

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 PARA SUPORTE DE CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL

AUTORES:

Jonilson V. CID JUNIOR, Cassia C. ALMEIDA, Francisco M. C. SILVA, Dulce M. A. MELO, Eledir V. SOBRINHO.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 7º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 27 a 30 de outubro de 2013, em Aracaju-SE. 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 opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 7ºPDPETRO.

OBTENÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 PARA SUPORTE DE CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL.**Abstract**

The upcoming concern about environmental preservation is leading the most recent researches towards greener solutions to common problems. The ethanol steam reform represents an exquisite and safe way out to the production of Hydrogen gas, one of the most important feedstock to petrochemical industries, oil refineries and energy production. This kind of steam reform is often referred as a green process because the ethanol production comes from a renewable resource. A great range of different materials have been tested in the steam reform process, keeping in mind the necessity to improve the catalytic activity and the selectivity, the ordered mesoporous catalysts such as SBA-15 could open the door for new industrial processes, taken in account that this kind of material presents a good pores size distribution and high surface area. With this work we will evaluate the behavior of the SBA-15 as a support for Ni and Co. The materials have been analyzed with x-ray Diffraction, Infrared spectroscopy and Thermogravimetric analysis.

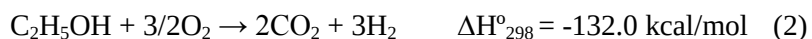
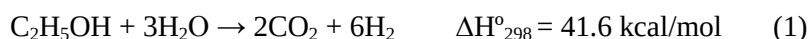
Introdução

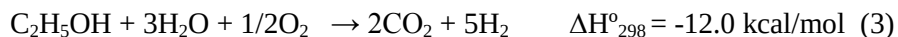
A proposta universal mais recente com relação ao desenvolvimento de novas fontes energéticas é a obtenção de rotas cada vez mais limpas, ou seja, rotas as quais não causam ou minimizam impactos ambientais, tendo isto em mente, a utilização de gás hidrogênio como forma de obtenção de energia vem se tornando uma opção bastante atrativa, uma vez que sua aplicação em células combustível resulta em uma forma de energia livre da emissão de compostos poluentes [1,2].

Um dos principais gargalos nas pesquisas em direção à utilização do hidrogênio como fonte de energia é justamente sua difícil obtenção uma vez que raramente é encontrado em sua forma molecular livre e sua obtenção em larga escala deve ser originada de outras fontes como a água ou compostos orgânicos, dentre os quais estão o gás natural, gasolina, metanol e o etanol [3,4]. A utilização de etanol como corrente de entrada é uma alternativa extremamente atrativa do ponto de vista ambiental quando comparado aos demais compostos advindos de fontes não renováveis, uma vez que sua produção pode ser feita a partir de processos fermentativos que utilizam biomassa, a qual pode ser obtida de forma facilitada no Brasil a partir do bagaço da cana-de-açúcar, fazendo uso do já existente sistema de produção, coleta e transporte da matéria prima.

Além da possibilidade de um processo limpo, o etanol é um composto com alta densidade de hidrogênio, baixa toxicidade e seguro manuseio. Com a utilização de um catalisador apropriado, etanol pode ser convertido em hidrogênio de forma limpa e segura. Tendo em mente estes fatores, a procura por materiais catalíticos que sejam ativos, baratos, estáveis e que forneçam um ambiente ótimo para a ocorrência da reação de reforma a vapor é uma tarefa de extrema importância para o estabelecimento de um processo de produção de hidrogênio viável [3,4].

Assim como o metano, o etanol pode ser convertido em hidrogênio e monóxido de carbono (equação 1). O hidrogênio também pode ser produzido substituindo o vapor de água por oxigênio na reação de oxidação parcial do etanol, um processo exotérmico, mostrado na reação (2). Ainda em adição aos processos acima, também é possível a realização simultânea de uma reforma a vapor oxidativa, em um processo autotérmico pela reação com vapor e oxigênio (reação 3). Os processos estão representados da seguinte maneira [3]:





Esse tipo de reação já foi extensivamente estudada principalmente utilizando catalisadores metálicos incluindo Co, Ni, Ru, Rh, Cu, Pd, Pt e Ir suportados principalmente em óxidos metálicos como Al_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , La_2O_3 , e Y_2O_3 [5]. Esta ampla faixa de estudo se deve principalmente ao fato de que o catalisador é uma peça fundamental na realização dos processos de reforma, cabe a ele o papel de maximizar a formação de hidrogênio e minimizar a formação de subprodutos e coque [6]. O catalisador deve ser estável a altas temperaturas e pressões, e ter resistência mecânica sem que ocorra o fenômeno de sinterização [7].

