

Avaliação de catalisadores Cu/carvão ativo e Cu/SiO₂ aerosil na reforma do etanol

Rita de Cássia Colman¹, Anderson Alex de Almeida¹, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado^{1*} e José Carlos de Sousa²

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil. ²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

*Author for correspondence. e-mail: nadia@deq.uem.br

RESUMO. Com o objetivo de se utilizar um combustível não poluente, novas formas para a produção de hidrogênio, combustível ideal, estão sendo estudadas. Uma delas é a reforma do etanol, uma reação simples e com vantagens para países como o Brasil, onde a produção do etanol ocorre em larga escala. Como parte de um estudo mais amplo, foram preparados catalisadores Cu/carvão ativo com 5% de cobre e Cu/SiO₂ aerosil com 2 e 5% de cobre por impregnação úmida, que foram caracterizados por redução à temperatura programada. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que os catalisadores Cu/carvão ativo provavelmente ainda contêm enxofre, que interferiu de forma negativa, tendo seus resultados variando de forma aleatória com a área superficial do suporte. Já para Cu/SiO₂ aerosil observa-se que ocorre uma redução da conversão com o aumento da área superficial do suporte e que o teor de cobre utilizado não provoca grandes variações.

Palavras-chave: catalisadores suportados, produção de hidrogênio, reforma de etanol.

ABSTRACT. Evaluation of Cu/activated carbon and Cu/SiO₂ aerosil catalysts on ethanol reform. New ways to produce hydrogen, thought to be the ideal fuel, have been studied and aim at a not-pollutant fuel. Ethanol reform is based on a simple reaction with many advantages for various countries, such as Brazil, where ethanol is produced on a large scale. Within a broader analysis, Cu/activated carbon catalysts with copper concentration of 5% w/w and Cu/SiO₂ aerosil catalysts with copper concentration of 2 and 5% w/w have been prepared by wet impregnation. Decrease in programmed temperature was undertaken. Results of catalytic tests indicated that Cu/activated carbon catalysts probably contain sulfur and this explains why catalyst yields have been diminished. Occurrence may be explained because the results of the supported catalysts do not maintain a standard level and vary randomly with the surface area. Results of Cu/SiO₂ aerosil catalysts show that a conversion reduction occurs with the rise of support surface area and that copper concentration do not cause great changes.

Key words: ethanol reform, hydrogen production, supported catalysts.

Pelo fato de o hidrogênio molecular ser um combustível limpo e sua combustão não produzir gases tóxicos, ele se tornará a maior fonte de energia do futuro. Por este fato, uma grande variedade de alternativas catalíticas para sua produção está sendo cada vez mais procurada e estudada. O uso de H₂ como combustível oferece uma importante redução na emissão de NO_x, CO e CO₂, quando nenhum combustível fóssil é usado para sua produção.

Além disso, o hidrogênio é uma importante matéria-prima para a indústria química, de alimentos e refinaria. Armor (1999) relata que projetos para

demanda de H₂ aumentarão de 10 a 15% por ano nos próximos 5 anos. Refinarias e companhias químicas usam H₂ para a produção de produtos químicos na química fina ou comum como toluenodiamina, peróxido de hidrogênio, NH₃, hidrogenações específicas e aplicações para gás de síntese (metanol e produção de álcoois maiores).

Existem diversos tipos de matéria-prima que podem ser utilizados para produção de H₂ tais como gás natural, petróleo, carvão e eletrólise. No futuro da economia industrial pode também ser vantajoso produzir hidrogênio a partir do etanol; o que para o

mercado brasileiro é uma alternativa atraente, visto que o álcool de interesse é produzido a partir da cana-de-açúcar, matéria-prima renovável e produzida em grande escala no país.

A produção de hidrogênio por reforma catalítica do etanol ou metanol depende do catalisador. O hidrogênio produzido atualmente utiliza como reagente o metanol, com catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, onde a fase ativa é atribuída por alguns autores à interação Cu-ZnO. Pan *et al.* (1988) acreditam ser o cobre metálico o sítio ativo, cabendo ao óxido de zinco apenas impedir a sua sinterização. Já Machado e Schmal (1995) admitem que Cu⁺¹ disperso no óxido de zinco é a fase ativa. Estes trabalhos mostram que provavelmente o sítio ativo está relacionado com a interação cobre-óxido de zinco, porém há divergências quanto ao estado de oxidação do cobre (Cu⁰ ou Cu⁺¹).

