

## Síntese e caracterização de catalisadores de Cu e Ni suportados em $\text{La}_2\text{O}_3$ e sua aplicação no processo de reforma a vapor do etanol.

## Synthesis and characterization of Cu and Ni catalysts supported in $\text{La}_2\text{O}_3$ and their application in the process of steam reform of ethanol.

### RESUMO

A utilização de etanol no processo de reforma a vapor apresenta-se como uma alternativa viável, principalmente devido aos benefícios ambientais na redução de gases poluentes, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A utilização de um catalisador estável e seletivo é de vital importância para a eficiência deste processo. Catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido de lantânio foram preparados pelo método de impregnação úmida, caracterizados por redução a temperatura programada (RTP), na qual foi possível verificar redução completa do óxido de níquel para a formação do metal, enquanto o cobre se reduz parcialmente. Para ambos os catalisadores, o ponto de carga zero (PCZ), demonstrou caráter básico. Os catalisadores foram aplicados no processo de reforma do etanol, onde  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$  apresentou maior conversão de etanol e  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  uma maior seletividade para o hidrogênio. Houve formação de acetona e o desfavorecimento da reação de desidratação do etanol foi atribuído ao caráter básico dos catalisadores.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reforma a vapor do etanol. Catalisadores de cobre e níquel . Lantânio.

### ABSTRACT

The use of ethanol in the steam reforming process is a viable alternative, mainly due to the environmental benefits of reducing pollutant gases, such as carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). The use of a stable and selective catalyst is of vital importance for the efficiency of this process. Copper and nickel catalysts supported on lanthanum oxide were prepared by the wet impregnation method, characterized by temperature programmed reduction (TPR), which was possible to verify a complete reduction of nickel oxide for metal formation, while copper was partially reduced. For both catalysts, point of zero charge (PCZ), showed basic character. The catalysts were applied in the ethanol reforming process, where  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$  presented higher ethanol conversion and  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  a major selectivity for hydrogen. Acetone was formed and the non-favoring of ethanol dehydration reaction was attributed to the basic character of the catalysts.

**KEYWORDS:** Ethanol steam reforming. Copper and nickel catalysts. Lanthanum.

**Alvaro Borini Galter**  
[alvaroborini@hotmail.com](mailto:alvaroborini@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil

**Fernando Alves da Silva**  
[fernandoa@utfpr.edu.br](mailto:fernandoa@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

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



## INTRODUÇÃO Página | 2

Atualmente a maior parte do hidrogênio produzido industrialmente provém do processo de reforma a vapor do gás natural, porém a geração de poluentes, o caráter não-renovável e a alta toxicidade são problemas relacionados a utilização deste combustível (PARIENTE et al., 2007). A utilização do etanol se apresenta como alternativa viável no processo de reforma a vapor, aliando baixos impactos ambientais com altas eficiências energéticas (HARYANTO et al., 2005).

Catalisadores com fases ativas de cobre e níquel apresentam bons resultados ao serem utilizados no processo de reforma do etanol (FURTADO et al., 2011). A utilização de níquel se mostra atraente devido ao seu baixo custo e favorecimento da quebra das ligações C-C, para formação de  $\text{CH}_4$ , CO e  $\text{H}_2$  (MAIA et al., 2007). Catalisadores de cobre favorecem a desidrogenação do etanol, conduzindo a produção de acetaldeído e hidrogênio (MAIA et al., 2007).

A utilização de óxidos com caráter básico, como o caso do óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), nos suportes dos catalisadores também se mostra interessante no processo de reforma do etanol, atribuindo características alcalinas ao catalisador e não favorecendo a reação indesejável de desidratação do etanol (ELIAS et al., 2013).

Assim este trabalho teve como objetivo estudar a síntese e caracterização de catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido de lantânio, e analisar os resultados da aplicação destes catalisadores no processo de reforma a vapor do etanol.

