



## XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise

### Síntese e caracterização de catalisadores de Cu/Ni suportados em $ZrO_2$ , $ZrO_2/Al_2O_3$ e $ZrO_2/Y_2O_3$ , para a reforma a vapor do etanol.

\*Vanderlei S. Bergamaschi<sup>1</sup>, Fátima M. S. Carvalho<sup>1</sup>, José O. W. V. Bustillos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/SP. Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP: 05508-900, São Paulo – SP. Brasil. \* e-mail: [vsberga@ipen.br](mailto:vsberga@ipen.br)

#### Resumo-Abstract

Prepararam-se catalisadores de cobre/níquel, suportados em zircônia, zircônia/alumina e zircônia/ítria, pelo método hidrolítico. As amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de difração de raios X, adsorção gasosa (BET), radiação de infravermelho para determinação de carbono e microscopia eletrônica de transmissão. Avaliaram-se os catalisadores na reação de reforma a vapor do etanol a 550 °C. Os resultados mostraram que os catalisadores de Cu/Ni/ $ZrO_2$ , Cu/Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$  e Cu/Ni/ $ZrO_2-Y_2O_3$  apresentaram alta atividade, com conversão de etanol em 100% e seletividade de 65% em hidrogênio. Os testes realizados mostraram que os catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia e estabilizados com alumina ou ítria são estáveis por várias horas de operação de reforma a vapor do etanol e podem ser uma boa escolha para a produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível.

Copper/nickel catalysts supported on zirconia, zirconia/alumina and zirconia/yttria, in microspheres form, were prepared by the hydrolytic method. The samples had been characterized using X ray diffraction, gaseous adsorption, infrared radiation for determination of the carbon and transmission electron microscopy techniques. The catalysts had been evaluated in ethanol steam reforming reaction at 550 °C. Results attained show that the Cu/Ni/ $ZrO_2$ , Cu/Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$  and Cu/Ni/ $ZrO_2-Y_2O_3$  catalysts had presented high activity, with ethanol conversion of 100% and selectivity of the 65% in hydrogen. The carried tests had show that both Cu/Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$  and Cu/Ni/ $ZrO_2-Y_2O_3$  catalysts had long-term stability for steam reforming of ethanol and can be a good choice for the hydrogen production for fuel cell applications.

#### Introdução

O uso de hidrogênio para aplicações em células a combustível representa uma alternativa interessante como fonte de energia para solucionar os problemas mundiais relacionados com a poluição ambiental e a dependência dos combustíveis fósseis.

O hidrogênio pode ser gerado por meio de um grande número de processos, envolvendo diversos tipos de combustíveis primários. A escolha do combustível na tecnologia de células a combustível é um aspecto importante a ser considerado no seu desenvolvimento. O uso do etanol para produção de hidrogênio tem sido considerado uma rota promissora, por ser um combustível proveniente de fontes renováveis, reduzindo a emissão de  $CO_2$  ao meio ambiente, evitando assim o aumento do efeito estufa (1). Nessa rota, o Brasil que já possui uma infra-estrutura de produção e distribuição em larga escala

desse combustível pode desempenhar um papel relevante no cenário mundial.

O processo de reforma a vapor consiste numa reação endotérmica de uma mistura combustível/água e tem sua eficiência aumentada com o uso de catalisadores ativos e altas temperaturas de operação.

A reforma a vapor do etanol é possível do ponto de vista termodinâmico em temperaturas entre 900 e 1000°C, mas com o uso de catalisadores eficientes a temperatura desta reação pode ser reduzida e por consequência, reduzir o custo do processo (2, 3).

Como o processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol requer altas temperaturas, o desafio é desenvolver catalisadores que apresentem alta estabilidade térmica, elevada atividade com alto rendimento em hidrogênio e resistentes à formação de carbono.

Os catalisadores à base de metais de transição suportados em óxidos cerâmicos são de fundamental importância para aumentar a conversão do combustível e a seletividade do hidrogênio na reação de reforma a vapor do etanol. Catalisadores convencionais, como níquel suportado em óxidos simples, como  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , são menos usados em altas temperaturas de operação, porque sofrem desativação devido à sua sinterização (4).

A zircônia, devido à presença simultânea de sítios ácidos e básicos em sua superfície, pode ser um material promissor para ser usado como suporte catalítico por apresentar um aumento da área superficial e excelente atividade (5-7).

