

ESTUDO DO EFEITO DO SUPORTE EM CATALISADORES DE COBALTO E NÍQUEL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

S. G. da Silva (1) ; F. M. S. Carvalho (1); M. Ribeiro (2); F. B. Noronha (2); M. Linardi (1); J. C. Ferreira ; V. S. Bergamaschi (1)

Av. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 - São Paulo - SP
BRASIL - Centro de Células à combustível e Hidrogênio – CCCH - sirlaneg@usp.br

(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP (2) Instituto Nacional de Tecnologia – INT/RJ

RESUMO

Sintetizaram-se catalisadores que visam sua utilização na reforma a vapor do etanol para produção de uma mistura rica em hidrogênio para ser utilizado nas células a combustível. Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação utilizando cobalto e níquel como metais ativos e como suportes óxidos de zircônio, lantânio e cério. Após preparados e calcinados a uma temperatura de 550°C os sólidos foram caracterizados por diversas técnicas de análises tais como, difração de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva e adsorção de nitrogênio. Os testes catalíticos foram realizados em um reator monolítico de quartzo e o gás de síntese obtido na reforma foi analisado on-line por um cromatógrafo a gás. Foi verificado que o catalisador cobalto/níquel suportado em uma mistura de céria e lantânia (Co/Ni-CeO₂La₂O₃) apresentou melhor desempenho catalítico com seletividade em hidrogênio alcançando uma concentração superior a 65%.

Palavras chave: reforma a vapor, etanol, hidrogênio, célula a combustível.

INTRODUÇÃO

Diante do cenário de grande aumento populacional e maior industrialização, a preocupação com o aumento na emissão de poluentes ao meio ambiente tem aumentado os esforços, nos últimos anos, no sentido do desenvolvimento de tecnologias limpas e eficazes para produção de energia ⁽¹⁾.

Neste contexto, o desenvolvimento de processos envolvendo fontes alternativas de energia, tem recebido atenção especial da comunidade científica. Desta forma, é necessário um conjunto de esforços em pesquisa e empenho na utilização de fontes renováveis ⁽²⁾.

Vários trabalhos têm sido descritos sobre o uso do gás hidrogênio como vetor de energia para células a combustível que além de ser uma tecnologia para produção de energia renovável não produz poluentes e ainda possui alta eficiência. A escolha do método de produção de hidrogênio, a partir de um combustível, depende da disponibilidade dos recursos, da quantidade e da pureza do hidrogênio exigida. O etanol é um grande candidato para produção de hidrogênio, porque além de ser menos tóxico que o metanol é produzido pela biomassa da cana de açúcar e no caso do Brasil existe tecnologia de produção e distribuição bem estabelecidas ⁽³⁾.

O uso de catalisadores na reação de reforma do etanol resulta em menores temperaturas de operação e menor tempo de reação, além de reduzir o consumo de energia usada no processo e maximizar o rendimento em hidrogênio. Durante a última década vem aumentando trabalhos publicados referentes a preparação de catalisadores para serem usados na reforma a vapor do etanol mais recentemente catalisadores bimetálicos visando à compreensão sobre os caminhos de reação e as fases formadas pela superfície catalítica ⁽⁴⁾.

Uma estratégia de melhorar o desempenho dos catalisadores é a função do suporte e da escolha de seu metal ativo. Neste sentido este trabalho propõe o estudo de catalisadores binários Co/Ni suportados em óxidos cerâmicos de zircônio, cério e lantânio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes utilizados na obtenção, caracterização dos catalisadores e nas reações catalíticas foram: hidróxido de amônio; nitratos de cobalto, níquel, alumínio, cério e lantânio, todos com grau de pureza PA e nas reações de reforma a vapor uma mistura de etanol/água.

Preparação dos catalisadores

Inicialmente a solução de nitrato de níquel, cobalto e seus suportes foram preparadas na proporção molar determinada. Em seguida, simultaneamente gota a gota, foram adicionadas em uma solução de hidróxido de amônio ($\text{pH}=12 \pm 0,5$) usada como precipitador sob constante agitação. O precipitado resultante foi levado à estufa durante 24 horas e depois calcinado a 550°C por 4 horas. Os catalisadores resultantes foram designados como Co/Ni-CeO₂ (catalisador com 10% de cobalto, 5% de níquel suportado em céria), Co/Ni-CeO₂ZrO₂ (catalisador com 10% de cobalto, 5% de níquel suportado em zircônia e céria), Co/Ni-ZrO₂ (catalisador com 10% de cobalto, 5% de níquel suportado em zircônia), Co/Ni-La₂O₃ (catalisador com 10% de cobalto, 5% de níquel suportado em lantânia) e Co/Ni-CeO₂La₂O₃ (catalisador com 10% de cobalto, 5% de níquel suportado em lantânia e céria).