Devido à semelhança entre a reforma do etanol e metanol, o estudo de catalisadores para a reforma do etanol faz uso de catalisadores semelhantes.

Comparando o desempenho de catalisadores de Cu/ZnO, Cu/Nb₂O₅ e Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ preparados por impregnação na reforma do etanol, Machado *et al.* (1999) concluíram que ocorre a formação de éter etílico em reação paralela à do processo nos catalisadores ternários. Isto se deve provavelmente à acidez no suporte. Em estudos feitos por Haga *et al.* (1997) sobre a reforma de etanol em catalisadores de cobalto suportado, concluiu-se que a conversão é influenciada pelo suporte.

Atualmente o que interfere na escolha da melhor tecnologia para produção de H₂ está não somente ligado ao avanço tecnológico, mas principalmente à economia e ao meio ambiente.

Material e métodos

A eficiência de um catalisador é influenciada tanto pela concentração do componente ativo como pelo modo como ele é introduzido no suporte. Estudos feitos por Machado (1995) e Seixas (1998) na reação da reforma do metanol revelaram que uma melhor dispersão obtida nos catalisadores com menor teor de cobre leva a um melhor desempenho do catalisador. Por comparação, essa menor quantidade proporcionaria o mesmo efeito na reforma do etanol.

Desse modo foram preparados, por impregnação úmida, os catalisadores Cu/carvão ativo com 5% de cobre e Cu/SiO₂ aerosil com 2 e 5% de cobre. Para a produção do carvão ativado partiu-se de amostras de carvão mineral, extraídos da jazida de Figueira e

fornecidos pela Companhia Carbonífera do Cambuí. A obtenção dos carvões ativados foi realizada em três etapas: oxidação, pirólise e ativação. A oxidação foi realizada a 543K em uma estufa dotada de um sistema de convecção forçada de ar, durante 1, 2, 5 e 7 dias. O carvão natural (sem oxidar) e os oxidados foram pirolisados a 1123K sob atmosfera de N₂, com uma taxa de aquecimento de 60 K/min e tempo de 1,0 h de permanência na temperatura final. As ativações dos carvões pirolisados ocorreram em um reator de bancada, descontínuo, do tipo leito fixo, em bateladas de 30-35 g, na temperatura de 850°C. Por um tempo de 3 horas de permanência no reator, as amostras foram expostas a um fluxo de 75 mL/min de vapor de água, obtido por arraste com 251 mL/min de N₂.

A preparação dos catalisadores foi feita com solução de Cu(NO₃)₂, usando carvão ativo em diferentes graus de oxidação e aerosil Degussa 380, 200 e 130 como suportes. Os catalisadores Cu/carvão ativo ficaram a 343K em banho com agitação constante por 24h, enquanto os catalisadores Cu/SiO₂ aerosil permaneceram em evaporador rotativo a 243K/2h. Posteriormente ambos foram calcinados a 773K/5h.

Para a realização do teste catalítico, foi usada a unidade de teste instalada no Laboratório de Catálise DEQ/UEM, cujo esquema pode ser visto na Figura 1. Uma mistura de etanol-água de razão molar 1 fica armazenada no reservatório de vidro, passando por uma bomba dosadora peristáltica. O fluxo reagente alcança o pré-aquecedor, que consiste em um trecho da tubulação, com 6,35 mm de diâmetro de aço inox 304, envolvido por fio de resistência Kanthal, com isolamento elétrico (miçangas de porcelana) e isolado termicamente do meio ambiente para 573K, possibilitando que os reagentes entrem vaporizados e na temperatura de reação no reator.

O reator é um tubo em U, que possui uma placa de vidro sinterizado situada no alargamento de um dos ramos, onde o catalisador é assentado. É nesta região que fica também uma depressão onde é introduzido um termopar, que mede a temperatura do reator. O reator é aquecido no forno, uma caixa de ferro envolvida por fio de resistência Kanthal, isolada eletricamente por miçangas e termicamente por lã de rocha e lã de vidro.

O aquecimento do forno e do pré-aquecedor foi controlado por meio de controladores/indicadores de temperatura Thermadigit TH2050-Fe-Const. A tensão é variada com variador de tensão Varivolt STP e os termopares utilizados são de Fe-Const.