No entanto, apesar da sua excelente atividade, a zircônia sofre degradação quando exposta por muito tempo às altas temperaturas, o que resulta na redução da resistência mecânica. A alumina e a ítria são consideradas excelentes dopantes para estabilização da zircônia. A dopagem da zircônia com esses elementos evita a transformação de fase tetragonal – monoclinica, com isso melhorando as propriedades mecânicas desses materiais.

Foi observado por Cavallaro et al. (8) que o desempenho catalítico depende da natureza do suporte, do estado de oxidação do íon ativo e da formação de coque.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade do catalisador cobre/níquel suportado em zircônia, zircônia/alumina e zircônia/ítria com a finalidade de melhorar o desempenho do sistema catalítico, com o tempo de reação de reforma a vapor do etanol, visando à obtenção de hidrogênio.

## Experimental

### Síntese e caracterização dos catalisadores

Prepararam-se os catalisadores de  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$ ,  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cu/Ni/ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  pelo método hidrolítico. O processo inicia-se com a preparação das soluções de alimentação contendo os íons metálicos. Os precursores na forma de nitrato em solução aquosa são misturados com uréia e hexametilenotetramina. A solução obtida é resfriada entre 5 e 10 °C e em seguida injetada sob a forma de gotículas em uma coluna de geleificação contendo óleo aquecido entre 95 e 100 °C. Desta forma as gotículas transformam-se em gel, na forma de microesferas, que foram lavadas com solução de hidróxido de amônio para retirar os íons residuais. Após a lavagem, fez-se um tratamento térmico das em duas etapas. Na primeira etapa secaram-se as microesferas a 80°C por 12 horas. Na segunda etapa este material foi calcinado na faixa de temperatura entre 450 e 550°C durante 2 horas, obtendo-se assim os catalisadores.

Caracterizaram-se os catalisadores por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um equipamento da Rigaku Denki, modelo RIX 3000, por difração de raios X (DRX) com difratômetro BRUKER-AXS, modelo D8 e por adsorção gasosa (BET), com um equipamento da marca ASAP, modelo 2010.

### Testes Catalíticos

Introduziram-se os catalisadores em um tubo de quartzo com diâmetro interno de 10 mm, fixado na parte interna do reator de reforma. Controlou-se a temperatura do reator por um termopar tipo cromel-alumel. Realizaram-se os testes catalíticos por meio da reação de reforma a vapor do etanol, onde se obteve o gás de síntese, tendo como principal produto o hidrogênio e como subprodutos o metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Conectou-se o reator de reforma a um cromatógrafo a gás da marca Varian modelo CP-4900, contendo dois detectores de condutividade térmica (TCD) e duas colunas, molecular sieve e porapak-Q.

Nesta etapa estudou-se, também, o tempo de atividade dos catalisadores na reforma a vapor do etanol mantendo-se constante a relação molar água/etanol e a temperatura da reação.

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos catalisadores

Prepararam-se os catalisadores com composições da fase ativa em 2% em cobre e 5% em níquel. Os resultados obtidos nas análises por fluorescência de raios X estão indicados na tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico.

| Amostra | Catalisadores                              | Composição real (%) |     | Composição nominal (%) |      |
|---------|--|---------------------|-----|------------------------|------|
|         |  | Cu                  | Ni  | Cu                     | Ni   |
| ZH1     | $\text{Cu/Ni/ZrO}_2$                       | 2,0                 | 5,0 | 1,98                   | 4,96 |
| ZAH2    | $\text{Cu/Ni/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,0                 | 5,0 | 1,93                   | 4,91 |
| ZYH3    | $\text{Cu/Ni/ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  | 2,0                 | 5,0 | 1,95                   | 4,94 |

Os resultados revelaram que a composição real de cobre e níquel é próxima aos valores nominais, para todas

as amostras avaliadas, mostrando uma boa incorporação dos íons metálicos ao suporte. De acordo com a composição real obtida, constatou-se que o método hidrolítico é considerado promissor para síntese dos catalisadores na forma de microsferas, nas composições químicas desejadas.

Na tabela 2 apresentam-se os valores de área superficial e o volume de poros dos catalisadores preparados pelo método hidrolítico e calcinados a 450 °C por 2 horas.

