

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Catalisadores de cobalto suportados e promovidos por cobre aplicados à geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol

AUTORES:

Cintia Satie Shiroma*, Cícero Naves de Ávila Neto, José Maria Corrêa Bueno

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de São Carlos

* bolsista graduação PRH 44

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as

CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS E PROMOVIDOS POR COBRE APLICADOS À GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

Abstract

Co-based supported catalysts were synthesized and characterized for application in steam reforming of ethanol. The support (magnesium aluminate) was synthesized by the sol-gel method and the metal was incorporated by wetness impregnation. The promotion effect of copper was analyzed by comparing promoted and unpromoted samples in relation to temperature programmed reduction and temperature-resolved activity tests. It was observed that copper reduces the reduction temperature of both steps of Co reduction ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). Also, it directly influences the products distribution at lower temperatures, but has minor effects at higher temperatures. The effect of augmenting the ratio water/ethanol at the reactor inlet stream was also studied. It was found that excess water increases the selectivity to hydrogen and hinders the formation of by-products, such as ethylene and methane.

Introdução

Atualmente o hidrogênio é produzido pela reforma catalítica do metano e pela oxidação parcial de hidrocarbonetos mais pesados. Desta forma, a produção de hidrogênio não contribui para a redução da dependência do uso de fontes não-renováveis. Neste contexto, uma alternativa aos processos convencionais não-renováveis para a produção de hidrogênio é a reforma catalítica do etanol obtido da fermentação da biomassa [1].

Estudos anteriores mostram que catalisadores de cobalto oferecem alta seletividade para o hidrogênio na reforma do etanol, contudo apresenta alta atividade para formação de carbono, levando à desativação do catalisador [2,3]. Para contornar o problema de deposição, pode-se oxidar o carbono através da co-alimentação de oxigênio na reforma a vapor, processo conhecido como reforma autotérmica [4]. Resultados recentes de nosso grupo em um estudo utilizando catalisadores de cobalto suportados em céria e alumina e aplicados na reforma autotérmica do etanol demonstraram queda de atividade no decorrer de 30 h de reação a 773 K. Esta queda foi explicada como sendo decorrente da perda de sítios metálicos ativos devido à migração do cobalto metálico para o interior da alumina [5].

A modificação destes catalisadores para emprego na reforma do “bio-etanol” é também muito atrativa, uma vez que estaríamos utilizando etanol com alta concentração de água. Desta maneira, a energia economizada na etapa de destilação do etanol seria revertida ao processo de reforma (processo endotérmico), e a não utilização de oxigênio resultaria em maior rendimento de hidrogênio. Assim, tem-se como objetivo a modificação dos catalisadores de cobalto com a adição de cobre para utilização na reforma do “bio-etanol”. Os resultados deste trabalho demonstrarão a dependência da atividade em condições de reforma a vapor em relação à carga mássica de cobre, razão água/etanol e temperatura de reação em catalisadores com 12% em massa de cobalto suportados em MgAl_2O_4 .

Metodologia

Síntese do suporte MgAl_2O_4 pelo método sol-gel

Tendo como objetivo 7,5 g de MgAl_2O_4 , inicialmente foram preparadas duas soluções, uma contendo 13 g de tri-sec-butilato de alumínio em 96,6 ml de etanol e outra com 6,8 g de sal de nitrato de magnésio hexahidratado em 13,5 ml de água deionizada, mantendo a proporção molar presente no suporte (alumínio/magnésio = 2). Na amostra chamada de “sol-gel 1”, estas soluções foram misturadas

e, por fim, adicionou-se 7,5 ml de hidróxido de amônio à mistura. Na amostra “sol-gel 2”, não houve adição de hidróxido de amônio. Após a adição dos reagentes, o sistema foi mantido a 343 K sob agitação e refluxo constante por 14 h. Em seguida, a amostra passou por duas etapas de secagem, a primeira realizada a temperatura ambiente durante 48 h e a segunda a 383 K por 4 h. A amostra foi então macerada no pistilo até que não houvesse alteração visível em seu tamanho, seguido de tratamento em ar sintético a 1073 K por 4 h com taxa de aquecimento de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Síntese do suporte MgAl_2O_4 pelo método hidrotermal

