

ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES Fe-Al MODIFICADOS PARA A REFORMA DO ETANOL

G. SOUZA^{1,2}, C. RUOSO¹, N. R. MARCILIO¹ e O. W. PEREZ-LOPEZ¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

² CIENTEC - Fundação de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Processos

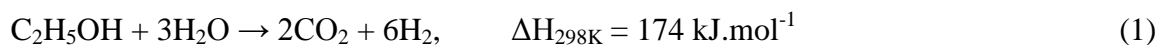
E-mail para contato: ¹{gdesouza; cassiar; nilson; perez}@enq.ufrgs.br;

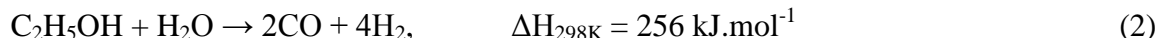
²guilherme-souza@cientec.rs.gov.br

RESUMO – A reação de reforma do etanol permite obter H₂ ou gás de síntese quando conduzida em elevadas temperaturas. Para a sua viabilidade, o desenvolvimento de catalisadores adequados é um grande desafio. Este trabalho propõe avaliar as propriedades e o desempenho de catalisadores Fe-Al modificados com Co ou Cu para a reforma a vapor do etanol. As amostras foram preparadas por co-precipitação e caracterizadas por TGA, S_{BET}, DRX, TPR-H₂ e TPO. A calcinação foi feita a 600°C por 6 h. A ativação foi realizada sob fluxo de 100 mL/min de H₂ a 600°C por 1 h. As reações foram conduzidas em reator de leito fixo a pressão atmosférica a 600°C por 4 h, carga de 100 mg e vazão da mistura equimolar água-etanol de 0,5 mL/h. Os produtos foram analisados por CG. As propriedades dos materiais são modificadas com a promoção com Cu e Co, sendo observado área específica mais elevada, cristaltos de Fe₂O₃ com menores tamanhos e maior redutibilidade. Melhores resultados de conversão, de seletividade para H₂ e CO e menor formação de coque foram obtidos para os catalisadores modificados. Dentre estes, o material contendo Co mostrou o melhor desempenho.

1. INTRODUÇÃO

A reforma a vapor do etanol é uma alternativa energética interessante em face ao esgotamento das reservas de petróleo. Quando em excesso de água, há o predomínio da produção de hidrogênio por esta rota (equação 1). Entretanto, questões envolvendo a eficiência e o custo de se desenvolver toda uma nova infraestrutura para uma economia baseada em hidrogênio pode direcionar para a produção de combustíveis sintéticos ao invés de se utilizar somente hidrogênio como combustível (Huber *et al.*, 2005). Uma ampla variedade de hidrocarbonetos e outros químicos podem ser obtidos pela conversão de gás de síntese (mistura de H₂ e CO) pela síntese de Fischer-Tropsch (FTS). O gás de síntese pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como, por exemplo, a partir de cavacos de madeira e de efluentes industriais ricos em etanol. Neste último caso, a equação 2 revela como o formação do gás de síntese é favorecida quando o processo de reforma é conduzido com quantidades moderadas de água, fornecendo a razão H₂/CO ideal para o processo FTS (2 mol·mol⁻¹).





A maioria dos trabalhos na literatura envolvendo a reforma a vapor do etanol envolve níquel ou metais nobres para a produção de hidrogênio. Pelo seu baixo custo, atividade para a reforma e resultados interessantes obtidos recentemente para reações envolvendo o etanol (Wang *et al.*, 2011), o presente trabalho propõe a investigação de catalisadores à base de ferro modificados com cobre ou cobalto para a reação de reforma a vapor do etanol visando à obtenção de gás de síntese.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese das amostras