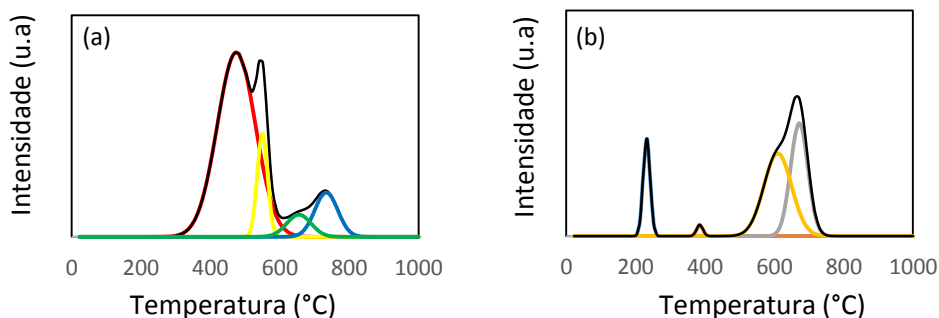
## METODOLOGIA

Os catalisadores  $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  foram sintetizados utilizando os sais hidratados  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ambos misturados com o suporte  $\text{La}_2\text{O}_3$  em fração mássica de 5% de metal da fase ativa. Todos os compostos foram obtidos comercialmente. Pelo método de impregnação úmida, soluções aquosas das misturas foram rota-evaporadas até apresentarem aspecto homogêneo. Em seguida os catalisadores foram calcinados em mufla, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até patamares de  $100^\circ\text{C}$  durante 30min,  $250^\circ\text{C}$  durante 30min e  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas. As caracterizações foram realizadas pelos métodos de ponto de carga zero (PCZ) e redução a temperatura programada (TPR), com mistura redutora de 1,75%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  a 30 mL/min, variando-se da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Foram realizados dois ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol, em uma unidade de leito fixo, a pressão atmosférica, com temperatura de reação de  $450^\circ\text{C}$ , 0,1g de catalisador e tempos de residência de aproximadamente 8 g.min/mol, a fim de avaliar a seletividade ao hidrogênio e a distribuição de produtos formados durante a reação bem como a conversão total de etanol. A composição dos produtos gasosos foi avaliada via cromatografia gasosa enquanto os produtos líquidos foram analisados após finalizar reação, também via cromatografia gasosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os perfis de redução para os catalisadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidos via redução à temperatura programada (RTP), são apresentados na Figura 1(a) e Figura 1(b), respectivamente.

Figura 1 - Perfis de redução para catalisadores (a) Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: Autor (2019).

Para o catalisador de níquel, Figura 1a, o primeiro pico representou a redução do óxido de níquel, Reação 1, e foi observado o máximo consumo de H<sub>2</sub> a 475°C. Os demais picos foram atribuídos a cristalitos de níquel mais fortemente ligados ao suporte e, portanto, que são dificilmente reduzidos (se estendendo a 800°C).

O primeiro pico observado para o catalisador de cobre, Figura 1b, foi atribuído à redução do óxido de cobre, Reação 2, e ocorreu na temperatura de 232°C. Os demais picos de redução foram relacionados a diferentes interações existentes na superfície do catalisador entre a fase ativa e o suporte, ou ainda, a redução do cobre em duas etapas para formação do cobre metálico, Reação 3.

Visto que as temperaturas de redução no catalisador contendo níquel são superiores as temperaturas no catalisador contendo cobre, percebe-se a existência de uma maior interação entre o níquel e o suporte.



A partir dos dados observados pela RTP, também foi possível calcular o consumo total de hidrogênio e o teor de metal reduzido. Para o cobre, 36,55% da carga metálica sofreu redução, enquanto 292% para as espécies de níquel foi observado. O baixo valor encontrado para o teor reduzido de cobre pode estar relacionado à presença de cristalitos de elevada interação metal-suporte (que sofrem redução parcial na faixa de 600 a 800°C). O níquel sofreu redução completa e o valor acima do estequiométrico pode ser justificado pelo fenômeno de quimissorção do hidrogênio nesse metal, através do mecanismo de *spillover* (VISCAÍNO et al., 2007).

Utilizando os dados das análises em cromatógrafo realizadas após os testes catalíticos, construiu-se a Tabela 1, que mostram os valores da conversão de etanol ocorrida, e as Tabelas 2 e 3, que apresentam as frações molares dos produtos obtidos nas fases secas e condensadas da reação, respectivamente,

para ambos os catalisadores. A Tabela 1 também traz os valores da caracterização de ponto de carga zero para os catalisadores.

Tabela 1 - Conversão do etanol e pontos de carga zero PCZ

Catalisador	Conversão do Etanol (%)	PH <sub>PCZ</sub>
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,6	9,4
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,0	8,2

Fonte: Autor (2019).

Tabela 2 - Composição molar dos produtos em fase seca, isenta de inerte

Catalisador	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,5	0,9	16	73,5	0	0
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,5	1	22	50,5	0	0

Fonte: Autor (2019).