Segundo Chytil *et al* (2008) as peneiras moleculares mesoporosas que apresentam estrutura de poros com distribuição de tamanho muito estreita, e área superficial elevada ($700\text{-}900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), como a SBA-15 e a MCM-41 apresentam potencial para sua utilização como suporte para a fase ativa de níquel. A SBA-15 se tornou um material bastante popular devido aos seus mesoporos largos (5 – 9 nm), de paredes robustas (3.5 – 5.4 nm) e com alta estabilidade hidrotermal [9,10]. A SBA-15 apresenta um arranjo geométrico hexagonal com mesoporos cilíndricos, os quais são interconectados por microporos. Estas características podem ser de grande importância para o processo de reforma, uma vez que as paredes robustas do suporte representam um ganho de estabilidade térmica e hidrotermal [11]. A alta área superficial é de fundamental importância no processo de catálise heterogênea, uma vez que o catalisador será impregnado na superfície do suporte.

O trabalho tem como principal objetivo a síntese e caracterização do material mesoporoso SBA-15 objetivando a possibilidade de sua utilização como suporte catalítico nos processos de reforma a vapor de etanol.

Metodologia

O material mesoporoso SBA-15 foi sintetizado a partir de um método hidrotérmico reportado [10], com as devidas adaptações. Foram utilizados os seguintes reagentes: Tetra-etil-ortosilicato TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como fonte de sílica, Pluronic 123 (copolímero tribloco ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)) como direcionador estrutural), Ácido clorídrico 37% (HCl) como diluente e água destilada.

O procedimento geral de síntese consistiu no preparo de uma solução geral, sem controle de pH, contendo o copolímero tribloco P123, HCl concentrado e água destilada. A solução foi submetida à agitação constante, até solubilização do copolímero. Em seguida, foi adicionada lentamente a fonte de silício (TEOS) e a solução permaneceu em agitação por 24 h a 40 °C. O material obtido foi colocado em autoclave de teflon encamisado em aço inox e conduzido à estufa mantida a 100 °C por 24 h. O material resultante foi seco em temperatura ambiente e calcinado a 600 °C por 3 h.

O material obtido após a calcinação foi levado para caracterização pelos métodos de Difração de raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Diferencial (DTG) e Infravermelho.

Resultados e Discussão

O material mesoporoso após a síntese hidrotérmica passou por uma etapa de calcinação para a completa remoção da estrutura (P123) dos poros. A determinação das melhores condições de calcinação visando à remoção do material orgânico é uma etapa fundamental na obtenção dos materiais mesoporos de alta qualidade. Para garantir a qualidade, os materiais calcinados devem ser totalmente isentos de matéria orgânica e também devem preservar a estrutura hexagonal bem ordenada. Através da análise termogravimétrica é possível identificar a melhor temperatura de calcinação do material. A Figura 1 mostra as curvas TG e DTG da amostra SBA-15 não calcinada. O gráfico DTG mostra com maior clareza as perdas de massa, na qual se pode observar que a

temperatura acima de 550°C é adequada para calcinar o SBA-15, pois acima dessa temperatura o gráfico torna-se linear e não sofre mais nenhuma alteração significativa. Desta forma, optou-se por calcinar a amostra a 600°C. A remoção do direcionador pode ser comprovado através dos espectros de infravermelho das amostras do SBA-15 não calcinada e calcinada, mostrados na Figura 2 e 3.

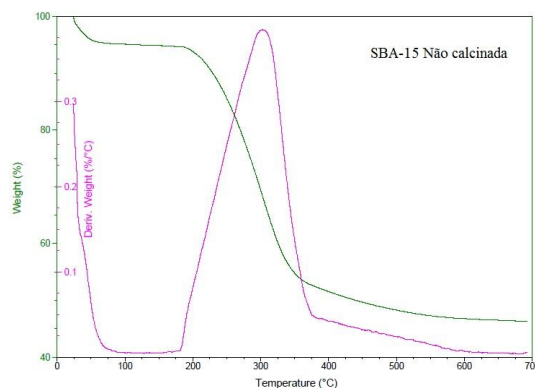


Figura 1: Curvas TG e DTG da amostra SBA-15 não calcinada.