Inicialmente, adicionou-se brometo de cetil-trimetil amônio a uma solução de nitrato de magnésio hexahidratado. Posteriormente, foi adicionado tri-sec-butilato de alumínio seguindo a razão molar alumínio/magnésio igual a dois e, por fim, acrescentou-se hidróxido de amônio à solução. Após a adição dos reagentes, a solução foi colocada em uma autoclave e mantida em estufa a 453 K por 24 h. Em seguida, foi realizada filtração a vácuo, e a borra do filtro foi lavada com água deionizada. Posteriormente, a amostra passou por secagem a 383 K por 4 h, foi macerada com pistilo e, finalmente, foi calcinada em ar sintético a 873 K (amostra “HT 1”) ou 1023 K (amostra “HT 2”) durante 3 h com taxa de aquecimento de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Impregnação de cobalto e cobre no suporte MgAl_2O_4

Para impregnação de Co e Cu foram preparadas duas soluções, uma de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e outra de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, sendo que as massas dos sais foram pesadas de modo a fornecer 12% em massa de Co e 3% em massa de Cu referente à massa total de MgAl_2O_4 . Desta forma, como foram utilizadas 5 g de suporte, misturou-se a primeira solução com 3,436 g de sal de cobalto em 3,436 ml de água deionizada com a segunda solução contendo 0,578 g de sal de cobre em 0,578 ml de água deionizada. O suporte foi então impregnado com a solução de Co e Cu a 343 K, seguido de secagem em estufa a 383 K durante 12 h, passando posteriormente por um tratamento térmico a 823 K em ar sintético com taxa de aquecimento de $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 6 h. Os catalisadores receberam o nome de Co_{12}/AM (sem impregnação de Cu) e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ (3% em massa de Cu).

Caracterização do catalisador

Os ensaios de redução a temperatura programada (RTP) foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmico (TCD). Nesta caracterização, 50 mg da amostra foi colocada em um reator de quartzo em forma de U e aquecida a uma taxa de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ com fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura 5% H_2/N_2 até 1273 K.

Os ensaios de difração de raios X (DRX) do suporte foram realizados em um equipamento Siemens (40 kV - 40 mA) e radiação de $\text{CuK}\text{-}\alpha$. O ângulo 2θ foi variado de 5 a 90° com passo de $0,02^\circ$, permanecendo 0,6 s em cada ângulo.

Ensaio catalítico

O ensaio foi realizado em um reator de quartzo, no qual foi colocado lã de quartzo e sob este foi depositado 120 mg do catalisador. Antes da reação, a amostra foi reduzida a 823 K sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 durante 60 min, com taxa de aquecimento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a redução, desligou-se o fluxo de H_2 e ligou-se o fluxo de N_2 ($200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por aproximadamente 30 min. No momento em que a temperatura atingiu 473 K, a válvula que permitia o fluxo de N_2 para o reator foi fechada e as válvulas para os saturadores de água e etanol foram abertas com fluxo de 200 e $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Desta maneira, a reação foi realizada com razão molar água/etanol = 3. A temperatura da reação foi variada entre 473 e 823 K, com passo de 50 K.

Outro ensaio catalítico foi realizado da mesma forma que o ensaio apresentado anteriormente, com a diferença de que a razão molar água/etanol passou a ser igual a 6. Desta forma, o fluxo no saturador de etanol passou a ser de $12,7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto que no saturador de água continuou sendo $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para análise dos efluentes, utilizou-se o método da cromatografia gasosa, realizado em um cromatógrafo VARIAN 3400 cx por meio da injeção direta dos gases de saída do reator. O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições: gás de arraste (He) com pressão de 10 psi; temperatura da coluna de 327 K, seguido de aquecimento a $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 393 K; e temperaturas do injetor e detector de 423 K.

