

Efeito da interação metal-metal e metal-suporte para catalisadores de reforma de etanol

Metal-metal and metal-support interaction effect on catalysts for ethanol reforming

Arnaldo Vinicius Dias Paes

Arnaldo.jau@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernando Alves da Silva

Fernandoa@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

Grande parte do hidrogênio produzido no cenário energético mundial é decorrente de processos que utilizam como matéria prima combustíveis fósseis, como metano (CH_4), porém sua utilização acarreta em diversos problemas ambientais, devido aos poluentes lançados na atmosfera. A utilização de células à combustível (CAC) surge com um grande potencial para a utilização do hidrogênio, produzido através de um método denominado reforma à vapor de etanol, um processo considerado limpo visto que não há emissão de poluentes atmosféricos. Tal processo é baseado em reações catalíticas, assim, a utilização de um catalisador com boa seletividade e estabilidade garante bom rendimento durante o processo. Catalisadores bimetálicos Cu-Ni suportados em pentóxido de nióbio foram preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados através dos métodos Redução à Temperatura Programada (RTP), no qual foi possível visualizar que com o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 500 °C houve maior interação entre o metal e suporte formando óxidos mistos. Através da Difractometria de Raios-X foi possível observar os óxidos mistos formados (CuNb_2O_5 e NiNb_2O_6), que confirmam diferentes níveis de interação com o suporte, como mostrados no RTP.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisadores Cu-Ni. Reforma à Vapor de Etanol. Interação Metal-Suporte.

Recebido: 31 jul. 2018

Aprovado: 04 out. 2018

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Most of the hydrogen produced in the world energy scenario comes from processes which uses fossil fuels, like methane (CH_4), as raw material, but its leads to several environmental problems, because it releases pollutants into the atmosphere. As a great potential the cell fuels arises for hydrogen produced by a method called ethanol reforming, which is considerate a clean process since there is no emission of atmosphere pollutants. This process is based on catalytic reactions, therefore, the use of a catalyst with a good selectivity and stability ensures a good yield during the process. Cu-Ni bimetallic catalysts supported on niobium were prepared by the wet impregnation method and characterized by the Programed Temperature Reduction (PTR), in which was possible to see that as the increase of the calcination temperature from 400°C to 500°C there was a better interaction between the metal and the support creating mixed oxides. Through the X-ray diffractometry it was possible to observe mixed oxides formed (CuNb_2O_5 and NiNb_2O_6), which confirm different levels of interaction with the support, as shown in the PTR.

KEYWORDS: Cu-Ni catalysts. Ethanol reforming steam. Metal-support interaction.

INTRODUÇÃO

A utilização do hidrogênio proveniente do processo de reforma catalítica à vapor de etanol (REV) para o uso nas chamadas células à combustível tem se destacado como um efetivo sistema de conversão de energia, além de ser considerado um processo renovável, visto que não há emissão de poluentes atmosféricos.

Catalisadores de Níquel tem sido amplamente utilizado em processos de REV devido ao seu baixo custo, alta seletividade ao hidrogênio e estabilidade no processo. A utilização de Ni como metal ativo atua na ruptura da ligação C-C da molécula de etanol para formação de moléculas como CH_4 , CO e H_2 . Diversos pesquisadores têm sugerido a utilização do cobre como fase ativa do catalisador, pois o mesmo favorece a desidrogenação do etanol para a formação de acetaldeído. A utilização do cobre também é interessante devido a sua atividade na conversão de CO a CO_2 . Ademais, a utilização do cobre em catalisadores de níquel apresenta um efeito sinérgico de estabilizar a estrutura do sítio ativo na superfície do níquel, prevenindo a desativação do catalisador causada pela sinterização.

Assim, o objetivo do trabalho consistiu em avaliar os catalisadores bimetálicos (Cu-Ni) suportados em Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) visando verificar a interação entre as fases ativas e entre as fases ativas e o suporte, sob a forma de óxidos mistos.