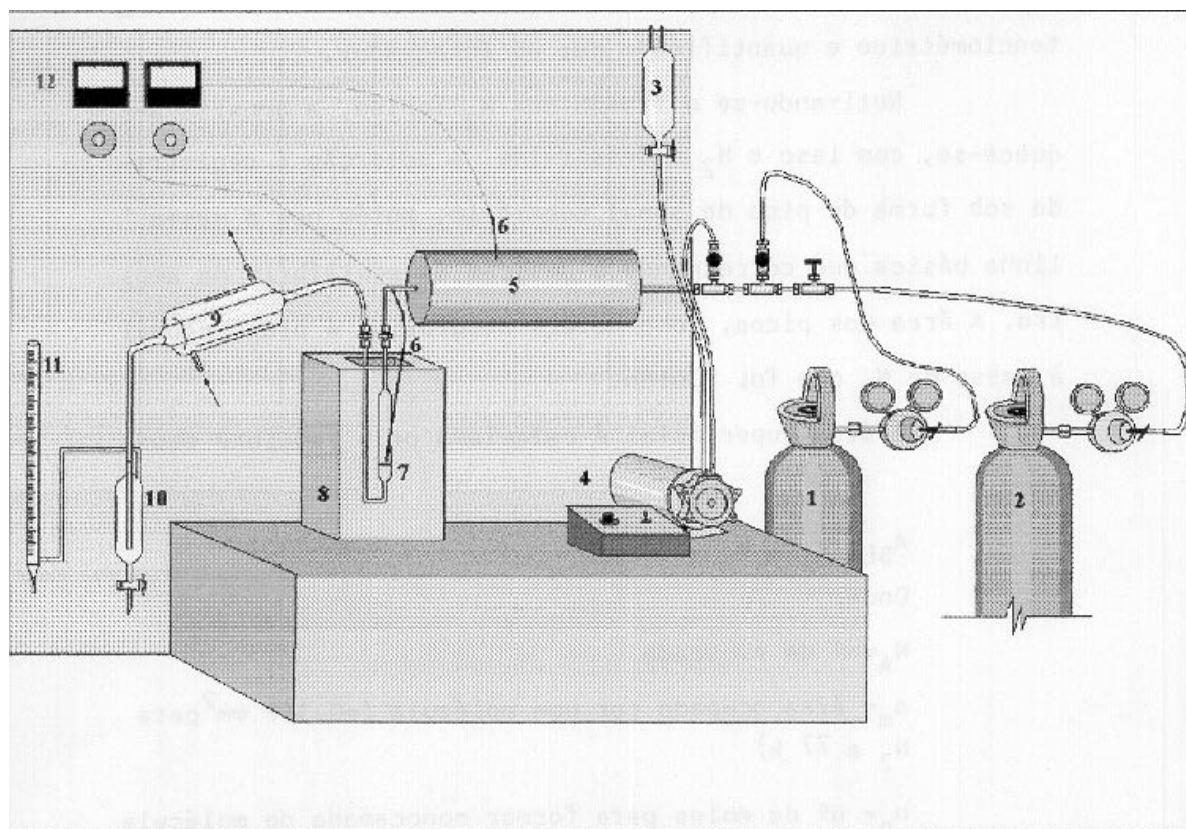


Figura 1. Micro-unidade de teste catalítico

- | | | |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|
| 1. Cilindro de Hidrogênio | 5. Pré-aquecedor | 9. Condensador |
| 2. Cilindro de Nitrogênio | 6. Termopar | 10. Coletor de Reagente |
| 3. Reservatório de Reagente | 7. Reator | 11. Fluxímetro |
| 4. Bomba Peristáltica | 8. Forno | 12. Controlador de Temperatura |

Após a reação os produtos passaram por um condensador e um separador, onde o produto líquido, constituído pelos reagentes não reagidos, são coletados na base do separador.

Preparou-se uma mistura de catalisador e sílica gel para cromatografia em coluna, Merck, e colocou-se no reator de vidro, que foi então fixado à unidade de teste. A sílica vai funcionar como um diluente inerte do catalisador, muito importante para se evitar seu empacotamento e agregamento durante a ativação. No caso dos catalisadores suportados em carvão ativo, a quantidade utilizada de sílica foi 900 mg e nos suportados em aerossil 400 mg. Para ambos a quantidade de catalisador usada foi 100 mg.