Resultados e Discussão

Na Figura 1-A, são apresentados os difratogramas de raios X para os suportes MgAl_2O_4 sintetizados pelos métodos sol-gel e hidrotermal, enquanto que o resultado do difratograma de raio X do catalisador $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ pode ser visualizado na Figura 1-B.

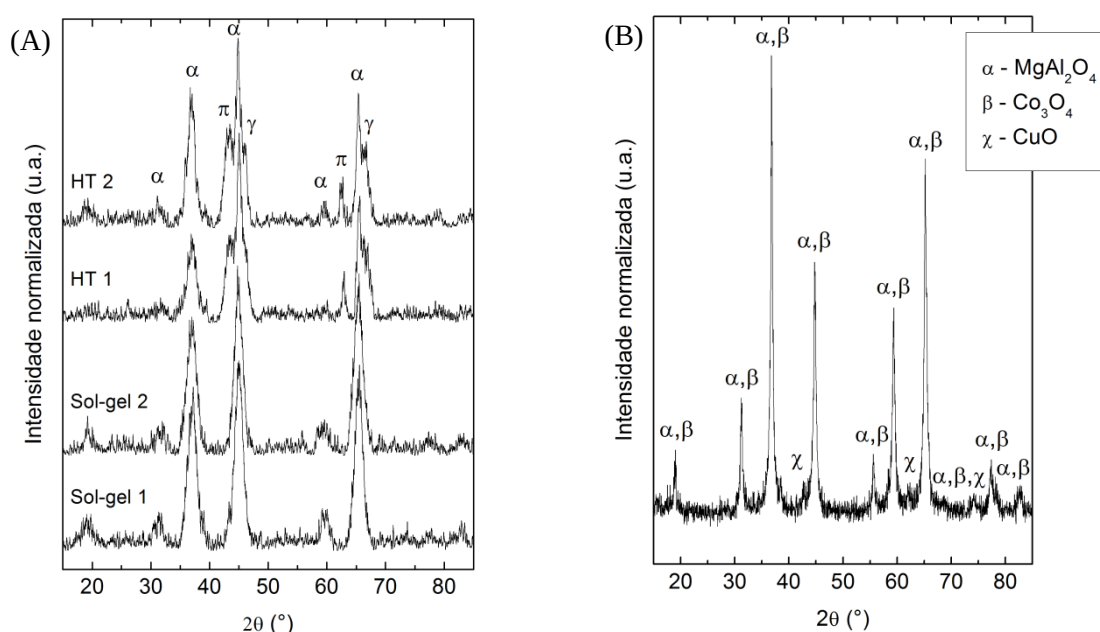


Figura 1. (A) Difratogramas de raios X para os suportes de MgAl_2O_4 sintetizados pelos métodos hidrotermal e sol-gel. Picos de difração: (α) MgAl_2O_4 , (β) MgO e (γ) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (B) Difratograma de raios X do catalisador $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$.

Pode-se verificar que os suportes sintetizados pelo método hidrotermal apresentam picos de MgO em 44° e 63° e de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em 44° e 67° , indicando que o magnésio não reagiu estequiometricamente com o alumínio para formação de MgAl_2O_4 . Nestes suportes, as fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO e MgAl_2O_4 coexistem. Para os suportes sintetizados pelo método sol-gel, verificou-se em sol-gel 2 a possibilidade de existência de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em 44° e 67° . Desta forma, mesmo tendo uma área superficial inferior, o método sol-gel 1 foi utilizado para a síntese do suporte do catalisador em estudo. Para o catalisador impregnado com 12% de Co e 3% de Cu no suporte MgAl_2O_4 impregnado pelo método sol-gel 1, verifica-se a presença de picos de difração característicos da estrutura espinela de Co_3O_4 em 37° , 45° e 65° .