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação contínua. Por este método, foram preparadas soluções aquosas contendo os nitratos dos metais e outra contendo NaOH e Na_2CO_3 (equimolar). O processo foi conduzido em reator de tanque agitado (CSTR) encamisado, agitado mecanicamente e com pH mantido em aproximadamente 9,0 através do ajuste da vazão de alimentação do agente precipitante. A temperatura foi mantida em 60°C pela utilização de banho termostatzado. O precipitado foi submetido à etapa de cristalização mediante agitação, com temperatura de 60°C mantida por 1 hora. Após lavagem com água destilada e deionizada e filtração a vácuo, ocorreu a secagem do material em estufa a 80°C por 24 horas. Passada essa etapa, foi feita a moagem e peneiramento do material. A amostra, com tamanho entre $0,355 < dp < 0,500 \text{ mm}$, foi então calcinada sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético em reator tubular de quartzo, mantida a 600°C por 6 horas.

2.2. Testes de atividade

Os ensaios de atividade foram precedidos por etapa de ativação do catalisador. A redução foi feita sob fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , com aquecimento a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C, mantida por 1 h. Os testes de reforma a vapor do etanol foram conduzidas em reator tubular de leito fixo de quartzo, sob pressão atmosférica, sendo utilizadas 0,1 g de catalisador. Os testes foram feitos em 600°C, com tempo de reação de 4 h. A vazões da mistura equimolar etanol/água e de N_2 foram de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ e de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. A mistura líquida foi alimentada por bomba dosadora do tipo seringa e a vazão de N_2 foi ajustada através de controlador de fluxo mássico. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em GC Varian 3600 cx.

A conversão dos reagentes, água ou etanol (X_{REA}), foi calculada em função das concentrações dos respectivos componentes, de acordo com a equação 3.

$$X_{\text{REA}} = \frac{[\text{REA}]_{\text{ENTRADA}} - [\text{REA}]_{\text{SAÍDA}}}{[\text{REA}]_{\text{ENTRADA}}} \quad (3)$$

A seletividade para hidrogênio (S_{H_2}) e para os produtos contendo carbono (S_{Ci}) calculada em função da concentração da espécie i e do número de átomos de H ou C das espécies (N) é mostrada nas equações 4 e 5, respectivamente.

$$S_{H_2} = \frac{[H_2]}{\sum N \cdot [H_{2N}]} \quad (4)$$

$$S_{Ci} = \frac{N \cdot [C_N]}{\sum N \cdot [C_N]} \quad (5)$$

2.3. Caracterização

As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas, as quais difração de raios-X (*XRD*), termogravimetria (*TGA-DTA*), área específica (S_{BET}) e redução (*TPR-H₂*) e oxidação (*TPO-DTA*) a temperatura programada.

Os difratogramas de raios-X das amostras calcinadas foram obtidos para o intervalo de 2θ entre 20 e 70° (passo de 0,02° e tempo por passo de 1 s) em um difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação Cu/K α . A análise *TGA-DTA* foi realizada em uma termobalança TA, modelo SDT600. A decomposição térmica do catalisador fresco foi avaliada aquecendo a 10°C·min⁻¹ uma amostra de 0,01 g até 850°C, mediante fluxo de 100 mL·min⁻¹ de ar sintético. Os ensaios de *TPO-DTA* também foram realizados neste equipamento. Entretanto, para esta análise, foram utilizados catalisadores coletados após os testes de atividade.

A área específica dos catalisadores calcinados (S_{BET}) foi determinada pelo método dinâmico de B.E.T., por adsorção de N₂ a -196°C em equipamento multipropósito equipado com um detector de condutividade térmica (*TCD*). As análises eram precedidas por tratamento térmico a 250°C, mantido durante 1 hora, sob fluxo de 30 mL·min⁻¹ de N₂. Os ensaios de *TPR-H₂* dos catalisadores calcinados foram realizados no mesmo equipamento multipropósito utilizado para as medidas de S_{BET} . Após o tratamento térmico a 250°C, a amostra foi aquecida com rampa de 10°C·min⁻¹ até 880°C, mediante fluxo de 30 mL·min⁻¹ de mistura redutora contendo 10% H₂ em N₂ (v/v).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A nomenclatura, a composição nominal e os resultados das medidas de área específica dos diferentes catalisadores M-Fe-Al calcinados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição nominal e área específica (S_{BET}) dos catalisadores M-Fe-Al