Tabela 2. Área de superfície específica e volume dos poros dos catalisadores calcinados a 450 °C, determinados por análises de adsorção gasosa (BET).

| Amostra | Catalisadores  | Área superficial<br>BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volume do poro<br>(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) |
|---------|--|--|---|
| ZH1     | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>                                 | 163,26   | 0,15  |
| ZAH2    | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 198,50   | 0,26  |
| ZYH3    | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 185,40   | 0,19  |

Os catalisadores de Cu/Ni suportados em zircônia e suportados em zircônia e estabilizados com alumina ou ítria apresentaram alta área de superfície. Os valores elevados de área de superfície indicam uma boa reatividade dos precursores usados. Estes resultados também comprovam o bom desempenho do método hidrolítico na obtenção de sistemas catalíticos com estequiometria variável.

Para verificar a incorporação dos estabilizantes ao suporte de zircônia submetem-se as amostras a um tratamento térmico a 900 °C por um período de 2 horas e realizaram-se as análises de difração de raios X. Os resultados para os catalisadores de cobre e níquel suportados em zircônia, zircônia-alumina e zircônia-ítria estão apresentados na figura 1.

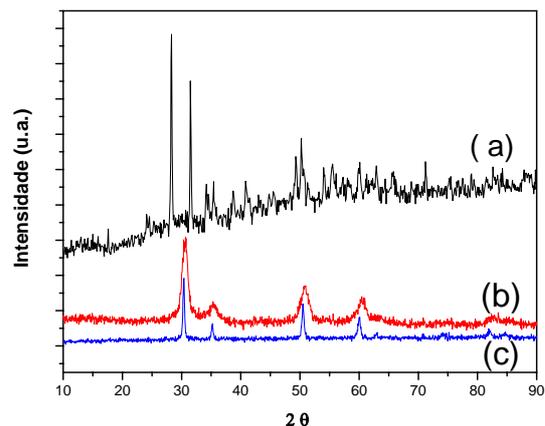


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados a 900 °C. (a) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, (b) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Observa-se no difratograma da figura 1 (a) que para o catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> é predominante a estrutura monoclinica do óxido de zircônio. Quando a concentração do metal presente na amostra encontra-se abaixo de 5% não é possível detectá-lo pela técnica de difração de raios X. Neste caso picos de difração, referentes às fases de cobre e níquel podem estar nas mesmas posições angulares, apresentando-se assim uma mistura de fase de óxidos. O difratograma também apresentou possíveis fases de NiO em 2θ igual a 45,5°.

Os catalisadores de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 1.b) e Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 1.c) apresentaram picos alargados e com maior intensidade em relação ao catalisador usando somente zircônia como suporte. Estes resultados sugerem que a interação do suporte com os estabilizantes modifica a estrutura cristalina do catalisador.

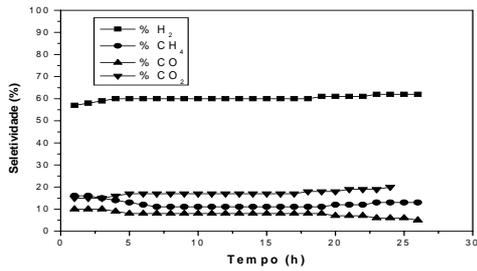
#### Ensaio catalítico

Para examinar o desempenho dos catalisadores, realizaram-se experimentos de reforma a vapor do etanol variando-se o tempo da reação e mantendo-se constante as condições experimentais adotadas de temperatura em 550 °C e a relação molar água/etanol igual a 3:1.

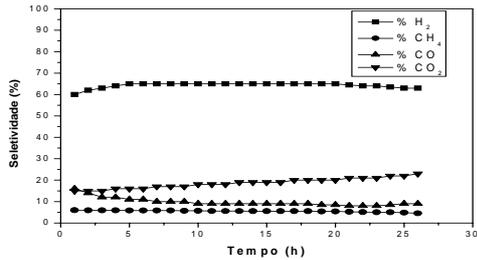
Na figura 2 mostra-se a seletividade dos produtos da reação de reforma a vapor do etanol, utilizando os diferentes catalisadores.

Os de Cu/Ni suportados em zircônia e estabilizados com alumina ou ítria apresentaram excelente desempenho térmico, resistência mecânica e uma conversão de 100% do etanol. Durante a reação de reforma a vapor do etanol estes catalisadores produziram uma mistura gasosa rica em hidrogênio e como subprodutos CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

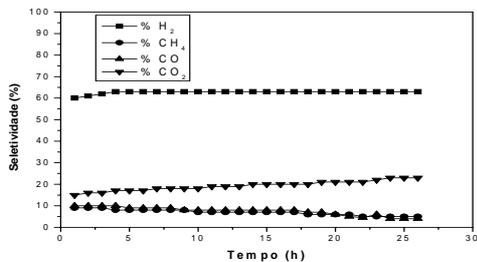
*Caracterização da deposição de carbono nos catalisadores*



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Seletividade para os produtos H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol.

