Venezuela, 82, Centro, Rio de Janeiro – RJ, 20081-312, Brasil  
E-mail para contato: cehori@ufu.br

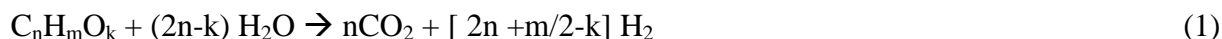
**RESUMO** –Dentre as reações de produção do H<sub>2</sub> a partir da fração aquosa do bio-óleo, a reforma a vapor é a mais empregada. Nesse trabalho, La<sub>2</sub>Zr<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> e La<sub>2</sub>Zr<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>O<sub>7</sub> foram testados como precursores de catalisadores para a reforma a vapor do ácido acético. A caracterização dos materiais foi feita por difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (TPR), dessorção a temperatura programada (TPD) de ácido acético e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de DRX indicaram a formação de uma fase mista, o que foi comprovado pelas imagens de MEV. Os perfis de TPR mostraram que as amostras apresentam razoável grau de redutibilidade. Nas análises de TPD, observou-se que o ácido acético adsorvido se decompõe na superfície com a elevação da temperatura. Os testes catalíticos apontam que as amostras são seletivas para a produção de H<sub>2</sub>, porém apresentam uma baixa estabilidade.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a uma possível escassez dos combustíveis fósseis e dos problemas ambientais ligados à sua utilização, existe um forte interesse no desenvolvimento de fontes renováveis de energia. O hidrogênio é um vetor energético que desperta grande interesse, já que a queima do mesmo libera grandes quantidade de calor, sem contribuir com a liberação de gases tóxicos na atmosfera. Existem diferentes maneiras de obter hidrogênio a partir de fontes renováveis, entre elas, a utilização da biomassa (Bimbela *et al.* 2009). Os dois principais processos termoquímicos para o aproveitamento energético da biomassa são a gaseificação e a pirólise (Vagia e Lemonidou, 2008). A pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio ou vapor d'água (Iwasa *et al.*, 2010). Durante o processo de pirólise da biomassa ocorre principalmente a formação de um líquido de coloração escura chamado de bio-óleo.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos como alcoóis, ácidos, açúcares, aldeídos, cetonas, água e alguns derivados da lignina (Wu e Liu, 2010). Ele possui uma densidade energética cinco vezes maior do que a biomassa, além de poder ser transportado e armazenado mais

facilmente. Desta forma, existem diferentes linhas de pesquisas que estudam a utilização desse líquido como vetor energético como, por exemplo, a aplicação do bio-óleo como diesel (Wu e Liu, 2010). Esse óleo pode ser dividido em duas partes mediante a adição de água. A fração não solúvel em água é rica em compostos derivados da lignina, que podem ser utilizados como substituto natural dos compostos fenólicos ou convertidos em gasolina. Já a fração aquosa é formada de compostos como ácido acético, acetol, butanol, entre outros e pode ser utilizada para a produção de hidrogênio, aumentando o valor agregado do bio-óleo (Medrano *et al.*, 2011). Estudos recentes (Medrano *et al.*, 2011, Bimbela *et al.* (2009) comprovam a viabilidade de aplicar a fração aquosa do bio-óleo aos processos de reforma, visando a produção de hidrogênio. Porém, devido à grande complexidade da composição da fração aquosa do bio-óleo, várias pesquisas utilizam compostos modelos como, por exemplo, o ácido acético, butanol, etanol, fenol e outros. A reforma a vapor de compostos orgânicos é o tipo de processo mais estudado para realizar a produção de H<sub>2</sub>. Essa reação está sendo apresentada pela Equação 1:



A desvantagem da aplicação da reforma a vapor para produzir hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo é a grande quantidade de coque gerada durante esse processo. Esses depósitos de carbono podem se acumular sobre a superfície do catalisador, o que leva a sua desativação e diminui a seletividade para o hidrogênio. Diferentes estratégias têm sido utilizadas visando inibir ou diminuir a formação de coque durante esse processo como, por exemplo, a utilização de suportes com propriedades redox, altas temperaturas, a adição de dopantes ao catalisador, a adição de oxigênio a carga. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de precursores do tipo La<sub>2</sub>Zr<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>7</sub> e La<sub>2</sub>Zr<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>O<sub>7</sub> para a reforma a vapor do ácido acético, visando a produção de hidrogênio.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Preparação dos Precursores

Os pirocloros (precursores dos catalisadores) foram preparados através do método sol-gel ou modificado de Pechini (Gaur *et al.*, 2011) e calcinados a 1273K por 6 horas. Os pirocloros obtidos foram: La<sub>2</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>7</sub> (x= 0,5, 1), onde x= 0,5 representa uma substituição de 25% de zircônio e x=1 uma substituição de 50% desse metal.