Amostra	Composição molar				S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)
	Fe	Al	Cu	Co	
Fe80	80,0	20,0	00,0	00,0	37
CuFe70	70,0	20,0	10,0	00,0	78
CoFe70	70,0	20,0	00,0	10,0	78

É possível observar que a substituição parcial de Fe por Cu ou Co conduz a um sensível

aumento na área do catalisador. A mesma tendência foi observada para catalisadores similares Fe-Al em trabalho anterior do grupo (Souza e Perez-Lopez, 2010). Esse incremento na área é esperado, uma vez que, com a combinação dos dois metais trivalentes (Fe^{3+} e Al^{3+}), não há a formação de estruturas com óxidos mistos. Por outro lado, a presença de um metal bivalente (Cu^{2+} ou Co^{2+}) possibilitaria uma combinação que conduzisse a uma estrutura mista. Esse fenômeno parece mais evidente quando maiores quantidades de metal bivalente são adicionadas, o qual mostrou conduzir a áreas específicas mais elevadas para este tipo de sistema (Souza e Perez-Lopez, 2010). Além disso, à presença de cobre é associada a formação de partículas de óxidos de ferro menores, conforme reportado por Wan *et al.* (2008), o que também pode contribuir para a área específica mais elevada.

Os resultados de *TGA-DTA* (não mostrados) revelaram que a remoção de água (*ca.* 150°C) e a decomposição dos nitratos e compostos hidroxicarbonatos (entre 150-350°C) ocorrem em temperaturas inferiores a 400°C para todas as amostras.

A Figura 1-a e 1-b mostra os difratogramas de raios-X e as curvas de *TPR* das amostras M-Fe-Al calcinadas, respectivamente.

