

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DE ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES Cu/Ni/ γ -Al₂O₃

Tháísa A. Maia, Jorge D. A. Bellido e Elisabete M. Assaf*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

José M. Assaf

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 3/1/06; aceito em 2/6/06; publicado na web em 10/1/07

HYDROGEN PRODUCTION BY ETHANOL STEAM REFORMING USING Cu/Ni/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS. Cu/Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by an impregnation method with 2.5 or 5% wt of copper and 5 or 15% wt of nickel and applied in ethanol steam reforming. The catalysts were characterized by atomic absorption spectrophotometry, X-ray diffraction, temperature programmed reduction with hydrogen and nitrogen adsorption. The samples showed low crystallinity, with the presence of CuO and NiO, both as crystallites and in dispersed phase, as well as of NiO-Al₂O₃. The catalytic tests carried out at 400 °C, with a 3:1 water/ethanol molar ratio, indicated the 5Cu/5Ni/Al₂O₃ catalyst as the most active for hydrogen production, with a hydrogen yield of 77% and ethanol conversion of 98%.

Keywords: copper-nickel catalysts; ethanol steam reforming; hydrogen.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de submeterem os países à instabilidade de preços e gerarem resíduos que comprometem as condições ambientais, um dia estarão esgotados. Deste modo, torna-se atrativa a busca de rotas alternativas para geração de energia. Entre estas, destaca-se o uso de biomassa vegetal para produção de álcool e biodiesel. Estes podem ser usados diretamente em motores à combustão ou no caso do álcool, como fonte de hidrogênio para células a combustível, gerando energia elétrica¹.

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor de hidrocarbonetos e álcoois² pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil, além de remover a dificuldade de estocagem e distribuição. A reforma a vapor do metanol tem sido amplamente estudada já há algum tempo^{3,4}, enquanto que os estudos a respeito da reforma a vapor de etanol têm aumentado nos últimos anos⁵⁻⁷. O uso do etanol, obtido no Brasil, através da cana-de-açúcar, matéria-prima renovável, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, pois, não contribui com o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, tendo em vista que todo o CO₂ produzido ao longo do processo de geração de hidrogênio é, posteriormente, consumido na renovação da safra.

Os catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do etanol^{6,8-10}. Muitos pesquisadores têm sugerido que catalisadores contendo cobre favorecem a desidrogenação de etanol a acetaldeído¹¹⁻¹³, enquanto que os que contêm níquel favorecem a quebra da ligação carbono-carbono para formação de metano, monóxido de carbono e hidrogênio⁷.

Assim, em função de possíveis interações entre cobre e níquel, que podem influenciar a atividade catalítica, este trabalho teve por objetivo o estudo da preparação e caracterização de catalisadores de níquel e cobre sobre alumina em diferentes teores e ordem de adição dos metais, bem como a avaliação catalítica dos mesmos na reação de reforma a vapor de etanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Inicialmente, o suporte γ -alumina (Degussa) foi calcinado durante 3 h a 500 °C. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação sucessiva dos metais sobre o suporte, a partir de soluções aquosas de Ni(NO₃)₂·6H₂O e Cu(NO₃)₂·3H₂O. Após cada etapa de impregnação, os precursores foram secos em estufa por 48 h a 60 °C e calcinados a 500 °C durante 3 h, sob atmosfera oxidante. Os catalisadores foram preparados com teores em massa de 5 e 15% de níquel e de 2,5 e 5% de cobre. Os catalisadores em que o cobre foi impregnado antes do níquel foram nomeados como Ni/Cu/Al e os catalisadores em que o níquel foi impregnado antes do cobre foram nomeados como Cu/Ni/Al. O número que antecede cada metal indica o teor metálico nominal.

Caracterização

Os compostos foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Hitachi Z-8100, para determinação do teor dos metais presentes. Para avaliação das fases redutíveis utilizou-se a técnica de redução à temperatura programada, em equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, com fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura contendo 5% H₂/N₂, em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A análise de difração de raios-X pelo método do pó, utilizada para identificação das fases cristalinas, foi realizada em Difractômetro de Raios-X modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA, utilizando radiação Cu-K α , velocidade de varredura de 2° min⁻¹ entre 3° e 80° e potência de 40 kV. A determinação da área superficial específica foi realizada a partir da técnica de adsorção de nitrogênio (método de BET) em equipamento Quantachrome Nova 2.0, através do método volumétrico estático.

Ensaio catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando-se razão molar etanol/água de 1:3, com fluxo total de 2,5 mL

*e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

h^{-1} , obtido com auxílio de bomba dosadora. A reação foi mantida a 400 °C e utilizou-se uma massa fixa de catalisador de 150 mg. Antes do início da reação, o catalisador foi ativado com 40 mL min^{-1} de H_2 a 650 °C por 2 h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha através de cromatógrafo a gás Varian CP-3800 com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste e o outro com nitrogênio, operando simultaneamente ao sistema de reação. As colunas empacotadas utilizadas foram Porapak-N e Peneira Molecular 13X, trabalhando com rampa de aquecimento entre 40 e 80 °C e vazão de gás de arraste de 10 mL min^{-1} . Os efluentes líquidos, contendo os reagentes não convertidos e os produtos obtidos, foram condensados e posteriormente analisados em cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FFAP (25 m; $d_i = 0,2$ mm).

O rendimento em produtos gasosos foi calculado a partir da Equação 1, enquanto que o rendimento em produtos líquidos foi determinado a partir de padrões externos e curvas da calibração de composição molar para cada produto.

$$R_i = \frac{F_{\text{molar produto } i}}{F_{\text{molar e tan o}_{i2} \text{ lim estado}}} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição e área superficial específica

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise do teor metálico dos catalisadores e a área superficial específica dos mesmos. O teor metálico real obtido está próximo ao teor nominal, indicando que a metodologia de preparação foi adequada.