### 2.2. Caracterização dos Materiais

Difração de raios X (DRX): As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuKα (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 10 e 80°, e um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo. Posteriormente, as amostras calcinadas foram submetidas a um tratamento térmico sob

atmosfera redutora de  $H_2$  puros e em seguida, passivados a 274 K utilizando um banho de gelo, sob fluxo de 5% de  $O_2$ .

Redução à Temperatura Programada (TPR): As medidas de TPR foram acompanhadas por um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers. A massa de precursor utilizada em cada análise foi de aproximadamente 50 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min.

Dessorção a Temperatura Programa (TPD) de ácido acético: Foi utilizado 100 mg de amostra, que foram ativados a 1073 K em fluxo de  $H_2$  puro. Em seguida, o fluxo de  $H_2$  era substituído por Ar (30 mL/min) por meia hora. Em seguida, procedia-se a adsorção (temperatura ambiente) através da passagem de fluxo de Ar (30 mL/min) por um saturador com ácido acético a temperatura de 293 K. Após completa quimissorção, passa-se fluxo de Ar (50 mL/min) para limpeza do ácido acético fracamente adsorvido. A dessorção a temperatura programada do ácido acético foi realizada sob fluxo de Ar e aquecimento a uma taxa de 10 K/min até 1073 K.

Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV): Na análise de microscopia eletrônica por varredura as amostras foram recobertas por uma camada de ouro de 15 nm e analisadas num microscópio Zeiss EVO MA-10. As imagens foram obtidas com zoom de 2000X tensão de aceleração de 20000 V. Com isso foi possível obter imagens da superfície dos catalisadores.

### 2.3. Testes reacionais

As reações de reforma a vapor do ácido acético foram conduzidas em um reator tubular de leito fixo de quartzo a pressão atmosférica, utilizando 10 mg de precursor e diluído com 150 mg de inerte (SiC), para garantir uma maior homogeneização do leito. O precursor foi ativado mediante aumento linear de temperatura (10K/min) até 1073 K, sob fluxo de 30 mL/min de  $H_2$  puro, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. O sistema foi alimentado com uma mistura contendo uma razão molar de água/ácido acético de 3 e com uma composição de 13% de ácido acético; 40% de água; 46% de Hélio sendo o fluxo total de 400mL/min. A reação foi realizada durante 24 horas a 873K. Os produtos das reações foram analisados por um cromatógrafo gasoso, Micro GC Agilent 3000 A.

## 3. DISCUSSÃO E RESULTADOS

Através das análises de DRX foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas. A Figura 1-A apresenta os difratogramas dos pirocloros calcinados:  $La_2Zr_{1,5}Ni_{0,5}O_7$  e  $La_2Zr_{1,0}Ni_{1,0}O_7$ . No difratograma da amostra  $La_2Zr_{1,5}Ni_{0,5}O_7$  ( $x=0,5$ ) nota-se que os picos de maior intensidade estão em torno de  $2\theta = 28,51^\circ, 32,74^\circ, 47,41^\circ, 56,28^\circ, 59,17^\circ, 69,32^\circ, 76,86^\circ$  e  $79,17^\circ$  (ICSD: 180491) que corresponde à fase  $La_2Zr_2O_7$ , em  $2\theta = 31,37^\circ$  que corresponde à fase  $La_2NiO_4$  (ICSD: 93921). Esse resultado está de acordo com o trabalho de Gaur *et al.* (2011). Na amostra  $La_2Zr_{1,0}Ni_{1,0}O_7$  ( $x=1.0$ ) a fase que prevalece é a  $La_2NiO_4$  com o pico de maior intensidade em  $2\theta =$

31,37°. Também foram observados picos em  $2\theta = 28,51^\circ$ , correspondente a fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , em  $2\theta = 32,60^\circ$ , que representa a fase  $\text{LaNiO}_3$  e em  $2\theta = 43,34^\circ$ , que é referente a fase  $\text{NiO}$ . Na Figura 1-B são apresentados os difratogramas dos pirocloros calcinados e passivados:  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ .

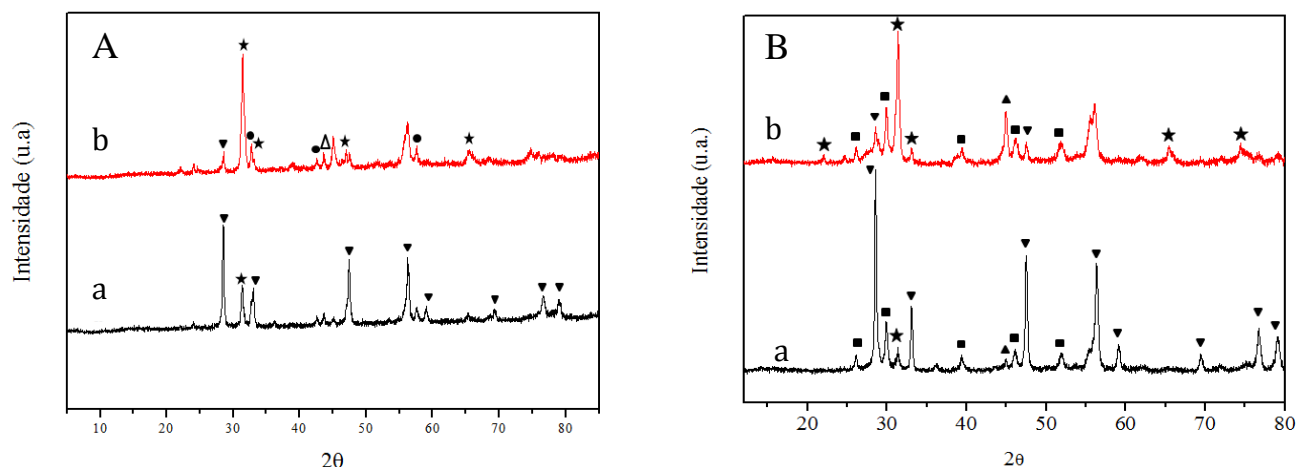


Figura 1 - Difratogramas das amostras: A) precursores calcinados (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ , (b)  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ . B) Precursores reduzidos e passivados: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  e (b)  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ .  
(●)  $\text{LaNiO}_3$ , (▼)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , (△)  $\text{NiO}$  e (★)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .  
(■)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (▲)  $\text{Ni}^0$ , (▼)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  e (★)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Observando a Figura 1-B nota-se que a fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  não é destruída durante o processo de redução, o que foi também observado por Abdelsayed *et al.* (2013). Além disso, também foram observados picos relativos ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  em  $2\theta = 26,09^\circ$ ,  $39,64^\circ$  e  $46,03^\circ$  (24693- ICSD) e em  $2\theta = 44,51^\circ$  que corresponde ao  $\text{Ni}^0$  (52265- ICSD). O óxido de lantânio e o níquel provavelmente são oriundos da fase perovskita  $\text{LaNiO}_3$  existente nessa amostra do pirocloro. Para a amostra pirocloro dopada com 50% de níquel  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  nota-se que após a sua redução tem-se a formação da fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  com picos em  $2\theta = 26,09^\circ$ ,  $39,64^\circ$  e  $46,03^\circ$  (24693- ICSD), são observados também picos em  $2\theta = 44,51^\circ$  relativos ao  $\text{Ni}^0$  (52265-ICSD). Além disso, evidencia-se que fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  não foi destruída durante o tratamento em atmosfera redutora.

Com a finalidade de avaliar a estrutura do pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  foram feitas imagens de MEV desse precursor que são apresentadas na Figura 2. O composto dopado com menor quantidade de níquel apresentou como fase cristalina principal o pirocloro, conforme observado na Figura 2-A. Na Figura 2-B nota-se que o  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  possuiu uma estrutura intermediária entre a de uma perovskita e a do pirocloro. O que está de acordo com as fases cristalinas presentes na análise de DRX dessa amostra.