Observa-se pela figura 2 que o catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub> apresentou a menor seletividade para o hidrogênio, com o tempo de reação de reforma, ou seja, 60% em hidrogênio. Este fato pode ser atribuído à maior formação de carbono sobre este catalisador, em relação aos de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Observa-se que os sistemas Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram maior seletividade, ou seja em torno de 65% em hidrogênio e maior estabilidade, quando comparado com o catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>. Verificou-se também que durante a reação de reforma do etanol, o catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou uma melhor estabilidade térmica e maior seletividade em hidrogênio quando comparado com o Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fato pode ser atribuído à maior formação de carbono, via etileno, pela desidratação do etanol sobre o catalisador Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O carbono é formado na etapa de geração de vapor devido à decomposição térmica do etanol. Durante a reforma a vapor do etanol os catalisadores participam diretamente da reação pela transferência de oxigênio. Desta forma podem ser desativados quando átomos de carbono são gerados pela quebra das moléculas do etanol.

Determinou-se a quantidade de carbono depositada sobre a superfície do catalisador usando-se um analisador marca LECO, modelo CS-400, o qual detecta a radiação de infravermelho do elemento carbono, após a queima em um forno de indução.

Na tabela 3 apresentam-se os resultados das análises de carbono depositado sobre a superfície dos catalisadores antes e após a reação de reforma a vapor do etanol.

Tabela 3. Teores de carbono depositado sobre as amostras ZH1, ZAH2 e ZYH3, na reforma do etanol, determinados por radiação de infravermelho.

| Amostra | Catalisadores  | Teor de carbono (%) |                |
|---------|--|---------------------|----------------|
|         |  | Antes da reforma    | Após a reforma |
| ZH1     | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub>                                 | 0,83                | 3,98           |
| ZAH2    | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,11                | 0,14           |
| ZYH3    | Cu/Ni/ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,56                | 0,68           |

Os resultados indicaram que para o catalisador de Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, houve uma maior quantidade de carbono depositada em sua superfície, após 26 horas de processo de reforma a vapor do etanol, comparado com os estabilizados com alumina e ítria. Este fato está atribuído à desativação deste catalisador com o tempo de uso na reação de reforma do etanol.

Os suportados em zircônia e estabilizados com alumina ou ítria apresentaram uma boa atividade e seletividade na reforma a vapor do etanol mantendo-se estáveis durante todo o tempo da reação. Este fato está relacionado com o baixo teor de carbono depositado sobre o catalisador.

Adicionalmente obtiveram-se imagens dos catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão (MET), antes e após serem usados na reforma a vapor do etanol. Os resultados estão apresentados na figura 3.