Caracterização dos catalisadores

A análise elementar dos metais ativos e dos suportes presentes nos catalisadores foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram efetuadas em um microscópio da JEOL modelo JSM-6010LA.

Os valores de área específica dos catalisadores foram determinados utilizando-se o método BET pela fisissorção de nitrogênio a -196°C em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2010 da Micromeritics.

A utilização da técnica de difração de raios-X (DRX) visou à identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. O método do pó foi aplicado para a realização das análises empregando-se um difratômetro Bruker-AXS, modelo D8.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados numa unidade de bancada no INT(Instituto Nacional de Tecnologia / RJ) composta: por dois saturadores, um contendo etanol e o outro de água, dois banhos térmicos para manter a temperatura adequada dos saturadores, um reator de quartzo em forma de U, um forno, um cromatógrafo Micro GC Agilent 3000 A, um controlador de vazão de gases (Brooks Instrument 0154) e um computador para aquisição de dados.

As condições termodinâmicas da reação de reforma a vapor do etanol foram, pressão atmosférica, temperatura reacional de 500°C sob fluxo de inerte (N₂) e a razão molar H₂O / etanol empregada foi igual a 3.

A conversão do etanol e a distribuição dos produtos formados foram analisados por cromatografia em fase gasosa sendo utilizado um cromatógrafo (Micro GC Agilent 3000 A) dotado de dois canais com detectores de condutividade térmica (TCD) e com duas colunas: uma peneira molecular e uma Poraplot U.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A quantificação dos elementos presentes nas amostras foi feita pela técnica EDS. Os resultados apresentados na tabela 1 revelaram a presença de cobalto e níquel, em vários pontos, permitindo concluir que suas distribuições no suporte foram homogêneas e a porcentagem esperada.

Tabela 1: Comprovação da quantidade dos elementos nas amostras (% em massa) por EDS

Nome do catalisador	Co	Ni	CeO ₂	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	K	Na
Co _{10%} /Ni _{5%} - ZrO ₂	9,62	4,51	-	-	85,87	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ ZrO ₂	9,59	4,21	57,31	-	28,89	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂	9,87	4,15	85,98	-	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - La ₂ O ₃	9,05	4,52	86,43	-	-	-	-	-
Co _{10%} /Ni _{5%} - CeO ₂ La ₂ O ₃	9,48	4,24	44,56	41,72	-	-	-	-

Área superficial-BET

A tabela 2 mostra os resultados da área superficial das amostras calcinadas a 550°C.

Tabela 2 - Valores de área específica dos catalisadores

Amostra	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)
CoNi/ZrO ₂	24,76
CoNi/CeO ₂ ZrO ₂	29,34
CoNi/CeO ₂	106,42
CoNi/CeO ₂ La ₂ O ₃	37,76

As menores áreas apresentadas são nos catalisadores suportados com ZrO₂ (CoNi/ZrO₂ e CoNi/CeO₂ZrO₂) devido a baixa área deste suporte, o que foi observado também por LIMA et al, 2008 ⁽⁵⁾.

Observou-se que quando se aumentou a quantidade de níquel em relação a cobalto (NiCo/CeO₂La₂O₃) também houve uma diminuição da área superficial.

Em 2009 LIMA e seus colaboradores⁽⁶⁾ encontraram áreas relativamente baixas para alumina mesmo com a adição de céria.

Difração de raio-X (DRX)

As fases cristalinas formadas após a preparação dos catalisadores são identificadas por difração de raios-X. A figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores Co/Ni - La₂O₃, Co/Ni - CeO₂ZrO₂ e Co/Ni-CeO₂.