Assim, o objetivo do estudo realizado a partir da técnica de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho foi identificar qualitativamente bandas de absorção referentes a grupos inorgânicos e orgânicos presentes na amostra. Estes agentes orgânicos estão presentes na fase de síntese pela presença do agente direcionador estrutural, Pluronic 123, um copolímero tribloco ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$). As Figuras 2 e 3 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa de 4000-400 cm^{-1} para a amostra de SBA-15 não calcinada e SBA-15 calcinada.

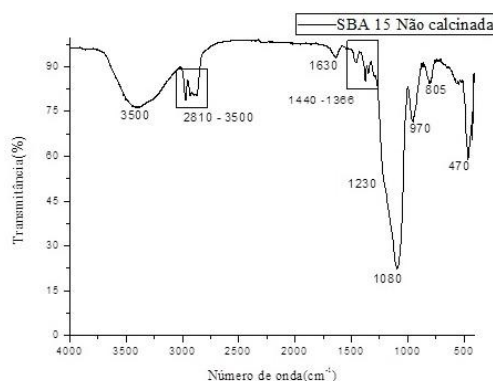


Figura 2: Espectro de Absorção na região do Infravermelho da amostra de SBA-15 não calcinada.

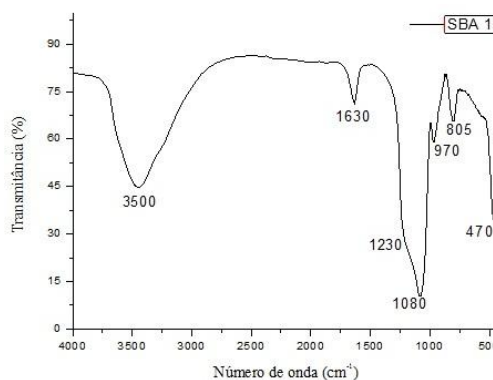


Figura 3: Espectro de Absorção na região do Infravermelho da amostra de SBA-15 calcinada.

Nas figuras (2 e 3) é possível identificar bandas características presentes em materiais à base de sílica mesoporosa. A banda característica em 3500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxila internos e externos na estrutura mesoporosa, os fortes picos mostrados em 1080 cm^{-1} com ombro em 1230 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si, assim como nas regiões de 805 cm^{-1} e de 470 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento simétrico e deformação da ligação Si-O-Si, o pico em 1630 cm^{-1} corresponde à absorção da interação da água com o suporte mesoporoso [12,13]. De acordo com a Figura 2, é possível observar a presença do direcionador orgânico P123, na região de $2810\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$ evidenciados pelos estiramentos das ligações entre o C-H dos grupos CH₂ e CH₃ do direcionador, como também na faixa de $1440\text{ - }1366$ referentes à deformação do $-(\text{CH}_2)_n$ do direcionador P123 [14, 15]. Através dos espectros de infravermelho das amostras SBA-15 não calcinada e calcinada, notou-se que, após a etapa de calcinação, as amostras apresentaram basicamente as mesmas bandas, com exceção das bandas ($2810\text{-}3015$) e ($1440\text{-}1366$) referentes ao direcionador orgânico, confirmando que o processo de calcinação foi satisfatório na remoção desse composto.

O difratograma de raios X para a SBA-15 é discriminado na Figura 4. O gráfico apresenta os picos característicos do material, estes picos bem definidos referem-se aos planos cristalinos com os índices de Miller de (100), (110) e (200), característicos da simetria hexagonal $p6mm$ comuns em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 [14].

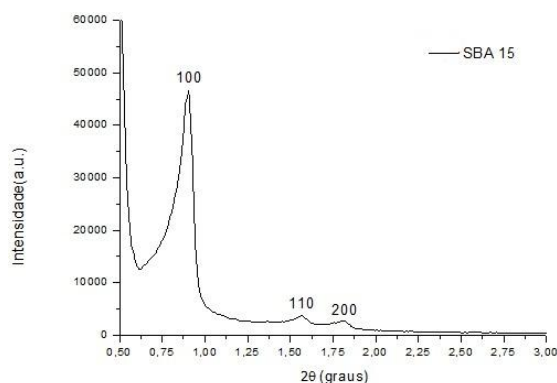


Figura 4: Difratograma de raios X da amostra SBA-15.