Os perfis de redução das amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ em função da temperatura são mostrados na Figura 2. Nesta figura, confirma-se o processo de redução em duas etapas, previamente reportado por Jacobs *et al.* [6] ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). No perfil da amostra contendo apenas Co (Co_{12}/AM), o

primeiro pico tem início em 523 K, enquanto que o segundo pico inicia-se a 623K. Observa-se que, com a adição de Cu, a redução ocorre a temperaturas mais baixas, sendo que a primeira etapa inicia-se a 423K, e a redução de CoO para Co⁰, a 523K.

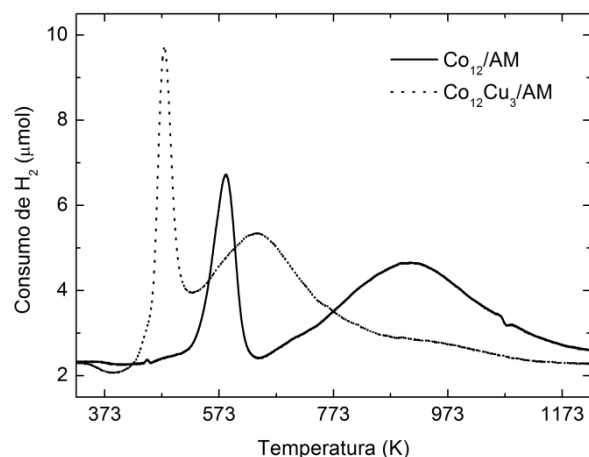


Figura 2 - Perfis de redução das amostras de Co/Cu suportados em MgAl₂O₄ em função da temperatura.

As distribuições de produtos em base seca para as amostras Co₁₂/AM e Co₁₂Cu₃/AM submetidas a reforma a vapor do etanol com baixa razão água/etanol (água/etanol = 3) podem ser visualizadas na Figura 3.

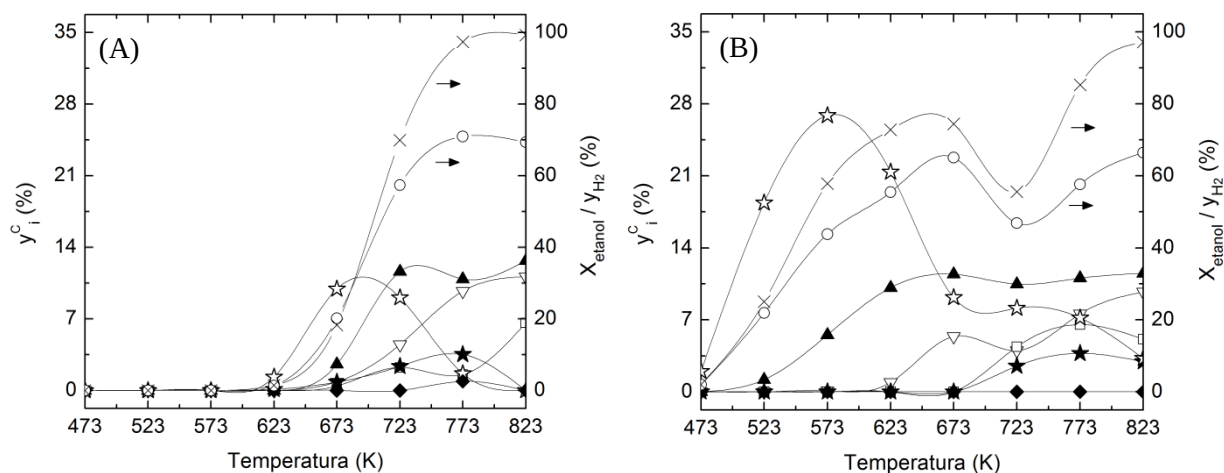


Figura 3. Distribuição de produtos em base seca do ensaio catalítico com razão molar água/etanol = 3: (A) Co₁₂/AM e (B) Co₁₂Cu₃/AM. (x) Conversão, (o) H₂, (Δ) CO, (☆) acetaldeído, (∇) CO₂, (◆) CH₃OH, (★) C₂H₄, (□) CH₄.