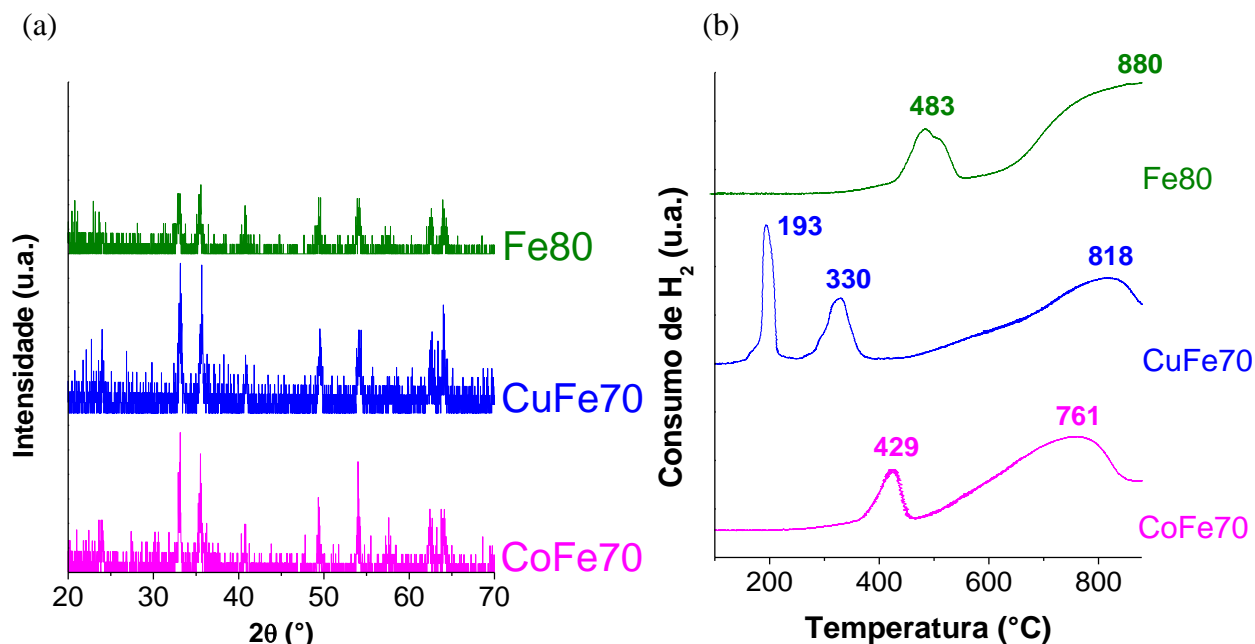


Figura 1 – (a) difratogramas de raios-X e (b) perfis *TPR* dos catalisadores M-Fe-Al calcinados.

Os principais picos de difração correspondentes à hematita (Fe_2O_3) são observados também nos catalisadores modificados na Figura 1-a. Todavia, não foram identificados picos característicos envolvendo os óxidos dos metais com que se modificou o material. Há alteração no diâmetro aparente dos cristalitos de Fe_2O_3 com a substituição de 10 mol. % de Fe por Co ou Cu. O tamanho de partícula de Fe_2O_3 , estimado pela equação de Scherrer a partir do pico em $2\theta = 35,6^\circ$, referente à fase Fe_2O_3 , decresce na ordem Fe80 (51 nm) > CuFe70 (42 nm) \approx CoFe70 (38 nm). O resultado se alinha qualitativamente às medidas de área específica (Tabela 1), as quais mostraram maior área para os

catalisadores com menor tamanho de partícula de Fe_2O_3 (i.e., CuFe70 e CoFe70).

Comparados ao catalisador de referência (Fe80), os perfis de *TPR* mostram picos de redução deslocados para temperaturas mais baixas nos catalisadores modificados. Similarmente ao observado para materiais Cu-Ni-Al (Souza *et al.*, 2012 a), o catalisador CuFe70 exibe um pico adicional em temperaturas baixas (193°C), atribuído à redução $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$. Há um sensível deslocamento na redução inicial envolvendo os óxidos de ferro para temperaturas inferiores (aproximadamente 150°C) com a modificação com cobre, o qual relaciona-se à maior facilidade de redução dos óxidos de ferro proporcionado pela redução de CuO (Zhang *et al.*, 2006; Wan *et al.*, 2008). O pico relacionado a outras transformações envolvendo os óxidos de Fe e óxidos mistos também é deslocado para temperaturas mais baixas. Com o catalisador CoFe70, o pico de redução em temperaturas moderadas também se desloca para temperaturas mais baixas, embora esse deslocamento não seja tão evidente como ocorre com a amostra CuFe70. Além de relacionar-se à redução inicial envolvendo os óxidos de ferro, também ocorre a redução dos óxidos de cobalto a Co metálico. O pico de redução em temperaturas elevadas, centrado em 761°C, é atribuído à redução dos óxidos de Fe a Fe^0 e à redução de óxidos mistos contendo Co (CoAl_2O_4), embora a fraca intensidade dos picos de *XRD* (Figura 1-a) não permita identificar claramente a fase mista mencionada. Entretanto, a temperatura máxima limite da análise é insuficiente para melhor avaliar as transformações que ocorrem nesta faixa de temperatura.

Os resultados de conversão de etanol e consumo de água e de seletividade para H_2 e CO após 4 h de reação de reforma a vapor do etanol a 600°C são mostrados na Tabela 2. Para fins de aprofundamento da investigação, foram incluídos os testes de atividade sobre catalisadores Fe-Al com diferentes razões Fe/Al, caracterizados em trabalho anterior do grupo (Ruoso *et al.*, 2012). A Tabela 2 também exibe as medidas de *TPO-DTA* dos catalisadores após os testes.