Conclusões

A síntese e caracterização da estrutura mesoporosa SBA-15 tem sido estudada por diversos pesquisadores [8, 9, 11, 12, 13] os quais demonstraram por vezes suas aplicações no campo de catálise [13, 16, 17] com o respaldo fornecido pelas suas características as quais fazem deste material um forte candidato a uma posição de destaque entre os suportes já utilizados neste tipo de reação, entre as características que o destacam estão sua elevada área superficial e elevado tamanho de poro. Com o estudo realizado foi possível comprovar a eficácia do método de síntese, evidenciando a formação da estrutura cristalina característica da SBA-15 através dos difratogramas. Foi possível mostrar a saída dos grupos orgânicos pertencentes ao agente direcionador após o processo de calcinação através das análises de espectroscopia no infravermelho, utilizando também os dados fornecidos pelos processos de análise termogravimétrica para encontrar a temperatura ideal de calcinação. Os resultados obtidos comprovam a obtenção do material objetivado e possibilitam a posterior submissão do mesmo aos testes catalíticos.

Agradecimentos

É com prazer que agradeço ao apoio estrutural fornecido pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte representada pelo Instituto de Química e às instalações inerentes ao Laboratório de

Refino e Tecnologias Ambientais, também agradeço ao Laboratório de Peneiras Moleculares. Agradeço também ao Programa de Formação de Recursos Humanos Petrobrás (PFRH-PB 222) pelo apoio estrutural e financeiro.

Referências Bibliográficas

[1] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuels* 2005;19:2098e106.

[2] Ni M, Leung DY, Leung MKH. A review on reforming bioethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32:3238e47.

[3] HUNG, Chih-cheng et al. Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃. *Sciverse Sciencedirect, Taiwan*, v. 37, n. 1, p.4955-4966, 4 jan. 2012.

[4] WANG, Jeng-han et al. Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations. *J. Phys. Chem, Taiwan*, v. 113, n. 1, p.6681-6688, nov. 2009.

[5] SANTOS, Rudy K. S. et al. EFEITO DO TEOR METÁLICO EM CATALISADORES Co/Al₂O₃ APLICADOS À REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL. *Química Nova, São Carlos*, v. 28, n. 4, p.587-590, 13 abr. 2005.

[6] Navarro RM, Pena MA, Fierro JLG. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chem Rev* 2007;107:3952e91.

[7] DANTAS, Sandra Cristina. Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO₂ e CeZrO₂. 2011. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

[8] CHYTIL, S.; HAUGLAND, L.; BLEKKAN, E. A.. On the mechanical stability of mesoporous silica SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 134142, abr./2008.

[10] FULVIO, Pasquale F.; PIKUS, Stanisław; JARONIEC, Mietek. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. *Journal Of Materials Chemistry, [s.l.]*, v. 15, n. 47, p.5049-5053, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: 10.1039/b511346f.

[11] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548.

[12] GALARNEAU, Anne et al. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal Of Chemistry, [s.l.]*, v. 27, n. 1, p.73-79, 28 nov. 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: 10.1039/b207378c.

[13] SANTOS, Adriana Paula Batista dos. Síntese, caracterização e estudo cinético da degradação de quitosana impregnada em SBA-15. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

[14] ARAUJO, A. S. QUINTELLA, S. A. COUTINHO, ANA CS.L.S. Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. *Adsorption* .v.15, p. 306–311, 2009.

[15] COUTINHO, D.; ACEVEDO, A. O.; DIECKMANN, G. R.; BALKUS, K. J. JR. Molecular imprinting of mesoporous SBA-15 with chiral ruthenium complexes. *Microporous and Meso-porous Materials*. v.54, p. 249–255, 2002.

[16] QUINTELLA, Solange Assunção. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio. 2009. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

[17] MARTÍN-ARANDA, Rosa M.; ČEJKA, Jiří. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves. Topics In Catalysis, [s.l.], v. 53, n. 3-4, p.141-153, 17 dez. 2009. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s11244-009-9419-6.