A análise das áreas superficiais específicas mostrou um grande decréscimo no valor da área da alumina quando é efetuada a primeira impregnação do óxido de cobre ou de níquel. Este decréscimo está relacionado à obstrução dos poros de menor diâmetro da alumina, bem como com a carga da fase metálica impregnada. Quando é realizada a segunda impregnação do óxido de cobre ou de níquel, os valores da área BET não sofreram grandes modificações.

Tabela 1. Teor metálico real e área específica dos catalisadores

Catalisador	Ni (%)	Cu (%)	Área específica (m^2/g)
Alumina (suporte)	-	-	215
5Ni/Al	$4,61 \pm 0,03$	-	175
5Cu/Al	-	$4,90 \pm 0,12$	144
15Ni/Al	$17,07 \pm 0,22$	-	108
5Ni/2,5Cu/Al	$4,81 \pm 0,47$	$2,32 \pm 0,09$	147
15Ni/2,5Cu/Al	$16,77 \pm 0,83$	$3,95 \pm 0,12$	140
5Ni/5Cu/Al	$4,99 \pm 0,24$	$5,68 \pm 0,84$	141
15Ni/ 5Cu/Al	$15,12 \pm 0,52$	$6,70 \pm 0,46$	152
2,5Cu/5Ni/Al	$6,90 \pm 0,49$	$3,04 \pm 0,16$	162
5Cu/5Ni /Al	$5,30 \pm 0,35$	$4,50 \pm 0,26$	169
2,5Cu/15Ni/Al	$15,20 \pm 0,84$	$2,20 \pm 0,13$	115
5Cu/15Ni/Al	$13,92 \pm 0,09$	$3,61 \pm 0,06$	117

Difração de raios-X

Os difratogramas dos catalisadores estão mostrados nas Figuras 1 a 3. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com padrões do JCPDS¹⁴. Pode-se observar a baixa cristalinidade dos catalisadores pela presença de picos alargados e pouco defini-

dos. Os picos em $2\theta = 37,9^\circ$; $45,0^\circ$ e $66,0^\circ$ foram atribuídos à estrutura da alumina. Observou-se também a presença de sinais referentes a três espécies óxidas: CuO, NiO e/ou NiAl_2O_4 . A ordem de impregnação parece influenciar na determinação das espécies de cobre formadas, pois somente nas amostras onde este foi adicionado sobre o níquel foram identificadas espécies de cobre e os sinais referentes ao CuO só foram observados em amostras onde 5% de cobre foi depositado sobre níquel, com picos em $2\theta = 35,2^\circ$; $38,5^\circ$ e $48,6^\circ$. Nas amostras com 2,5% de cobre, nenhum sinal foi observado, devido ao baixo teor ou à alta dispersão da fase metálica.

Os sinais referentes à fase de níquel NiO foram observados em posições $2\theta = 37,3^\circ$; $43,3^\circ$ e $74,2^\circ$, enquanto que para a fase NiAl_2O_4 foram em $2\theta = 45,0^\circ$ e $64,5^\circ$.

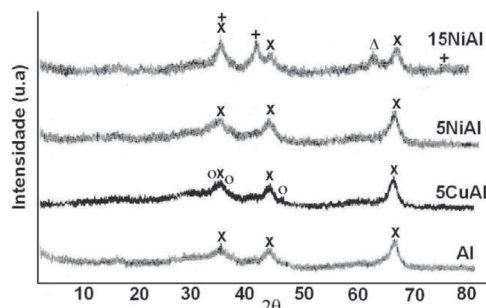


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores com cobre em alumina e níquel em alumina. Fases: X Al_2O_3 , + NiO, O CuO, Δ NiAl_2O_4

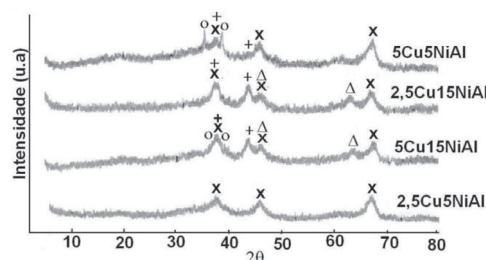


Figura 2. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores em que níquel é adicionado primeiro. Fases: X Al_2O_3 , + NiO, O CuO, Δ NiAl_2O_4

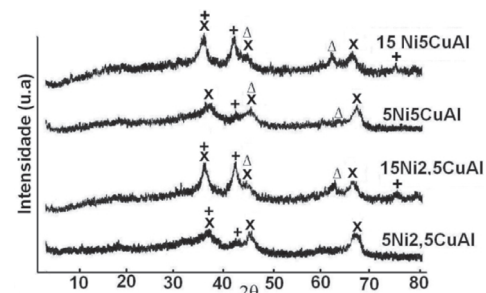


Figura 3. Difratogramas de raios-X dos catalisadores em que cobre é adicionado primeiro. Fases: X Al_2O_3 , + NiO, O CuO, Δ NiAl_2O_4

Redução à temperatura programada (RTP)

Os catalisadores de níquel suportados em alumina têm sido utilizados amplamente e sua caracterização tem permitido identificar diferentes espécies de óxidos de níquel presentes nas amostras. A literatura geralmente relata quatro tipos diferentes de espécies óxidas e suas existências estão intimamente ligadas ao tipo de suporte utilizado na impregnação e ao método de preparação dos catalisadores. Entre estas, podem-se citar espécies de óxido de níquel redutíveis na

faixa de temperatura de 250 a 350 °C, na forma de cristaltos segregados, com uma interação muito fraca com o suporte; as redutíveis na faixa de 350 a 500 °C que são espécies de NiO em íntimo contato com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; as que apresentam picos de redução entre 500 e 750 °C e têm estrutura de aluminatos de níquel não estequiométricos e as mais estáveis, com picos acima de 750 °C que são espécies de níquel que formam estruturas tipo espinélio com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiAl_2O_4)¹⁵⁻²¹. Já as espécies de óxidos de cobre presentes sofrem redução em temperaturas na faixa de 200 a 300 °C²²⁻²⁴.