A Figura 3 apresenta os perfis obtidos durante o procedimento de redução a temperatura programada dos precursores tipo pirocloros calcinados a 1273 K: (a)  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  e (b).  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ . Devido à diversidade de fases encontradas nas amostras  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ , não se pode definir com precisão qual processo de redução é correspondente a cada pico. Os picos observados entre 600-800 K no perfil da amostra  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  podem ser atribuídos à redução da fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , já que perfis semelhantes foram observados por Pakhare *et al.* (2012). Contudo, as temperaturas em que esses picos foram apresentados por esses autores são um pouco inferiores das observadas, provavelmente devido à concentração de  $\text{H}_2$  utilizada durante a análise. Existem duas possibilidades para explicar o pico de 900-1000 K, (i) ele está relacionado à redução do níquel  $\text{Ni}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$ , oriundos das estruturas perovskitas ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{LaNiO}_3$ ) (Guo *et al.*, 2008) ou talvez (ii) represente a redução do óxido de zircônio presente nessa amostra, que segundo Ge *et al.* (2007) reduz a temperatura de 882 K.

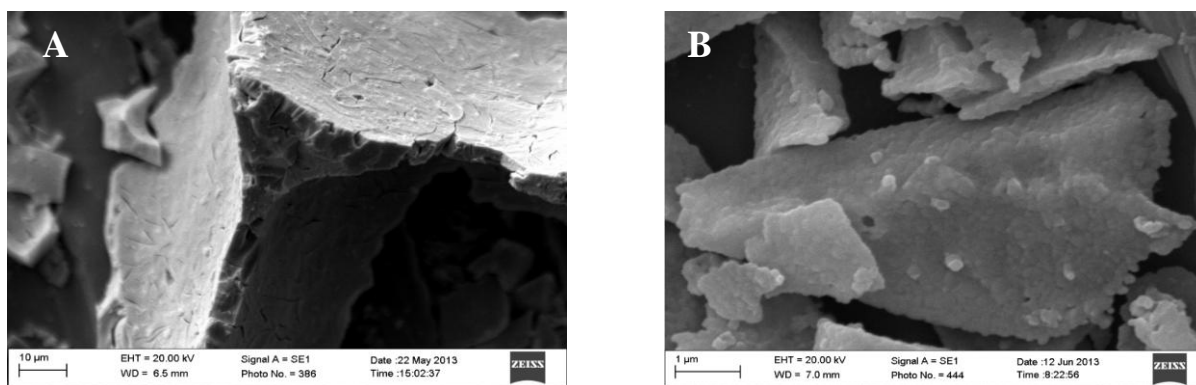


Figura 2A- MEV do precursor pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  após calcinação. 2B- MEV do precursor pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  após calcinação

Na Figura 4 observa-se que durante a dessorção a temperatura programada de ácido acético, a amostra  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  apresentou a formação dos seguintes produtos:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Os números dentro dos parênteses desta figura representam as massas acompanhadas no espectrômetro de massa. Esse conjunto de produtos é proveniente das reações de decomposição térmica do ácido acético, que ocorrem na superfície do catalisador. Essas reações são apresentadas pelas Equações 2-4 (Basagiannis e Verykios, 2006). Para o hidrogênio observa-se a formação de quatro picos em diferentes temperaturas: a 600, 650, 700 e 800 K. Esses picos de dessorção estão relacionados com as diferentes fases presentes no pirocloro, conforme observado nas análises de DRX. Além disso, observa-se a formação de um pequeno pico de acetona (massa 58), que provavelmente se forma através da combinação de duas espécies de ácido acético. Conforme apresentado pela Equação 5.