Nota-se que a conversão do etanol para o catalisador não promovido inicia-se a 623 K. Contudo, nesta temperatura, o único produto que começa a ser formado é o acetaldeído. Desta forma, até a temperatura de 673 K a conversão está ocorrendo através da desidrogenação do etanol. No catalisador promovido com cobre, a conversão inicia-se já a 473 K. A adição de cobre aumenta a taxa de desidrogenação em temperaturas baixas devido à menor atração do metal por átomos de carbono quando comparado ao cobalto. Neste catalisador, o etanol é adsorvido, o hidrogênio é extraído e a molécula de acetaldeído é então rapidamente dessorvida. No catalisador não promovido, a ligação C-C começa a ser quebrada a, aproximadamente, 673 K, temperatura na qual começa a ocorrer a segunda etapa do mecanismo de redução do cobalto. Para o catalisador promovido com cobre, a quebra da ligação C-C ocorre já a 523 K, fato confirmado pela existência de CO na distribuição de produtos e pelo RTP, que mostra que a redução do CoO para Co⁰ começa a ocorrer nesta mesma temperatura. Em ambos os catalisadores, a conversão de CO a CO₂ pela reação “water-gas shift” (WGS) inicia-se a 673 K. Porém, esta só é realmente expressiva a partir de 723 K, quando a fração de CO₂ começa a subir

rapidamente com o aumento da temperatura. É importante observar que em ambos os catalisadores a quantidade de CH_4 é alta na temperatura de 823 K e a fração de etileno atinge um ponto máximo em 773 K. Além disto, nesta mesma temperatura, a conversão é de 100% no catalisador não promovido, enquanto que no catalisador promovido com cobre a conversão é de 85%.

Com o intuito de analisar o efeito da adição de água na reforma a vapor e, assim, verificar a possibilidade de uso do “bio-etanol”, foram realizados ensaios catalíticos em função da temperatura com alta razão molar água/etanol (água/etanol = 6). As distribuições de produtos em base seca para as amostras Co_{12}/AM e $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$ são apresentadas na Figura 4.