RTP dos catalisadores Cu/Ni/Al

Para auxiliar nas análises de RTP dos catalisadores bimetálicos, foram realizados ensaios com os catalisadores monometálicos de cobre e níquel impregnados sobre alumina. Os resultados estão apresentados na Figura 4.

No RTP da amostra de 5Cu/Al, observa-se a presença de um único pico com máximo de temperatura em 313 °C. Este pico pode ser atribuído à redução da fase óxido de cobre ($\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$). De acordo com Dow *et al.*²³ trata-se de um óxido de cobre disperso, sob a forma de íons Cu^{2+} , e óxido de cobre na forma de “clusters”.

No RTP da amostra 5Ni/Al, pode-se observar um pico em 445 °C referente à fase NiO. Além deste, observa-se um pico em 735 °C, referente ao aluminato de níquel não-estequiométrico ($\text{NiO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), e um pico acima de 900 °C, referente às espécies de aluminatos de níquel estequiométricos, pois, de acordo com Vos *et al.*¹⁷, a fase aluminato de níquel é reduzida a uma temperatura acima de 800 °C. É sabido que quando existem espécies de NiO altamente dispersas com uma forte interação com o suporte, esta interação pode levar à formação de aluminatos de níquel não estequiométricos ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$) e estequiométricos (NiAl_2O_4)¹⁸ que são espécies termicamente mais estáveis, o que leva a um aumento da temperatura de redução.

Observando o RTP da amostra 15Ni/Al, pode-se verificar a presença de picos em 372, 533 e 652 °C que são atribuídos, respectivamente, à redução das fases NiO como segregado¹⁶, NiO disperso e $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (aluminato não estequiométrico), respectivamente. Esse perfil de RTP se diferencia do perfil da amostra 5Ni/Al pela presença do pico de NiO como cristaltito, que se formou devido ao aumento do teor de níquel na amostra e ao aumento da quantidade de espécies de NiO fortemente interagidas com o suporte, devido à maior dispersão da fase NiO.

A Figura 5 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores nos quais o níquel foi impregnado antes do cobre (Cu/Ni/Al). O catalisador 2,5Cu/5Ni/Al apresenta picos em 334 e 901 °C. O primeiro refere-se à redução da fase CuO, enquanto que o segundo está relacionado com a redução de aluminato de níquel¹⁸. No RTP do catalisador 5Cu/5Ni/Al observam-se picos em 309, 336 e 603 °C. De acordo com Dow *et al.*^{22,23}, os dois primeiros picos referem-se à redução do cobre. O primeiro, em temperatura mais baixa, está relacionado com a redução do óxido de cobre altamente disperso, enquanto o segundo pico tem sido atribuído à redução da fase CuO sob a forma de cristaltos. O óxido de cobre não interage fortemente com o suporte, portanto, a redutibilidade destes óxidos suportados está relacionada com a cristalinidade e o tamanho de partículas. Assim, as espécies mais dispersas são amorfas e, portanto, podem reduzir-se mais facilmente. As espécies de CuO sob a forma de cristaltito são mais cristalinas; por essa razão possuem estrutura mais compacta e necessitam de maior temperatura de redução²². A presença do segundo pico de redução do óxido de cobre neste catalisador é devida ao aumento do teor de cobre e também ao fato do níquel ter sido impregnado sobre a γ -alumina antes do cobre, o que dificulta uma maior dispersão dos óxidos de cobre.

O catalisador 2,5Cu/15Ni/Al apresenta picos referentes à redução da fase CuO, de NiO disperso e de aluminato de níquel não-

estequiométrico. Os mesmos picos aparecem no perfil de RTP do catalisador 5Cu/15Ni/Al, com diferença na intensidade do pico da fase CuO, o que é devido ao maior teor de cobre desta amostra.

Nos catalisadores com menor teor de níquel (5%) o aumento de teor de cobre ocasiona uma diminuição na temperatura de redução das espécies oxidadas de níquel, o que pode ser devido a um efeito de “spillover” de H^+ gerado sobre a superfície do cobre já reduzido, como pode ser observado comparando-o com o perfil de RTP do catalisador 5Ni/Al (Figura 4). O mesmo comportamento das espécies de níquel é verificado para amostras com maior teor (15%); porém, nestes perfis de RTP observa-se um só pico de redução de óxido de cobre, em aproximadamente 300 °C. Este comportamento pode se dever à presença de espécies de níquel pouco estáveis (grandes cristaltos) que reduzem à mesma temperatura, ocultando os dois picos de redução dos óxidos do cobre.

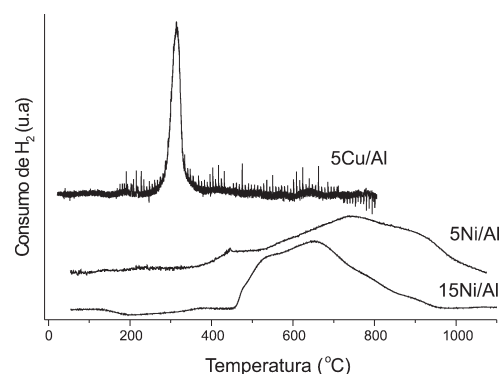


Figura 4. Perfis de RTP para os catalisadores Cu/Al e Ni/Al

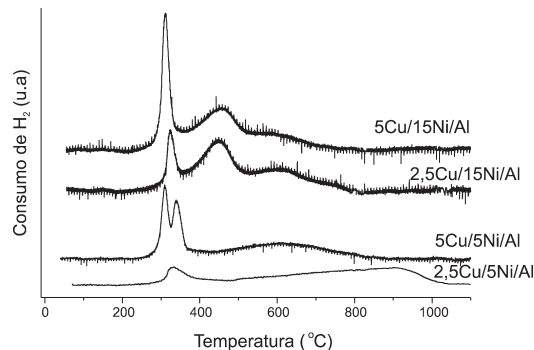


Figura 5. Perfis de RTP para os catalisadores Cu/Ni/Al

RTP dos catalisadores Ni/Cu/Al

A Figura 6 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores nos quais o cobre foi impregnado antes do níquel (Ni/Cu/Al). No catalisador 5Ni/2,5Cu/Al observa-se um pico de redução referente ao CuO em 330 °C¹⁶ e outro em 615 °C que, de acordo Zhang *et al.*²⁰, referem-se a uma espécie de óxido de níquel com forte interação com o suporte, do tipo aluminato não estequiométrico.