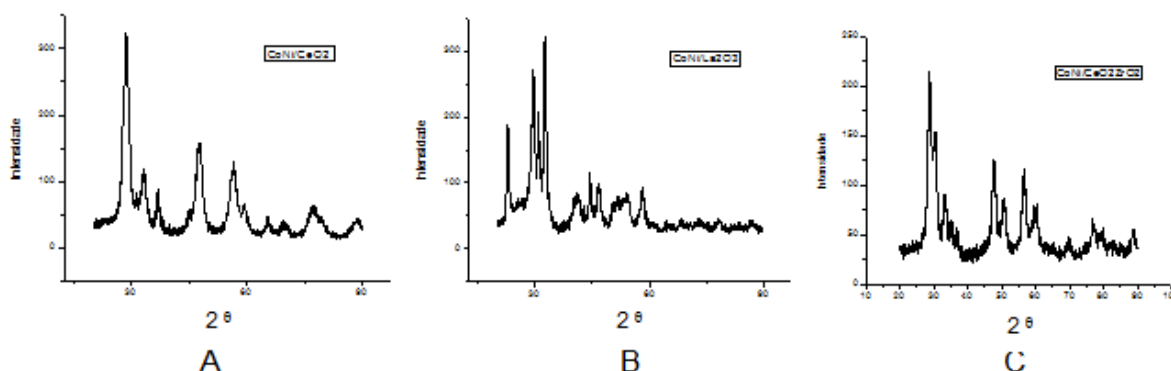


Figura 1 - Difratogramas dos catalisadores calcinados a 550°C A) Co/Ni-CeO₂ B) Co/Ni-La₂O₃ C) Co/Ni-CeO₂ZrO₂

A figura 1 mostra que picos $2\theta = 36$ e 65 e $2\theta = 45,53$ e 76 estão associados a presença de Co e Ni, respectivamente.

Observa-se também outros picos em $2\theta = 28,47$ e 56 ; o que indica a presença de CeO₂. Os picos em $2\theta = 26$, 30 , 48 , 53 e 57 foram associados à presença de La₂O₃. Já os picos $2\theta = 30$ e 35 a presença de ZrO₂.

Atividade Catalítica

Investigou-se o desempenho dos diferentes catalisadores usando a reforma a vapor do etanol por 6 horas. As condições experimentais de reforma a vapor do etanol foram fixadas para uma temperatura de 500 °C e relação molar água/etanol igual a 3:1. As análises químicas do gás de reforma foram realizadas no cromatógrafo a gás acoplado on-line ao reator de reforma do etanol.

Observou-se que o catalisador suportado em zirconia não possui grande estabilidade e que há forte desativação desde o começo da reação de reforma, pois a conversão do álcool começa em aproximadamente 40%. Também foi possível comprovar que houve uma maior desidrogenação (aproximadamente 45%), ou seja, formação de acetaldeído do que conversão de etanol (aproximadamente 20%).

Já o catalisador suportado em lantania apresentou maior estabilidade e seletividade em hidrogênio em cerca de 55% e também apresentou alta taxa de desidrogenação, acima de 20%, entretanto este catalisador apresentou baixa taxa de conversão de etanol quando se comparado com o suporte de zircônia.

A seletividade do catalisador de Co/Ni suportado em céria apresentou uma seletividade em hidrogênio de 60%, uma melhor seletividade em hidrogênio comparado com os demais suportes.

A adição de níquel ao cobalto modificou a seletividade do processo, mas não foi suficiente para obter resultados satisfatórios. Neste sentido utilizou-se suportes mistos para melhorar o desempenho catalítico.

Observou-se que o catalisador Co/Ni-CeO₂ZrO₂ apresentou uma maior conversão de etanol no início da reação, entretanto houve uma grande desativação do material após uma hora de reação, havendo uma menor conversão (aproximadamente 15%) em relação ao suporte ZrO₂ (aproximadamente 20%). A seletividade em hidrogênio permaneceu constante, entretanto a formação de acetaldeído foi menor (aproximadamente 35%).

O suporte CeO₂La₂O₃ foi o que apresentou maior estabilidade, maior taxa de conversão do álcool (aproximadamente 40%) e também maior seletividade em hidrogênio (acima de 65%). Embora tenha havido formação de CO, o que pode provar a decomposição do acetaldeído, pode ter havido também o deslocamento da água, pois houve a alta taxa de formação de CO₂. Os resultados são apresentados na figura 2.