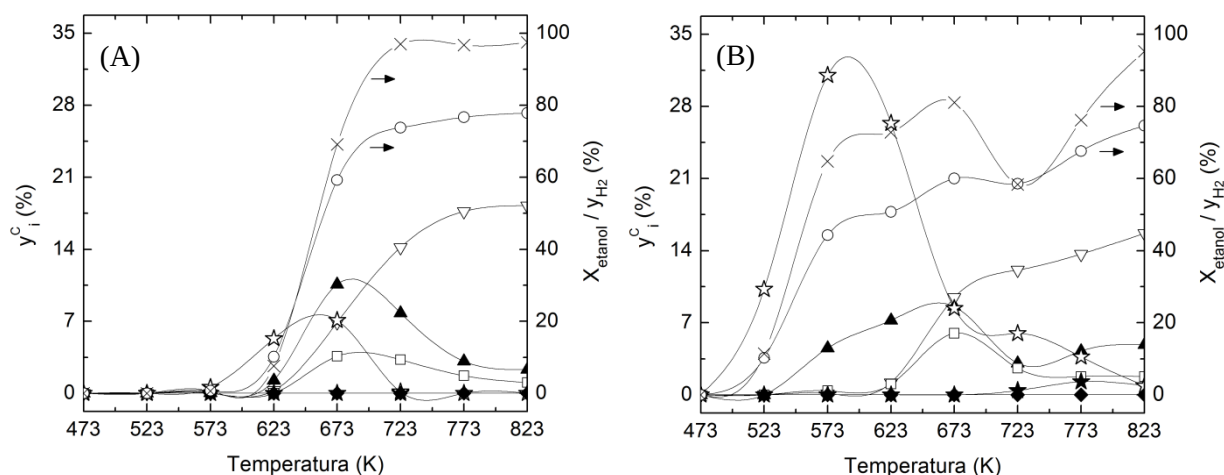


Figura 4. Distribuição de produtos em base seca do ensaio catalítico com razão molar água/etanol = 6: (A) Co_{12}/AM e (B) $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. (x) Conversão, (o) H_2 , ($\blacktriangle$) CO , ($\star$) acetaldeído, (∇) CO_2 , ($\blacklozenge$) CH_3OH , ($\star$) C_2H_4 , ($\square$) CH_4 .

Na Figura 4, é possível observar que, no catalisador não promovido, a 773 K, a reação já atingiu uma conversão maior que 90%, enquanto que no catalisador promovido com cobre, a conversão de etanol alcança 78%. Apesar de a desidrogenação do etanol ocorrer a uma temperatura mais baixa no catalisador promovido com cobre, ou seja, a 473 K, quando comparado ao catalisador não promovido (573 K), a reação WGS se inicia a 623 K e se torna mais expressiva a 673 K em ambos os catalisadores. Comparando os resultados dos testes catalíticos realizados com baixa e alta razão molar água/etanol, nota-se que os ensaios realizados com alta razão obtiveram uma maior quantidade de hidrogênio e CO_2 , isto porque o excesso de água deslocou o equilíbrio da reação WGS no sentido de produção de H_2 e CO_2 . Desta forma, na temperatura em que a reação se torna mais expressiva, ou seja, a 673 K, a quantidade de CO começa a decrescer rapidamente. O efeito do aumento da razão água/etanol também pode ser verificado pela ausência de etileno no catalisador Co_{12}/AM e na quantidade inexpressiva produzida no catalisador $\text{Co}_{12}\text{Cu}_3/\text{AM}$. Neste caso, o aumento da quantidade de água na alimentação dificulta a desidratação do etanol.

Conclusões

Nos catalisadores de cobalto suportados em MgAl_2O_4 , a adição de 3% de cobre em massa levou a uma considerável diminuição das temperaturas das duas etapas de redução do cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$). A operação da reação de reforma a vapor do etanol com alta razão molar água/etanol (água/etanol = 6) levou a um aumento da seletividade do hidrogênio, diminuindo as quantidades de CH_4 , CO , C_2H_4 e acetaldeído a partir da temperatura em que a reação “water-gas shift” (WGS) passa a ser mais rápida (aproximadamente 723 K). Desta maneira, é possível dizer que a utilização do “bio-etanol” não só é vantajosa somente no que diz respeito à economia de energia, como também aumenta a seletividade de H_2 . Em relação à adição de cobre como promotor, a diferença na distribuição dos produtos quando comparada ao catalisador não provido é relevante em temperaturas baixas, na qual existe grande quantidade de acetaldeído. Em temperaturas superiores a 723 K, a reação WGS passa a

ser relevante e não existe grande diferença na distribuição dos produtos. Vale ressaltar que este estudo está em andamento e, assim, testes de estabilidade e análise termogravimétrica ainda serão realizados no intuito de avaliar se a adição de cobre pode ajudar a gaseificar o carbono depositado e diminuir a desativação do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Barbir. Energy 34 (2009) 308-312.
- [2] A.L.M. da Silva et al. Catal. Today. (2010), doi:10.1016/j.cattod.2010.11.013.
- [3] F. Wang et al. Catal. Today. 146 (2009) 31-36.
- [4] S. Damyanova et al. Appl. Catal. A-Gen. 234 (2002) 271-282.
- [5] C.N. de Ávila Neto et al. IX Encontro Regional de Catálise (2010).
- [6] G. Jacobs et al. Appl. Catal. A-Gen. 264 (2004) 203-212.