No catalisador 5Ni/5Cu/Al observa-se a presença de um pico em 319 °C, que pode ser atribuído à redução do óxido de cobre altamente disperso²³, e um pico em 590 °C correspondente à redução do óxido de níquel intimamente em contato com o suporte óxido, tipo aluminato não estequiométrico^{16,20}. Essa maior interação com o suporte pode ser devido ao fato do teor de cobre impregnado não ser suficiente para cobrir totalmente o suporte, o que deixa parte da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exposta para interação com espécies de NiO.

Nos perfis de RTP dos catalisadores 5Ni/2,5Cu/Al e 5Ni/5Cu/Al, quando comparados com o perfil de RTP do catalisador 5Ni/Al, na Figura 4, pode-se observar que a adição do cobre antes do

níquel favorece a redução deste último, por diminuição da temperatura de redução das espécies de níquel em forma de aluminato ou por ocupação de sítios da alumina que originariam aluminatos de níquel mais estáveis.

Nos perfis de RTP dos catalisadores 15Ni/2,5Cu/Al e 15Ni/5Cu/Al, além do pico de redução de cobre (325-340 °C) já discutido anteriormente, há também o pico relativo à redução do níquel disperso (420-600 °C). Além destes, observa-se outro em 628 °C referente à redução das espécies de aluminato de níquel não estequiométrico, NiO-Al₂O₃^{19-23,25}.

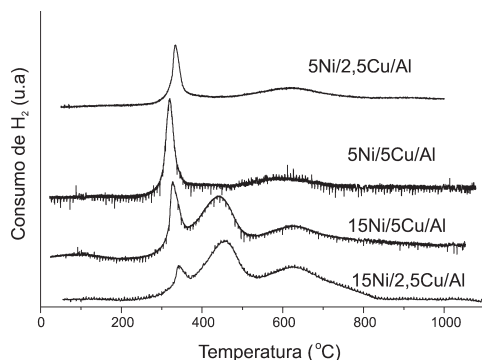


Figura 6. Perfis de RTP para os catalisadores Ni/Cu/Al

Dos perfis de RTP analisados observa-se que a adição inicial de cobre inibe a formação de aluminatos de níquel redutíveis em alta temperatura (800 °C), efeito observado principalmente quando o níquel está em baixa concentração (5%); já com altos teores de níquel (15%), independente da ordem de impregnação, os perfis são praticamente os mesmos. Neste caso também é inibida a formação de aluminatos de níquel, o que pode ser constatado por comparação com o catalisador 15Ni/Al sem adição de cobre (Figura 4).

Testes catalíticos

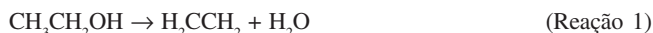
Os ensaios catalíticos frente à reação de reforma a vapor de etanol foram realizados para avaliar o rendimento em hidrogênio e a distribuição dos produtos. A composição dos produtos gasosos foi acompanhada durante toda a reação, resultando em curvas que apresentam o rendimento em produtos em função do tempo. Os produtos líquidos foram analisados após finalizar a reação.

A Tabela 2 apresenta o grau de conversão do etanol obtido sobre os catalisadores preparados. Pode-se observar que, com exceção do catalisador 5Ni/Al, todos os valores estão acima de 90%, mostrando a alta atividade destes catalisadores na temperatura de reação utilizada.

Tabela 2. Conversão do etanol a 400 °C (150 mg de catalisador, W/F=0,16 g/s cm³, razão água/etanol 3:1, ativação com 40 mL min⁻¹ de H₂ a 650 °C por 2 h)

Catalisador	Conversão do etanol (%)
15Ni/ Al	96,30
2,5Cu/15Ni/Al	95,11
5Cu/15Ni/Al	96,30
15Ni/2,5Cu/Al	99,74
15Ni/5Cu/Al	100,00
5Ni/Al	54,03
5Cu/Al	91,20
5Ni/2,5Cu/Al	99,72
5Ni/5Cu/Al	99,09
2,5Cu/5Ni/Al	97,67
5Cu/5Ni/Al	97,62

A Figura 7 e a Tabela 3 apresentam os resultados do rendimento em produtos gasosos durante 6 h de reação a 400 °C sobre os catalisadores Ni/Cu/Al. De todos os catalisadores, o único que apresentou formação de eteno foi o 5Cu/Al, devido à baixa cobertura da superfície da alumina, proporcionada pelo baixo teor de cobre adicionado, já que é sabido que os sítios ácidos da alumina são os responsáveis pela formação de eteno (Reação 1):



Como a atividade do cobre frente à reação de reforma a vapor de etanol é baixa ou a cinética da reação é muito lenta, quando o etanol atinge o catalisador ele se adsorve preferencialmente sobre os sítios ácidos da alumina, sofrendo desidratação, produzindo eteno. A presença dos gases CH₄, CO e CO₂ foi observada, mas suas concentrações não foram relevantes. Como grande parte do etanol foi convertida a eteno, a seletividade para hidrogênio também foi muito baixa (13% em média). Nos catalisadores onde foi adicionado níquel após a adição de cobre, a presença de eteno foi praticamente nula, devido a um maior grau de cobertura do suporte que neutralizou seus sítios ácidos.