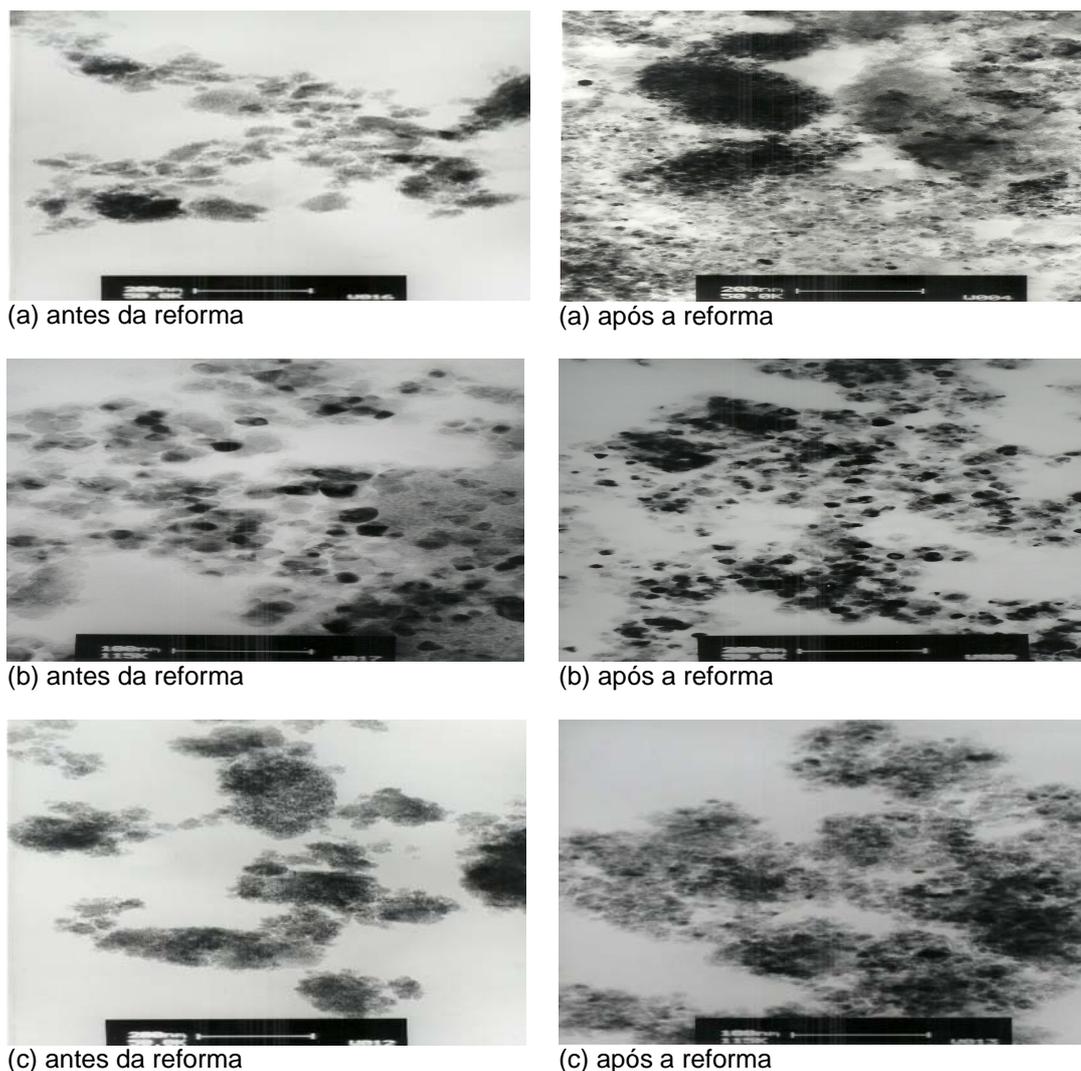


Figura 3. Micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores a) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>, b) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e c) Cu/Ni/ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, antes e após a reforma a vapor do etanol.

Observa-se nas imagens obtidas por MET que, antes da reforma, os íons metálicos estão dispersos e após os catalisadores serem usados na reforma por 26 horas de operação, houve um acentuado depósito de carbono na superfície dos íons metálicos. Por estas imagens podem-se comprovar os resultados apresentados pela técnica de radiação de infravermelho.

### Conclusões

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que a utilização do método hidrolítico e as condições de processamento mostraram ser uma rota eficiente para preparação dos catalisadores e que a escolha do suporte catalítico é um fator muito importante para manter a atividade do catalisador.

O estudo mostrou que o sistema catalítico Cu/Ni suportado em zircônia e estabilizado com alumina ou ítria apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade na reforma do etanol para obtenção de hidrogênio, quando comparado com o catalisador Cu/Ni suportado apenas com zircônia.

A adição de um segundo óxido sobre o suporte de zircônia impediu a aglomeração das partículas metálicas dando uma boa dispersão e, como consequência, um aumento na área superficial. A presença de carbono na superfície desses catalisadores após serem usados na reforma do etanol foi minimizada. Comprovou-se também que o sistema catalítico contendo ítria como estabilizante mostrou-se o melhor em relação aos demais.

Portanto a zircônia estabilizada com alumina ou ítria podem ser sistemas promissores como suportes na

preparação de catalisadores, quando usados na reação de reforma a vapor do etanol para produção de hidrogênio..

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a FINEP/PETROBRAS, pelo auxílio financeiro.

### **Referências Bibliográficas**

1. T. Ioannides; S. Neophytides J. Power Sources, 2000, 91, 150.
2. E.Y. Garcia; M.A. Laborde Int. J. Hydrogen Energy 1991, 16, 307.

3. T. Ioannides J. of Power Sources, 2001, 92, 17.
4. D. Srinivas; C.V.V. Satyanarayana; H.S. Potdar; p. Ratnasamy Applied Catalysis A: General 2003, 24, 6323.
5. Y.-F. Yao Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, 23, 60.
6. M. Nagai; R.D. Gonzalez Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985, 24, 525.
7. H. Rajesh; U.S. Ozkan Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 1622.
8. S. Cavallaro; N. Mondello; S. Freni J. Power Sources 2001, 102, 198.