Tabela 2 – Resultados de conversão e seletividade e medidas de *TPO-DTA* após 4 h de reação.

Catalisador	$X_{\text{H}_2\text{O}}$ (%)	X_{ET} (%)	S_{CO} (%)	S_{H_2} (%)	Razão H_2/CO (mol/mol)	Análise <i>TPO-DTA</i>	
						$m_{\text{C}}/m_{\text{cat}}$ ($\text{g}_{\text{C}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Pico <i>DTA</i> (°C)
Fe66	73	100	49	88	2,7	0,08	581
Fe75	68	100	45	79	2,7	0,27	561
Fe80	14	26	10	54	6,0	0,04	514
CuFe70	48	72	38	70	2,6	0,05	528
CoFe70	86	100	60	95	2,6	0,01	539

($\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; carga = 0,1 g; $T_{\text{REA}} = 600^\circ\text{C}$, vazão da mistura = $0,5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$).

Em relação aos catalisadores com diferentes teores de Fe, observa-se que a seletividade para ambos os componentes do gás de síntese e o consumo de água diminuem com o aumento do teor de Fe. Esse comportamento é mais evidente com a amostra com 80 mol % de Fe, a qual apresenta, adicionalmente, baixas conversões de etanol (apenas 26% após 4 h de reação). Desta forma, neste

processo, o consumo de água dos catalisadores Fe-Al, bem como a conversão de etanol para Fe80, seguem qualitativamente o valor de área específica medido para essas amostras (Ruoso *et al.*, 2012). O maior consumo de água mostrado pelo catalisador Fe66 é acompanhado por menor formação de carbono. O referido resultado de *TPO-DTA*, acompanhado da maior seletividade para H₂ e CO, sugere que a gaseificação do carbono (eq. 2.16) é favorecida para o catalisador Fe66 comparado ao catalisador Fe75. Ademais, a maior formação de carbono medida para Fe75 segue o comportamento observado para a reação de decomposição do etanol (Ruoso *et al.*, 2012). A posição dos picos *DTA* também segue essa mesma tendência, sugerindo a necessidade de uma regeneração mais severa para o catalisador Fe66. Conforme reportado para Ni, outro metal de transição do grupo VIIIB ativo para reforma, reações de reforma conduzidas sobre catalisadores com elevados teores do metal ativo possui a tendência de formar maior quantidade de coque decorrente do fenômeno de agregação dos cristalitos (Bhattacharyya *et al.*, 1998). A formação de carbono exibida pelo catalisador Fe80 não pode ser comparado aos demais em decorrência da sua menor atividade.

A razão H₂/CO obtida com os catalisadores Fe66 e Fe75 é igual a 2,7, enquanto que o catalisador Fe80 apresenta razão H₂/CO muito elevada, em função dos resultados singulares de conversão e de seletividade para CO. Comparado ao valor determinado para as reações de decomposição do etanol a 600°C mostrado anteriormente (Ruoso *et al.*, 2012), a razão H₂/CO resultante da reforma a vapor do etanol, nas condições adotadas, é superior em 1 mol·mol⁻¹. A co-alimentação de água favorece as reações de reforma a vapor do etanol (eq. 1 e eq. 2) que conduzem a uma mistura gasosa mais rica em hidrogênio quando comparado às reações de decomposição do etanol. Por conseguinte, uma mistura com menor teor de água seria interessante para a obtenção de gás de síntese com razão mais próxima da ideal para *FTS*. Entretanto, neste caso, seria esperado um aumento na formação de coque e uma diminuição na seletividade para H₂ e CO e, por consequência, no rendimento para gás de síntese.