Nos catalisadores contendo 2,5% de cobre (Figura 7), ao se aumentar o teor de níquel de 5 para 15% verifica-se que as concentrações de H₂ e CH₄ se mantêm praticamente constantes (43 e 25%, respectivamente). A diferença mais notória está nas quantidades de CO e CO₂ geradas com o catalisador 5Ni/2,5Cu/Al, os teores obtidos de CO e CO₂ foram da ordem de 25 e 5%, enquanto que com o catalisador 15Ni/2,5Cu/Al estes foram em média de 1,4 e 25%, respectivamente, o que indica que o aumento do teor de níquel favorece a reação de deslocamento gás-água (Reação 2):



O aumento no teor de CO₂ sem o conseqüente aumento no teor de H₂ pode ser devido à ocorrência da decomposição do monóxido de carbono via reação de Boudouard (Reação 3), que pode ser avaliada pela análise de carbono formado sobre estes catalisadores. Esta análise mostrou que sobre os catalisadores 5Ni/2,5Cu/Al e 15Ni/2,5Cu/Al ocorreu formação de carbono de 27,7 e 62,6% em massa, respectivamente, indicando um considerável aumento de carbono com o aumento do teor de níquel.



Os produtos gasosos da reforma a vapor sobre o catalisador 5Ni/5Cu/Al (Figura 7) foram, em média, 50% de H₂, 25% de CO e 20% de CH₄ e sobre o catalisador 15Ni/5Cu/Al (Figura 7) foram 45% de H₂, 11% de CO, 20% de CO₂ e 24% de metano. Estes últimos resultados diferem dos obtidos com o catalisador 15Ni/2,5Cu/Al nas concentrações do CO e do CO₂, onde ao aumentar o teor de cobre de 2,5 para 5% houve decréscimo da seletividade para o CO₂. Comportamento similar foi apresentado por Aufrête *et al.*²⁵. Quando se compara o par 5Ni/5Cu/Al - 15Ni/5Cu/Al (Figura 7), observa-se novamente que o aumento no teor de níquel conduz à diminuição do CO, que poderia ser devido às Reações 2 e 3.

A Figura 8 e a Tabela 4 apresentam os resultados dos ensaios catalíticos sobre os catalisadores Cu/Ni/Al onde o níquel foi impregnado no suporte antes da adição de cobre. A reforma de etanol sobre o catalisador 5Ni/Al apresenta rendimento médio de 54% em H₂, de 38% em eteno e em CO e CH₄ de 9 e 7%, respectivamente. A alta porcentagem de eteno é devida à reação de desidratação de etanol (Reação 1), conforme já comentado. Cabe ressaltar que o catalisador 5Ni/Al foi o único que produziu eteno nesta série de

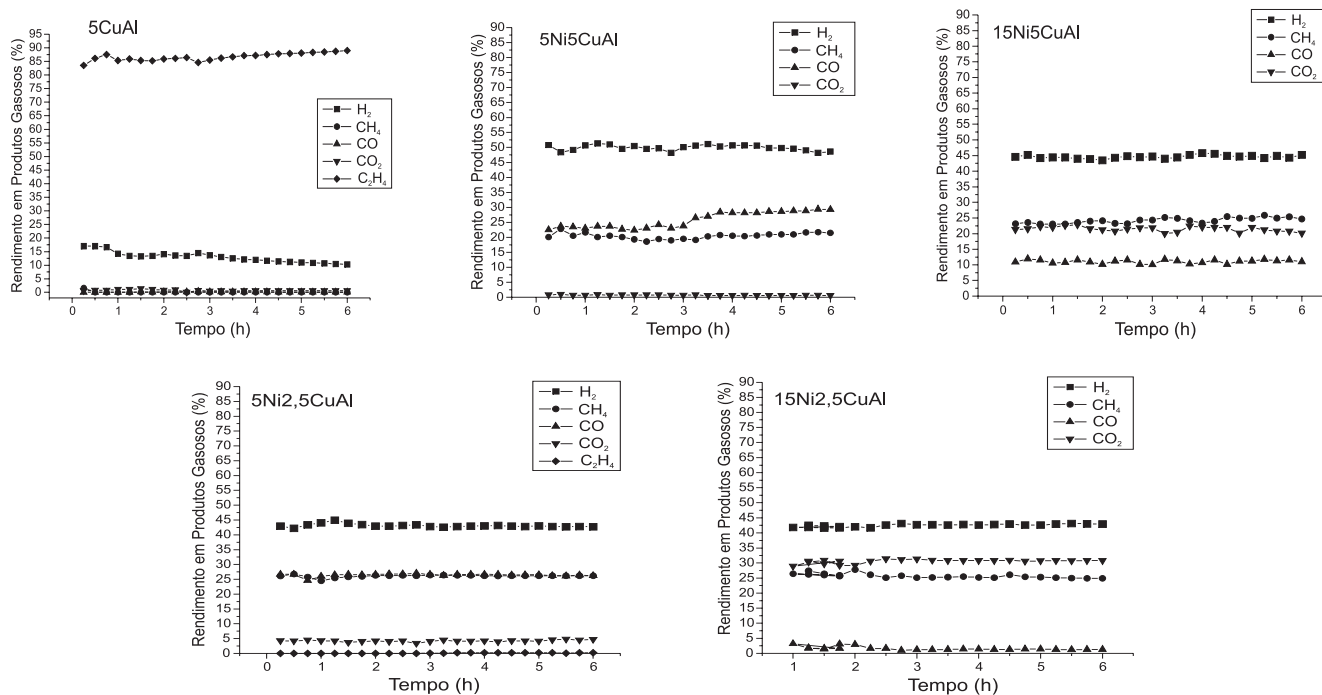


Figura 7. Ensaio catalítico – catalisadores com cobre impregnado antes do níquel (Ni/Cu/Al): 5Cu/Al; 5Ni/5Cu/Al; 15Ni/5Cu/Al; 5Ni/2,5Cu/Al e 15Ni/2,5Cu/Al

Tabela 3. Rendimento médio (%) obtido sobre os catalisadores Ni/Cu/Al

Catalisador	Rendimento em Produtos Gasosos (%)				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
5Cu/Al	13	~0	~0	~0	85
5Ni/5Cu/Al	50	20	25	~0	-
15Ni/5Cu/Al	45	24	11	20	-
5Ni/2,5Cu/Al	43	25	25	5	~0
15Ni/2,5Cu/Al	43	25	1,4	32	-

catalisadores (Cu/Ni/Al), o que indica que nos demais a cobertura da superfície ácida da alumina é total.