Para proceder à ativação dos catalisadores, introduziu-se nitrogênio super seco da White Martins na linha e ajustou-se a sua vazão, com a ajuda de um fluxímetro instalado na saída da unidade, para 60 cm³/min. Depois introduziu-se hidrogênio comercial, com 99.9% de pureza, também da White Martins e, da mesma forma, regulou-se a vazão para 36cm³/min. Iniciou-se então

o aquecimento do reator, controlando-se a taxa de aquecimento por meio de ajuste manual da tensão submetida à resistência do forno.

Dessa forma, obtém-se os catalisadores na sua forma final via redução no próprio reator, sob fluxo da mistura N₂-H₂ (40% H₂) e com aumento gradual de temperatura do reator e do pré-aquecedor através de patamares: aquecimento até 373K/0,5 hora, aquecimento até 473K/1,5 hora e aquecimento até o patamar final de 573K; permanecendo a esta temperatura por 4,5 horas.

Após a etapa de ativação, interrompeu-se o fluxo de H₂ e ajustou-se a vazão da bomba para 0.8cm³/min. Fechou-se então a entrada de N₂ e iniciou-se o fluxo da mistura reagente, tendo início então a reação.

Os testes catalíticos são acompanhados durante 1 hora e a cada intervalo de 15min coleta-se e pesa-se o produto líquido, em vidro previamente tarado, que foi analisado por cromatografia gasosa em coluna Carbowax, detector de condutividade térmica. Passada uma hora desliga-se o aquecedor e fecha-se

a válvula de entrada da mistura reagente, deixando então a amostra sob fluxo de N₂ para esfriar.

Para as análises de redução à temperatura programada foi utilizado um equipamento construído no DEQ/UEM, onde as amostras eram submetidas a fluxo de mistura Ar-H₂ com taxa de aquecimento 10K/min até 573K para os catalisadores suportados em aerossil e até 1173K para os suportados em carvão ativo, para verificar possível redução do carvão. A massa de catalisador equivalente utilizada foi de 5mg de cobre para os catalisadores Cu/carvão ativo e 2,5mg para os catalisadores Cu/SiO₂ aerossil. Os catalisadores e o carvão antes da impregnação foram caracterizados por área superficial específica.

Resultados e discussão

Os resultados dos testes catalíticos, que podem ser observados na Tabela 1, mostraram que nos catalisadores Cu/carvão ativo ocorreu provavelmente interferência de enxofre, ainda presente no carvão e não totalmente eliminado até a etapa de ativação. Isto explica resultados que não obedecem a um padrão, variando com a área superficial do suporte. Já nos catalisadores Cu/SiO₂ aerossil ocorre uma redução da conversão com o aumento da área superficial e pouca variação com o teor de cobre utilizado. Neste caso a maior dispersão do cobre leva a uma menor conversão, diferentemente dos suportes semicondutores estudados por Machado (1995), onde uma maior dispersão produz maior atividade. De modo geral não foi observada a formação de produto indesejado, éter etílico. A reação que ocorre é portanto a seguinte:



Tabela 1. Resultados dos testes catalíticos

Catalisador (teor de cobre 5% para todos com carvão)	Símbolo	Conversão (%)	Consumo EtOH/g cat. (mmol/min.g cat.)
Cu/carvão ativo (CPA000-3)	N1	15,2	16,0
Cu/carvão ativo (CPA100-3)	N2	2,7	3,1
Cu/carvão ativo (CPA200-3)	N3	1,7	2,0
Cu/carvão ativo (CPA500-3)	N4	6,2	5,8
Cu/carvão ativo (CPA700-3)	N5	1,8	1,4
Cu/SiO ₂ aerossil 130, 2% Cu	N6	12,7	10,9
Cu/SiO ₂ aerossil 200, 2% Cu	N7	11,6	9,8
Cu/SiO ₂ aerossil 380, 2% Cu	N8	7,8	8,0
Cu/SiO ₂ aerossil 130, 5% Cu	N9	12,6	14,8
Cu/SiO ₂ aerossil 200, 5% Cu	N10	8,9	8,1
Cu/SiO ₂ aerossil 380, 5% Cu	N11	12,9	12,7

Na análise da redução à temperatura programada (Tabela 2), novamente os resultados referentes aos catalisadores Cu/carvão ativo não seguem um padrão, visto que as porcentagens de redução variam muito com a área superficial destes suportes. Em contrapartida, os catalisadores suportados em SiO₂

aerossil apresentam uma queda na porcentagem de redução com o aumento da área superficial do suporte. Além disso, pode-se constatar que o teor de cobre presente no catalisador não tem influência significativa nos perfis de redução.