METODOLOGIA

A síntese dos catalisadores ocorreu por impregnação úmida, utilizando soluções aquosas de sais hidratados de Nitrato de Cobre e Nitrato de Níquel como fase ativa, nas proporções de 1% e 5% em massa de cobre e níquel, suportados em Ácido Nióbico HY-340 (Companhia Brasileira de Metal e Metalurgia, CBMM, 80%, tamanho de partícula entre 0,42 e 0,85mm), secos em estufa e calcinados a 400 e 500 °C h^{-1} . Após, as amostras dos catalisadores foram caracterizadas via redução à temperatura programada (RTP), utilizando uma mistura composta de 1,75% de H_2/Ar , com uma vazão de 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , da temperatura ambiente até 1000 °C. Foram também obtidos difratogramas pelo método de difração de raios X, com 2θ variando entre 5 ° e 65 °, fonte de radiação Cu-K α (40 kV e 35 mA). Os picos dos difratogramas foram identificados com auxílio das fichas disponíveis no banco de dados do ICDD (International Conference on Diffraction Data) e analisados em software livre X'pert High Score Philips Plus.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

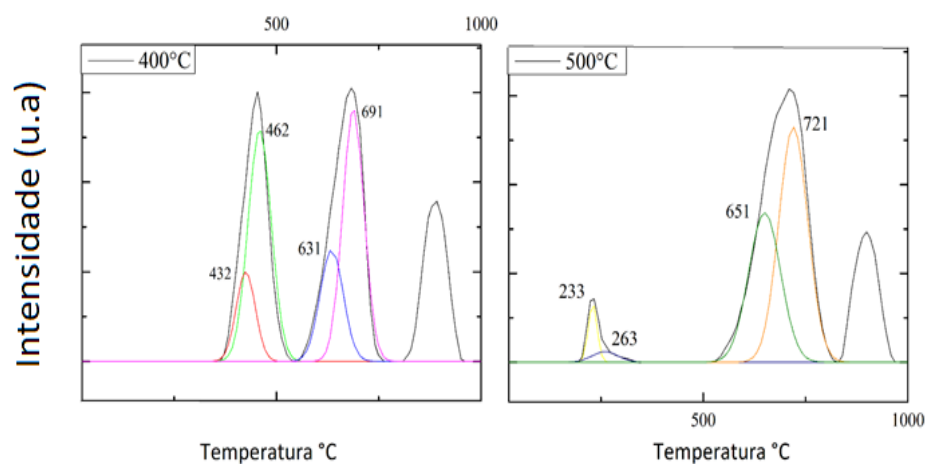
Na figura 1 é apresentado o perfil de redução para os catalisadores. O primeiro pico de redução do catalisador de 400 °C correspondeu à redução do cobre, sendo possíveis visualizar duas reduções por deconvolução; a primeira, a 432 °C e a segunda a 462 °C. A ocorrência de duas gaussianas está relacionada a diferentes

interações do cobre com a superfície do catalisador ou a segunda etapa de redução do cobre para a formação do cobre metálico, de acordo com a Equação 1.



O segundo pico foi atribuído à redução do níquel. Diferente do cobre, o níquel reduz-se apenas em uma única etapa. Logo as duas curvas gaussianas visualizadas referem-se à redução do óxido de níquel a níquel metálico em diferentes níveis de interação com o suporte.

Figura 1 – Perfil de Redução dos catalisadores calcinados a 400 °C e 500 °C



Fonte: Autor

Para o catalisador calcinado a 500 °C, o primeiro pico de redução foi correspondente à redução do cobre, que ocorreu em temperaturas mais baixas, na faixa de 220 até 270 °C. A ocorrência de duas gaussianas está relacionada à diferentes níveis de cobre interagido com o suporte ou a segunda etapa de redução do óxido de cobre com elevada interação com o suporte (Equação 1).

No segundo pico de redução para o catalisador calcinado a 500 °C, é possível visualizar duas curvas gaussianas. Diferente do catalisador calcinado a 400 °C, no catalisador de 500 °C há a redução do cobre em temperaturas superiores à 600 °C que se sobrepõem à redução do níquel. Além disso, há a redução do níquel com elevada interação com o suporte.

A ausência da sobreposição das fases ativas no primeiro caso sugere que há formação de espécies em que ambos os metais são mais independentes e não apresentam alto grau de interação entre si. Logo, o aumento da temperatura de calcinação para 500 °C ocasionou maior interação das fases ativas entre si, e também com o suporte.

Em ambos os casos, o terceiro pico de redução refere-se à redução parcial do pentóxido de nióbio para a formação de NbO₂.