No catalisador com 15% de níquel (Figura 8) foram verificadas produções de H₂, CO e CO₂ de 32, 41 e 25%, respectivamente. A formação de CH₄ não foi observada sobre este catalisador.

Quando o teor de cobre foi aumentado de 2,5 para 5% no catalisador contendo 5% de níquel, (2,5/5Ni/Al e 5Cu/5Ni/Al- Figura 8) verificou-se um rendimento de 77% em H₂, que foi o melhor resultado para H₂ dentre todos os catalisadores. A formação de CO diminuiu, sendo observados rendimentos da ordem de 25% com o catalisador 2,5Cu/5Ni/Al e 18% com o catalisador 5Cu/5Ni/Al; os rendimentos em CO₂ foram de 5 e 6,5%, respectivamente. O aumento no teor de cobre reduz a quantidade de CH₄ nos produtos de 25% no catalisador 2,5Cu/5Ni/Al para praticamente zero em 5Cu/5Ni/Al, com maior formação de H₂ sobre este catalisador. Resultados similares foram relatados por Mariño *et. al.*¹⁸. A ausência de CH₄ indicaria que nesta relação cobre/níquel poderiam estar ocorrendo reações de consumo de CH₄.

Quando foram adicionados 2,5 e 5% de cobre sobre o catalisador com 15% de níquel (Figura 8) os resultados apresentaram valores semelhantes aos obtidos com os catalisadores onde o cobre foi impregnado antes que o níquel (Figura 7). A diferença está no rendimento em CH₄: nas amostras em que o níquel foi impregnado após o cobre a formação desse gás foi menor, podendo-se dizer que o

níquel impregnado após o cobre fica mais exposto, favorecendo a reforma de CH₄ e levando à maior formação de H₂.

Através da análise dos produtos líquidos das reações observou-se que na série Cu/Ni/Al ocorreu a formação de acetaldeído, enquanto que com os catalisadores Ni/Cu/Al este composto não foi observado. Este produto é favorecido quando o cobre se encontra mais exposto superficialmente levando à desidrogenação do etanol, mas limitando a conversão do acetaldeído em outros produtos, devido ao baixo teor de níquel exposto.

Na série de catalisadores Ni/Cu/Al praticamente não se observou a formação de acetaldeído, possivelmente devido à sua decomposição em CO e CH₄ segundo a Reação 4²⁴, favorecida pela maior exposição do níquel nesta série. Muitos autores^{11,25,27} relatam o papel do cobre como agente desidrogenante, assim como espécie intermediária no crescimento das cadeias de carbono formando produtos oxigenados, via reações com etanol. A formação de acetaldeído (Reação 5) provém da reação de desidrogenação do etanol, que é factível nas temperaturas usadas nos testes catalíticos.



Segundo Galvita *et al.*¹³, o metal níquel é responsável pela transformação do acetaldeído em metano e monóxido de carbono. Desta forma, a reação do etanol sobre este catalisador, ou não segue o mecanismo de reação via acetaldeído, ou o catalisador consegue transformar facilmente o acetaldeído, sendo convertido em metano e monóxido de carbono, o que parece mais provável, pois observando os produtos gasosos dessas amostras pode-se verificar formação de quantidades razoáveis de metano e monóxido de carbono.

Observou-se também a formação do éter etílico, que ocorre a partir da reação de desidratação do etanol, liberando uma molécula de água (Reação 6). O éter etílico foi detectado nas reações com os catalisadores 5Cu/Al, 5Ni/Al e 2,5Cu/5Ni/Al que, por apresentarem baixo teor metálico, têm o suporte não totalmente recoberto,