Quanto aos catalisadores modificados com Cu ou Co, é possível perceber uma melhora significativa quanto à atividade e à seletividade da reação com a substituição parcial de Fe por Cu ou Co. Essa melhora na *performance* era esperada a partir da mudança na estrutura do material propiciada pela presença do metal bivalente, o qual conferiu área mais elevada (Tabela 1), menores diâmetros de partículas de óxidos de ferro (Figura 1-a) e maior redutibilidade (Figura 1-b) ao catalisador. Entretanto, em termos de seletividade para gás de síntese e conversão dos reagentes, o desempenho do catalisador CuFe70 não é comparável ao obtido para os outros catalisadores Fe-Al com menor teor de Fe (*i.e.*, Fe75 e Fe66). Este comportamento possivelmente se relaciona ao fenômeno de sinterização da fase metálica em altas temperaturas, previamente observado para catalisadores Cu-Ni-Al (Souza *et al.*, 2012 a). Por outro lado, o catalisador CoFe70 apresenta os melhores resultados dentre os cinco catalisadores do grupo Fe-Al estudado. Com efeito, o catalisador CoFe70 apresenta a seletividade mais alta para H₂ e CO, conversão de etanol mais elevada e menor formação de coque. Além das melhorias nas propriedades catalíticas mencionadas, o melhor desempenho também se relaciona ao próprio metal ativo Co, o qual havia mostrado conversão de etanol mais elevada e seletividade mais elevada para gás de síntese quando comparado ao Fe para a reação de decomposição do etanol (Souza *et al.*, 2012 b). Adicionalmente, a formação de coque exibida pelo catalisador CoFe70 é desprezível quando comparada a das demais amostras. A razão H₂/CO fornecida pelos catalisadores modificados com Cu ou Co se aproxima da razão observada nos

testes de reforma a vapor sobre catalisadores com menor teor de ferro (Fe75 e Fe66).

A variação na conversão de etanol e no consumo de água com o tempo de reação de reforma a vapor do etanol a 600°C sobre catalisadores Fe80, CuFe70 e CoFe70 é mostrada na Figura 2.

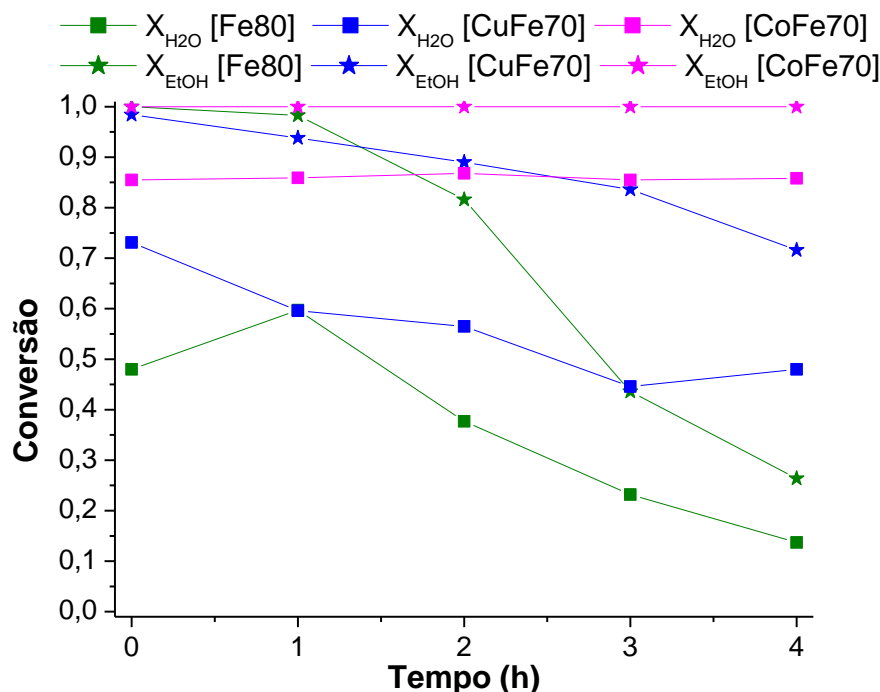


Figura 2 – Variação da conversão de etanol e do consumo de água com o tempo de reação de reforma a vapor do etanol a 600°C sobre os catalisadores Fe80, CuFe70 e CoFe70.