Na Tabela 1 são apresentadas as frações reduzidas de cada fase ativa. Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma diminuição da fração reduzida de cobre, o que confirma que parte desta fase ativa está inserida

na matriz de nióbio (óxido misto entre cobre e nióbio) e que, portanto não sofre redução total. Em relação ao níquel, houve aumento na fração reduzida, o que sugere que o aumento da temperatura de calcinação levou à formação de espécies de níquel mais acessíveis para a reação. As frações reduzidas superiores a 100% podem estar relacionadas ainda ao processo de quimissorção, que corresponde à migração do hidrogênio para o *bulk* através do mecanismo *spillover*.

Tabela 1 – Fração Reduzida de cada metal

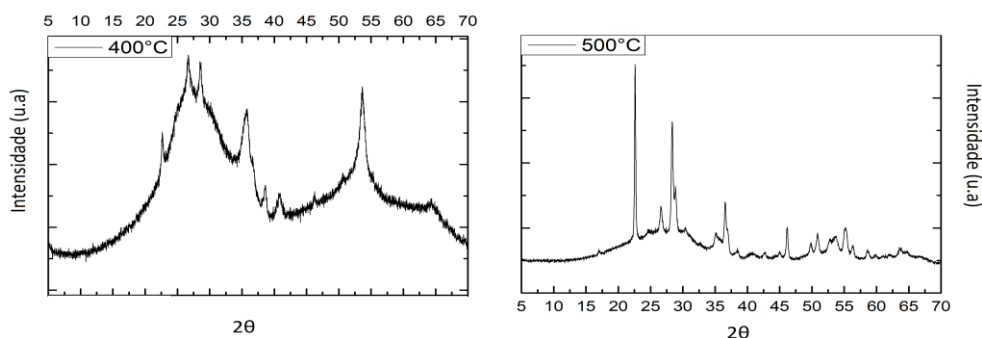
Temperatura de Calcinação (°C)	Cobre	Níquel
400	116	51,24
500	45,7	113,57

Fonte: Autor

Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 2 é apresentado o DRX dos catalisadores Cu-Ni/Nb₂O₅ calcinados a 400 °C e 500 °C.

Figura 2 – Difratomogramas de catalisadores Cu-Ni/Nb₂O₅ 400 °C e 500 °C



Fonte: Autor

Foi observado no catalisador calcinado a 400 °C a presença de fases cristalinas como Óxido de Cobre (CuO), Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) e Óxido de Níquel Nióbio (NiNb₂O₆), identificadas através das fichas do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Este último corresponde à um óxido misto entre a fase ativa (níquel) e o suporte (nióbio) evidenciando a interação entre metal e suporte, já observadas pela curva de RTP. A presença de um ou mais tipos de óxidos de níquel no difratograma de raios X indica que a redução desta fase ativa pode ocorrer através de diversos mecanismos, o que confirma os dois picos de redução obtidos para a fase de níquel (Figura 1).

Para o catalisador calcinado a 500 °C, foi possível identificar através do ICDD a presença de fases cristalinas como Óxido de Níquel (NiO), Óxido de Níquel Nióbio (NiNb₂O₆) e Óxido de Cobre Nióbio (CuNb₂O₅).

Comparando os difratogramas dos catalisadores calcinados a 400 °C e 500 °C é possível visualizar que o aumento da temperatura de calcinação houve a formação de uma amostra com maior cristalinidade, devido a redução do alo amorfo na faixa de 2θ entre 5 e 40 ° (Figura 2), além da formação de uma maior



quantidade de picos cristalinos na amostra de 500 °C. Além disso, foi possível observar uma maior interação da fase ativa do catalisador com o suporte, no qual através das comparações dos picos experimentais com o ICDD foi possível verificar a presença de um óxido misto (CuNb_2O_5) no catalisador de 500 °C que não fora encontrado no catalisador de 400 °C.

Analisando os picos de redução da Figura 1, no qual em cada um dos picos houveram duas curvas gaussianas em destaque, podemos afirmar juntamente com os dados obtidos no DRX que tais gaussianas correspondem à redução dos óxidos metálicos em diferentes níveis de interação com o suporte, como a redução do NiO, redução do óxido misto NiNb_2O_6 , bem como a redução do CuNb_2O_5 .

CONCLUSÃO

Foi possível visualizar através dos métodos de caracterização via RTP e DRX que os diferentes níveis de interações entre a fase ativa do catalisador e o suporte dependem da temperatura de calcinação, e que conforme aumenta-se a temperatura de calcinação, as amostras se modificaram interagindo mais com a superfície do catalisador, contribuindo para maior quantidade de óxidos mistos.