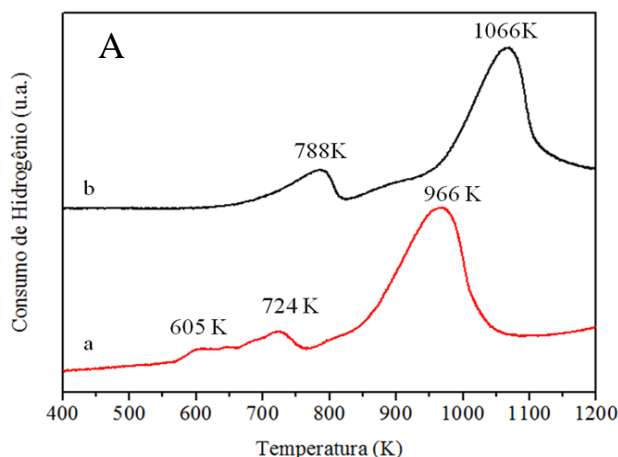


Figura 3- Perfis de TPR dos precursores tipo pirocloro calcinados a 1273 K:  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  (a),  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  (b)

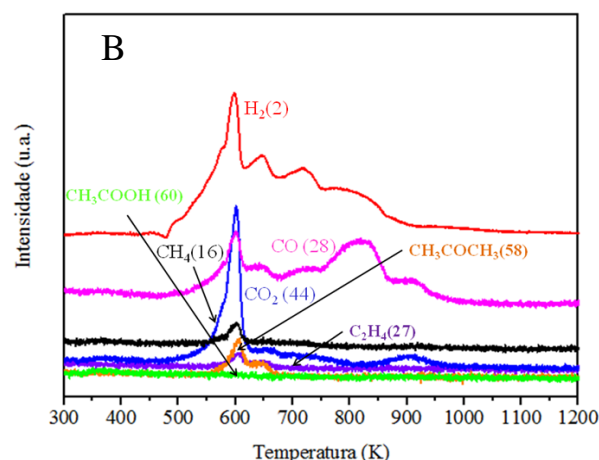


Figura 4 – Perfil obtido durante TPD de ácido acético para a amostra oriunda da redução da estrutura tipo pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$

Na Figuras 5-A são apresentados os perfis de conversão obtidos para as amostras estudadas. Nota-se que ambas apresentaram uma alta desativação após poucas horas de reação. Esse comportamento foi atribuído ao alto acúmulo de coque durante a reforma a vapor do ácido acético. A Figura 5-B mostra os produtos formados na fase gasosa pela mostra oriunda do precursor  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ . O outro catalisador obtido do outro pirocloro estudado obteve produtos semelhantes. Na Figura 5-B nota-se a formação de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , similarmente aos resultados obtidos durante as análises de TPD. O ácido acético é um composto que apresenta uma baixa estabilidade térmica, podendo ser convertido em outros produtos orgânicos antes de atingir o leito catalítico. Isso acontece via a reação de formação da acetona (Eq. 5), desidratação e reações de decomposição (Li *et al.*, 2012). O hidrogênio provavelmente é produzido a partir da reforma a vapor do ácido acético, reação de decomposição térmica e da reação de deslocamento gás-água. A baixa seletividade para o metano observada pode ser justificada pelo fato de que, provavelmente, a reação de decomposição do metano, está sendo favorecido nas condições estudadas, o que converte o metano em hidrogênio e coque, justificando a alta desativação (Li *et al.*, 2012).