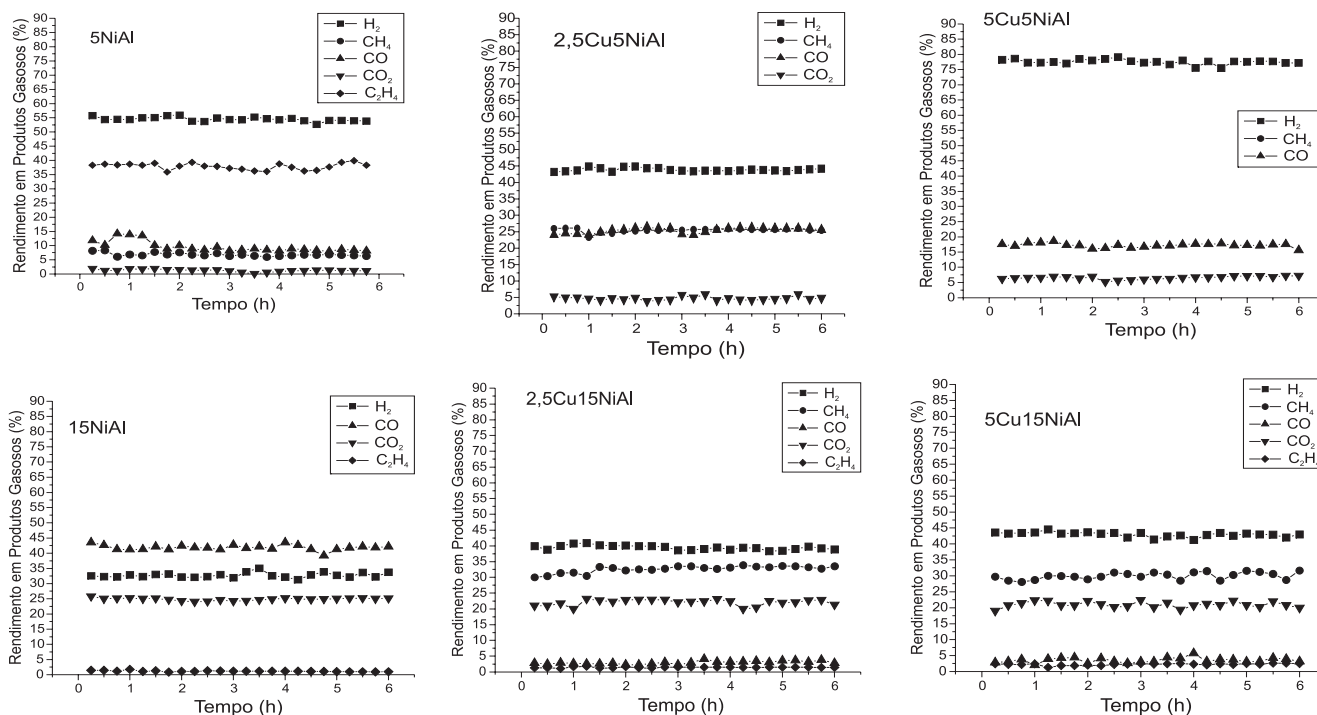


Figura 8. Ensaios catalíticos – catalisadores com níquel impregnado antes do cobre (Cu/Ni/Al): 5Ni/Al; 2,5Cu5Ni/Al; 5Cu5Ni/Al; 15Ni/Al; 2,5Cu15Ni/Al e 5Cu15Ni/Al

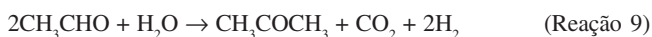
Tabela 4. Rendimento médio (%) obtido sobre os catalisadores Cu/Ni/Al

Catalisador	Rendimento em Produtos Gasosos (%)				
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
5Ni/Al	54	7	9	0	38
2,5Cu/5Ni/Al	45	25	25	5	-
5Cu/5Ni/Al	77	-	18	6,5	-
15Ni/Al	32	-	41	25	~0
2,5Cu/15Ni/Al	40	32,5	2,5	22,5	~0
5Cu/15Ni/Al	42,5	30	2,5	20	2,5

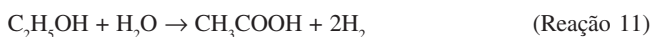
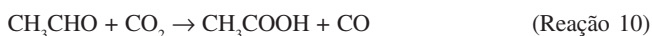
com sítios ácidos expostos, possibilitando a desidratação do etanol, formando éter etílico e eteno.



A acetona pode ser obtida por diversos caminhos. Dentre eles, podem-se citar as Reações 7, 8 e 9²⁸, que são termodinamicamente possíveis na temperatura em que foram realizados os testes catalíticos (400 °C). A formação de acetona foi observada em catalisadores onde também foi detectado acetaldeído, o que sugere que a formação da acetona acontece, principalmente, via Reação 9.



O ácido acético pode estar sendo formado segundo as Reações 10 e 11.



Observa-se que a presença de ácido acético ocorre junto à presença de acetaldeído, indicando que a Reação 10 é a que controla a presença do ácido. De maneira geral, verifica-se uma tendência dos catalisadores onde o níquel foi impregnado após o cobre apresentarem menor teor de ácido acético, indicando que este metal inibe a formação do ácido ou favorece as Reações 12 e 13. Resultados similares foram obtidos por Mariño *et al.*⁷.



A formação de acetato de etila é devida à reação entre o etanol e o ácido acético (Reação 14). Assim, onde não ocorreu formação de ácido acético, não foi observada a presença do acetato de etila.



Discussão

Através dos resultados dos testes catalíticos pode-se observar que quando o teor de níquel sobre os catalisadores é de 15% em massa, a ordem de impregnação dos metais parece não afetar a composição final dos produtos. O aumento do teor de níquel de 5 para 15% em todos os catalisadores, conforme observado nas Figuras 7 e 8, não é um fator essencial na melhoria do rendimento em H₂, entretanto este aumento levou a uma maior seletividade para CO₂, devido à reação shift ou à reação de Boudouard (Reações 2 e 3). A ocorrência da reação de Boudouard deve ser considerada, visto que a presença de espécies de níquel em forma de cristalitos, observada nos ensaios de RTP, favorece a difusão de átomos de carbono²⁶.

Para teores de níquel e cobre de 5 e 2,5%, respectivamente, foi possível observar, independente da ordem de impregnação, que as concentrações dos produtos gasosos são muito semelhantes, indicando que esta ordem não estaria ocasionando modificações na composição dos produtos. Porém, comparando-se os resultados obti-

dos com o catalisador 5Cu/5Ni/Al e com o 5Ni/5Cu/Al observa-se que quando o níquel foi impregnado primeiro não foi detectada a presença de CH_4 , sendo a concentração do H_2 conseqüentemente aumentada. Neste caso, a ordem de impregnação dos precursores está afetando o comportamento catalítico das reações de reforma de etanol. Os perfis de RTP destes catalisadores mostram que no catalisador 5Ni/5Cu/Al os dois picos, que são atribuídos à redução do cobre, parecem juntar-se para formar um só pico, podendo-se afirmar que o cobre estaria impedindo a maior interação do níquel com o suporte, originando cristais de níquel que sofrem redução na faixa de temperatura próxima à redução das espécies de cobre (250-350 °C). No catalisador 5Cu/5Ni/Al, as espécies de níquel reagem com átomos superficiais da alumina levando à formação de aluminatos, não havendo obstrução por parte do cobre, que foi adicionado posteriormente.