A Figura 2 revela uma contínua perda de atividade após 1 h de reação sobre o catalisador Fe80. Comparando os valores de conversão de etanol obtidos com este catalisador no início e no final do teste, constata-se uma queda superior a 70% em seu valor. Em relação às amostras modificadas, também se observa perda contínua de atividade do catalisador CuFe70 que provavelmente se relacione ao fenômeno de sinterização do metal, como sugerido a partir do perfil de redução deste material (Figura 1-b) e observado em investigação anterior de catalisadores Cu-Ni-Al (Souza *et al.*, 2012 a). Contudo, percebe-se que esta queda não ocorre de forma tão abrupta como verificado com o catalisador Fe80. Por outro lado, o catalisador CoFe70, além de exibir valores mais elevados de conversão de etanol e consumo de água durante o período do ensaio, mantém valores constantes. Por conseguinte, a Figura 2 sugere maior estabilidade térmica para este catalisador (CoFe70).

4. CONCLUSÕES

Para os catalisadores Fe80 em que houve a substituição de 10 mol. % de Fe por Cu ou Co, foi verificada a formação de estruturas com maior área específica, com cristaltos de Fe₂O₃ com menores diâmetros e com picos de redução deslocados para temperaturas menores. A avaliação dos diferentes catalisadores Fe-Al para a reforma a vapor do etanol mostrou que melhores resultados de conversão e

de seletividade são obtidos para os catalisadores modificados. Dentre eles, o catalisador CoFe70 apresentou o melhor desempenho, em que houve as conversões de etanol e consumo de água mais elevados, as seletividades mais altas para H₂ e CO e a menor formação de coque.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- BHATTACHARYYA, A.; CHANG, V.W.; SCHUMACHER, D.J., CO₂ reforming of methane to syngas I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts. *Appl. Clay Sci.*, v. 13, p. 317-328, 1998.
- HUBER, G.W., CHHEDA, J.N., BARRETT, C.J.; DUMESIC, J.A. Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates. *Science*, v. 308, p. 1446-1450, 2005.
- RUOSO, C.; SOUZA, G.; MARCILIO, N.R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Decomposição de etanol sobre catalisadores Fe-Al visando à obtenção de gás de síntese. In: Anais do XIX COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios: ABEQ; p. 8865-8873, 2012.
- SOUZA, G.; BALZARETTI, N.M.; MARCILIO, N.R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Decomposition of ethanol over Ni-Al catalysts: effect of copper addition. *Proc. Eng.*, v. 42, p. 335-345, 2012 a.
- SOUZA, G.; RUOSO, C.; BALZARETTI, N.M.; MARCILIO, N.R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Synthesis gas and carbon nanotubes from catalytic decomposition of renewable resources. In: Anais do 4th International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice: CISA; p. PG09, 2012 b.
- SOUZA, G.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Desenvolvimento de catalisadores Fe-Al modificados e sua aplicação no processo GTL visando a obtenção de combustíveis líquidos. In: Anais do XXII CICAT - Congreso Iberoamericano de Catálisis, Viña del Mar: FISIOCAT; p. CE-P-152, 2010.
- WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *J. Mol. Catal.*, v. 283, p. 33-42, 2008.
- WANG, G.; WANG, H.; LI, W.; REN, Z.; BAI, J.; BAI, J. Efficient production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes from ethanol over Fe/Al₂O₃ catalysts. *Fuel Process. Technol.*, v. 92, p. 531-540, 2011.
- ZHANG, C.-H.; YANG, Y.; TENG, B.-T.; LI, T.-Z.; ZHENG, H.-Y.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper. *J. Catal.*, v. 237, p. 405-415, 2006.