Tabela 2. Redução à temperatura programada (TPR)

Símbolo	(%) Redução de CuO → Cu ⁰
N1	79,0
N2	78,2
N3	49,8
N4	58,4
N5	76,9
N6	66,0
N7	64,5
N8	56,4
N9	65,4
N10	64,8
N11	61,9

A Tabela 3 mostra que o aumento do tempo de oxidação aumenta a área superficial. Já a presença de cobre sempre reduz a área em relação ao suporte puro, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 3. Área superficial específica dos carvões ativados por 3 horas

Carvão	Tempo de Oxidação	Área BET
CPA000-03	0	238,65 m ² /g
CPA100-03	1h	293,08 m ² /g
CPA200-03	2h	300,87 m ² /g
CPA500-03	5h	338,79 m ² /g
CPA700-03	7h	386,71 m ² /g

Tabela 4. Área superficial específica dos catalisadores

Catalisador	Área BET	Catalisador	Área BET
N1	335m ² /g	N6	151 m ² /gN
N2	347 m ² /g	N7	180 m ² /gN
N3	280 m ² /g	N8	370 m ² /g
N4	330 m ² /g	N9	60 m ² /g
N5	150 m ² /g	N10	184 m ² /g
		N11	327 m ² /g

Os resultados mostraram que a produção de H₂ via reforma de etanol utilizando catalisadores Cu/carvão ativo e Cu/SiO₂ aerossil é viável. No entanto há uma diferença de comportamento entre eles ao analisarmos os resultados da conversão. Enquanto os catalisadores suportados em SiO₂ seguem um certo padrão, tendo a sua conversão diminuída com o aumento da área superficial do suporte, os suportados em carvão ativo tiveram resultados que variaram muito com a área superficial. Isto se deve ao fato de o carvão em questão ainda apresentar enxofre, que não foi totalmente eliminado até a etapa de ativação, interferindo nos resultados.

Com relação aos catalisadores suportados em aerossil, ainda é importante ressaltar que apesar de não ser provável uma interação do cobre com o

aerosil em comparação com os catalisadores preparados com óxido semicondutor (Machado, 1995), notamos uma evidente interação entre cobre e suporte. Isto é evidenciado pelos resultados de redução à temperatura programada, em que os níveis de redução diminuem com o aumento da área superficial da sílica. Uma outra evidência da não-interação são os resultados do teste catalítico, onde a conversão diminui com o aumento da área superficial do aerosil, mostrando que nesse caso a dispersão influi negativamente no desempenho do catalisador, em oposição ao obtido por Machado (1995).

Referências bibliográficas

- Armor, J.N. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H_2 . *Appl. Catal. A: General*, 176:159-176, 1999.
- Haga, F.; Najima, T.; Miya, H.; Mishima, S. Catalytic Properties of Supported Cobalt catalysts for Steam Reforming Ethanol. *Catal. Lett.*, 48:223-227, 1997.
- Machado, N.R.C.F. *Estudo da Interação de Cobre com os Suportes ZnO, TiO_2 e Nb_2O_5 e Efeitos sobre a Reforma do Metanol*. Rio de Janeiro, 1995. (Doctoral Thesis in Chemical Engineering) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Machado, N.R.C.F.; Rizzo, R.C.P.; Peguin, R.P.S. Performance of Catalysts with Nb_2O_5 for Hydrogen Production. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GROUP FIVE ELEMENTS, 3., 1999. *Proceedings...* Rio de Janeiro, 1999. p. 46-47.
- Machado, N.R.C.F.; Schmal, M. Análise comparativa entre catalisadores de cobre suportados para a reforma do metanol. In: ANAIS DO 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 8., 1996. *Anais...* Rio de Janeiro, 1996. p. 1092-197.
- Pan, W.X.; Cao, R.; Roberts, D.L.; Griffin, G.L. Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts. *J. Catalysis*, 114:440-446, 1988.
- Seixas, A.C.M., *Estudo da influência do método de preparação na formação de sítio ativo em catalisadores para a reforma de metanol*. Maringá, 1998. (Master's Thesis in Chemical Engineering) - Universidade Estadual de Maringá.

Received on October 04, 2000.

Accepted on November 28, 2000.