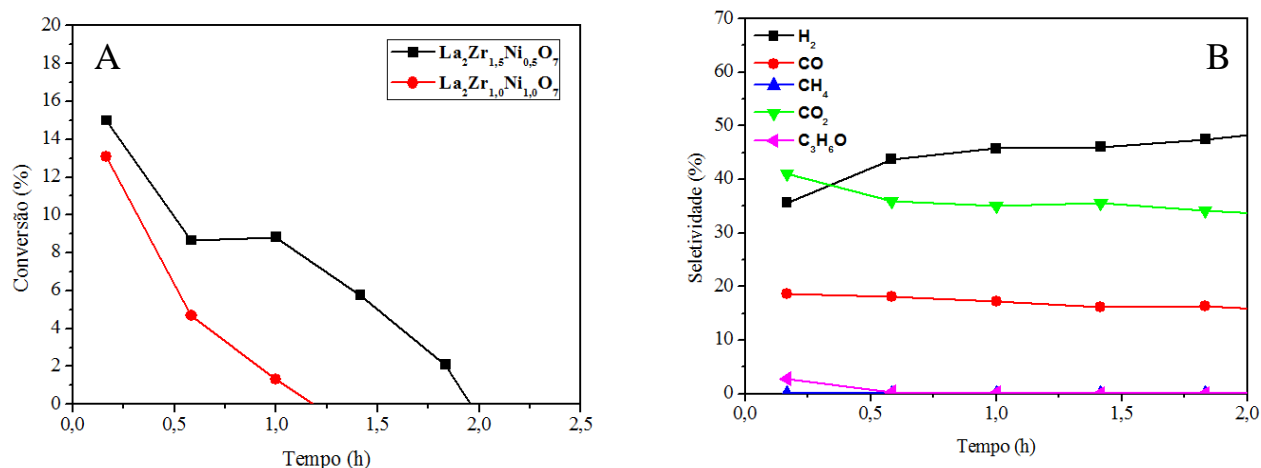


Figura 5A- Conversão de ácido acético durante a reforma a vapor do ácido acético para as 2 amostras obtidas das  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ . 5B- Seletividade da reação de reforma a vapor do ácido acético para a amostra obtida do pirocloro  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ .

## 5. CONCLUSÃO

O método de preparação dos pirocloros (sol-gel) não se mostrou tão eficiente, pois na amostra  $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$  ( $x=1.0$ ) a fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  não foi a que prevaleceu, dando lugar a fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Os pirocloros não apresentaram altos graus de redução. Além disso, o DRX dessas amostras passivadas mostrou que a fase pirocloro ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) não foi destruída durante o processo de redução. Durante a reação de reforma a vapor notou-se que os dois precursores catalíticos são seletivos para os seguintes produtos:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , o que também foi indicado pelo TPD. Esses precursores catalíticos são seletivos para a produção do hidrogênio, porém apresentam altos níveis de desativação. Essa baixa atividade pode ser justificada pelos pequenos graus de redução observados para essas amostras e também pelos altos teores de coque.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABDELSAYED, V., SHEKHAWAT, D., POSTON, J. A. JR., SPIVEY, J. J., Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis, *Catalysis Today*, v. 207, p. 65–73, 2013.
- BASAGIANNIS, A.C., VERYKIOS, X.E., Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range, *Applied Catalysis A: General*, v. 308, p. 182–193, 2006.
- BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 79, p. 112–120, 2007.

- GAUR, S., HAYNES, D. J., SPIVEY, J. J., Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, v. 403, p. 142– 151, 2011.
- GE, J., XUE, M., SUN, Q., AUROUX, A., SHEN, J., Surface acidic and redox properties of V-Zr-O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 278, p. 209–214, 2007.
- GUO, C., ZHANG, J., ZHANG, X., Comparative study of  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  catalysts for partial oxidation of methane, *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 95, p.89-97, 2008.
- IWASA, N., YAMANE, T., TAKEI, M., OZAKI, J., ARAI, M., Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal-incorporated mesoporous smectite-like catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 110 – 117, 2010.
- LI, Z., HU, X., ZHANG, L., LIU, S., LU, G., Steam reforming of acetic acid over  $\text{Ni/ZrO}_2$  catalysts: Effects of nickel loading and particle size on product distribution and coke formation, *Applied Catalysis A: General*, v. 417– 418, p. 281– 289, 2012.
- MEDRANO, J.A., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy*, v. 36, p. 2215-2224, 2011.
- PAKHARE, D., HAYNES, D., SHEKHAWAT, D., SPIVEY, J., Role of metal substitution in lanthanum zirconate pyrochlores ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) for dry ( $\text{CO}_2$ ) reforming of methane (DRM), *Appl Petrochem Res*, v. 2, p.27–35, 2012.
- PEREÑÍGUEZ, R., GONZÁLEZ-DELACRUZ, V. M., HOLGADO, J. P., CABALLERO, A., Synthesis and characterization of a  $\text{LaNiO}_3$  perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p. 346–353, 2010.
- VAGIA, E. C., LEMONIDOU, A. A., Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 351, p. 111–121, 2008.
- WU, C., LIU, R., Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 7386 – 7398, 2010.

## 7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fapemig, Capes e CNPq.