Os aluminatos como precursores dos catalisadores têm sido apresentados como as espécies mais estáveis de níquel para as reações de reforma, devido ao fato que sua dispersão e a forte ligação ao suporte dificultam sua sinterização e, portanto, aumentam sua resistência à desativação por coqueificação. A adição de níquel sobre o cobre leva à formação de espécies de níquel com menor interação com o suporte, o que não beneficia o processo catalítico.

Por outro lado, a adição de 2,5 e 5% de cobre em catalisadores com 5% de níquel provoca um decréscimo da temperatura de redução dos aluminatos de níquel de 800 °C para valores próximos de 600 °C, o que facilita a ativação por redução das espécies de níquel, viabilizando um melhor desempenho nas reações aqui testadas. Os resultados de RTP destas amostras indicam que a razão cobre:níquel ótima para promover a redução com maior eficiência do aluminato de níquel é de 1:1, sendo que os resultados catalíticos com os compostos 2,5Cu/5Ni/Al e 5Cu/5Ni/Al confirmam esta afirmação.

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos das caracterizações físicas e químicas dos catalisadores e dos testes catalíticos pode-se concluir que, na preparação dos catalisadores, a ordem de impregnação afeta seu desempenho nas reações de reforma a vapor do etanol, assim como na composição dos produtos. A natureza dos precursores metálicos cumpre um papel crucial na reforma de etanol, sendo que os melhores resultados foram obtidos quando as espécies de níquel precursoras estavam na forma de aluminatos não-estequiométricos. Em teores de níquel de 15% em massa, teores de cobre de até 5% não afetam o comportamento catalítico nas reações. Esse resultado foi comprovado pela alta formação de hidrogênio sobre o catalisador 5Cu/5Ni/Al (77% em média).

O baixo teor de metal em algumas amostras levou à formação de eteno e éter, pela desidratação do etanol sobre os sítios ácidos

da alumina. O catalisador 5Cu/5Ni/Al apresentou a melhor seletividade para hidrogênio entre os catalisadores estudados. Quando seu desempenho é comparado com o do catalisador 5Ni/5Cu/Al, observa-se mudança nas concentrações dos produtos finais, apresentando este último um menor rendimento em H_2 , indicando que a ordem de impregnação dos metais modifica o comportamento catalítico frente a reforma de etanol.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Sun, J.; Qiu, X.; Wu, F.; Zhu, W.; Wang, W.; Hào, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1075.
2. Fishitk, I.; Alexander, A.; Datta, R.; Geanna, D.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 31.
3. Peña, M. A.; Gómez, J. P.; Fierro Peña, J. L. G.; *Appl. Catal., A* **1996**, *144*, 7.
4. Takezawa, N.; Iwasa, N.; *Catal. Today* **1997**, *36*, 36.
5. Haga, F.; Nakajima, T.; Miya, H.; Mishima, S.; *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 223.
6. Mariño, F. J.; Cerrela, E. G.; Duhalde, S.; Jobbagy, M.; Laborde, M. A.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 1095.
7. Mariño, F. J.; Baronetti, G.; Jobbagy, M.; Laborde, M. A.; *Appl. Catal., A* **2003**, *238*, 41.
8. Comas, J.; Mariño, F.; Laborde, M.; Amadeo, N.; *Chem. Eng. J.* **2004**, *98*, 61.
9. Fatsikostas, A. N.; Verykios, X. E.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 439.
10. Velu, S.; Sato, N.; Gopinath, C. S.; Susuki, K.; *Catal. Lett.* **2002**, *82*, 145.
11. Majocchi, L.; Lietti, L.; Beretta, A.; Forzatti, P.; Micheli, E.; Tagliabue, L.; *Appl. Catal., A* **1998**, *166*, 393.
12. Marcelo, J.; Gines, L.; Iglesia, E.; *J. Catal.* **1998**, *176*, 155.
13. Galvita, V. V.; Semin, G. L.; Belyaev, V. D.; Semikolenov, V. A.; Tsiakaras, P.; Sobyenin, V. A.; *Appl. Catal., A* **2001**, *220*, 123.
14. JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).
15. Rynkowski, J. M.; Paryjczak, T.; Lenik, M.; *Appl. Catal., A* **1993**, *106*, 73.
16. Dong, W. S.; Roh, H. S.; Jun, K. W.; Park, S. E.; Oh, Y. S.; *Appl. Catal., A* **2002**, *226*, 63.
17. Vos, B.; Poel, E.; Bliet, A.; *J. Catal.* **2001**, *198*, 77.
18. Lu, Y.; Xue, J.; Yu, C.; Liu, Y.; Shen, S.; *Appl. Catal., A* **1998**, *174*, 121.
19. Lee, J.; Lee, E.; Joo, O.; Jung, K.; *Appl. Catal., A* **2004**, *269*, 1.
20. Zhang, X.; Liu, J.; Jing, Y.; Xie, Y.; *Appl. Catal., A* **2003**, *240*, 143.
21. Dewaele, O.; Froment, G.; *TAP J. Catal.* **1999**, *184*, 499.
22. Dow, W.; Wang, Y.; Huang, T.; *Appl. Catal., A* **2000**, *190*, 25.
23. Dow, W.; Wang, Y.; Huang, T.; *Appl. Catal., A* **1996**, *141*, 17.
24. Mariño, F. J.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 665.
25. Auprêtre, F.; Descorme, C.; Duprez, D.; *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 263.
26. Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A.; *Appl. Catal., A* **1996**, *142*, 73.
27. Chang, F.W.; Kuo, M.S.; Lee, K.; *Appl. Catal., A* **2003**, *246*, 253.
28. Llorca, J.; Piscine, R. R.; Sales, J.; Homs, N.; *Chem. Commun.* **2001**, 641.