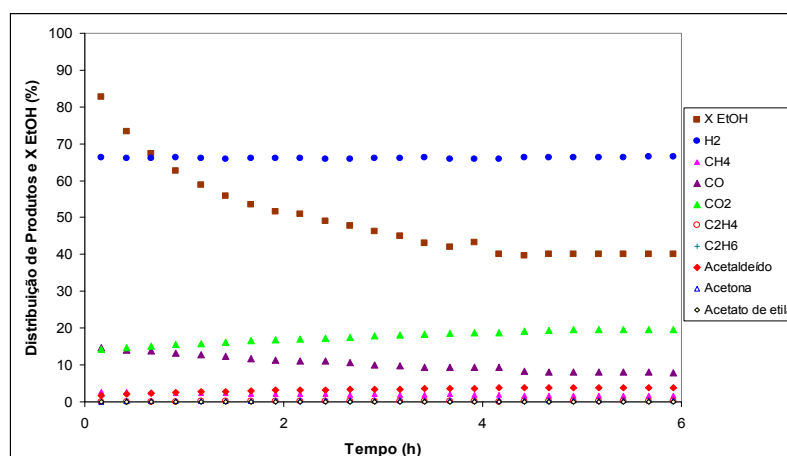


Figura 2- Seletividade para os produtos de reação (conversão de etanol, H₂, CH₄, CO, CO₂, acetaldeído, eteno, etano, acetona e acetato de etila). Catalisador CoNi/CeO₂La₂O₃; T= 500°C, H₂O/EtOH=3:1

CONCLUSÕES

A partir dos resultados preliminares deste trabalho pode-se concluir que:

- Os resultados de EDS mostraram que os métodos de sínteses utilizados produziram catalisadores com teores metálicos aceitáveis, ou seja, próximo aos teores nominais.

- A introdução de níquel como segundo metal ativo também melhorou a eficiência do catalisador, entretanto não converteu totalmente o etanol na reação de reforma a vapor.

- A mistura de óxidos mistos nos suportes produziu catalisadores mais ativos a conversão do etanol e também melhor seletividade para o hidrogênio.

- O catalisador Co/Ni-CeO₂La₂O₃ foi o mais estável, o que produziu maior quantidade de hidrogênio (acima de 65%) e também houve menor deposição de carbono em relação aos demais sistemas catalíticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao projeto CELETANOL pelo apoio financeiro, ao INT e IPEN pela oportunidade de execução do trabalho.

REFERENCIAS

1- ALEXIADIS A. ; Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism. ***Ecological modeling***, v. 203, p. 243–256, 2007.

2- VILLULLAS H. M. ; TICIANELLI E. A. ; GONZÁLEZ E. R. ; Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. ***Química Nova na Escola***, v. 15, p. 28-34, 2002.

3- BERGAMASCHI V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.** 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

4- LIMA, S. M., COLMAN, R. C., JACOBS, G., BURTRON, H. D., SOUZA, K. R., LIMA, A. F. F. L., LUCIA, G. A., LISIANE V. M., NORONHA, F. B.; Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. ***Catalysis Today***, v. 146, p. 110-123, 2009.

5- MATTOS, L. V., JACOBS G., DAVIS B. H., NORONHA, F. B.; Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. ***Chemical reviews***, v.112, p. 4094 – 4123, 2012.

6- LIMA, S. M., SILVA A. M., CRUZ I. O., JACOBS, G., DAVIS D. H., MATTOS L. V., NORONHA, F. B; H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂. **Catalysis Today**, v. 138, p. 162-168, 2008.

7- LIMA, S. M., SILVA, A. M., COSTA, L. O. O., GRAHAM U.M., JACOBS G, DAVIS B. H., MATOS L.V., NORONHA F. B.; Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst, **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 268 –281, 2009.

STUDY OF THE EFFECT OF SUPPORT IN NICKEL AND COBALT CATALYSTS FOR HYDROGEN FROM OBTAINING OF STEAM REFORMING OF ETHANOL

ABSTRACT

Catalysts were synthesized aiming their use in steam reforming of ethanol to produce a mixture rich in hydrogen for use in fuel cells. The catalysts were prepared by co-precipitation method using cobalt and nickel as active metals and oxides as supports of zirconium, lanthanum and cerium. After prepared and calcined at a temperature of 550 ° C the solids were characterized by various analytical techniques such as XRD, EDS e BET. The catalytic tests were performed in a quartz reactor and monolithic synthesis gas obtained in the reform was analyzed online by a gas chromatograph. It was found that the catalyst cobalt / nickel supported on a mixture of ceria and lantânia (Co/Ni-CeO₂La₂O₃) performed better catalytic selectivity to hydrogen reaching a concentration greater than 65%.

Key words: steam reforming, ethanol, hydrogen, fuel cell.