Tabela 3 - Composição molar dos produtos em fase condensada

Catalisador	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	100,0	0
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	61,3	37,3

Fonte: Autor (2019).

A Tabela 1 mostra que a conversão de etanol foi maior para o catalisador de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, demonstrando uma maior atividade deste catalisador, fato esse que pode estar associado a uma melhor dispersão do metal cobre na superfície do catalisador. Apesar de o níquel ter sido menos ativo para a conversão de etanol, analisando a Tabela 2 percebe-se que o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi mais seletivo para a produção de hidrogênio, indicando que a redução completa dos óxidos de níquel, verificado pela RTP, contribuiu para a seletividade ao hidrogênio. O níquel é ativo para hidrogenação, portanto ajuda na combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador para formar hidrogênio molecular (VISCAÍNO et al., 2007).

A ausência das espécies de Éter Etílico ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O), Etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) nos produtos, demonstram a não ocorrência da reação de desidratação do etanol, Reação 4.



A reação de desidratação é característica de suportes de caráter ácido e, de acordo com as caracterizações de PCZ, o suporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atribuiu caráter básico aos catalisadores, neutralizando os sítios ácidos do catalisador, desfavorecendo a reação de desidratação (ELIAS et al., 2013).

A basicidade do suporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também pode influenciar a presença de acetona e alta seletividade ao CO<sub>2</sub> em ambos os resultados, pela reação de condensação aldólica seguida de desidrogenação, Reação 5 (DANCINI-PONTES et al., 2015).



A formação do monóxido de carbono (CO) pode ter sido influenciada também pela formação do carbonato de lantânio, Reação 6, onde as espécies de oxigênio presentes nesse carbonato reagem com o C (coque) depositado no sítio ativo do catalisador, Reação 7, reduzindo a desativação do catalisador (GUO et al., 2007).



O cobre também se mostrou mais ativo para a reação de deslocamento gás-água (VAIDYA et al., 2006), Reação 8, no favorecimento do consumo de CO e formação de CO<sub>2</sub>, contribuindo para estas diferenças de seletividade quando comparado ao níquel.



A presença de metano em ambos os catalisadores pode estar associada à decomposição do etanol, Reação 9, termodinamicamente favorável na temperatura da reação (ALVARADO e GRACIA, 2010). A ausência de acetaldeído no catalisador contendo cobre pode ser atribuída à decomposição do acetaldeído a metano, Reação 10, ou ainda à reforma do acetaldeído, Reação 11 (CHEN e LIN, 2011).



## CONCLUSÃO

A utilização de etanol no processo de reforma a vapor é uma alternativa viável, e a utilização de catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido de lantânio pode ser uma boa opção. Os catalisadores contendo cobre apresentaram menor interação da fase ativa com o suporte (devido a menor fração de metal reduzido) e se mostraram mais ativos para a conversão do etanol. Os catalisadores contendo níquel apresentaram maior seletividade para o hidrogênio. O óxido de lantânio atribuiu caráter básico aos catalisadores, não favorecendo a reação de desidratação do etanol e favorecendo a formação de acetona. A formação do carbonato de lantânio pode contribuir para a atividade do catalisador evitando a desativação por deposição de coque.

## REFERÊNCIAS

ALVARADO, F. D., GRACIA, F. **Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including different carbon deposits representation.** Chemical Engineering Journal, 165, 649-657, 2010.

CHEN, L.-C., LIN, S. D. **The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of Cu/Ni ratio.** Applied Catalysis B: Environmental, 106, 639-649, 2011.

DANCINI-PONTES, L.; DeSOUZA, M., ALVES SILVA, F., SCALIANTE, M. H. N. O., ALONSO, C. G., BIANCHI, G. S., MEDINA-NETO, A., PEREIRA, G. M., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Influence of the CeO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H<sub>2</sub> production.** Chemical Engineering Journal, 273, 66-74, 2015.

ELIAS, K. F. M., LUCRÉDIO, A. F., ASSAF, E. M. **Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied to ethanol steam reforming.** International Journal of Hydrogen Energy, 38, 4407-4417, 2013.

FURTADO, A. C., ALONSO, C. G., CANTÃO, M. P., FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Support influence on Ni-Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, 36(16), 9653-9662, 2011.

GUO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; WANG, Y. **Preparation of La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 269, p. 254-259, 2007.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review.** Energy & Fuels, 19, p.2098-2106, 2005.

MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M.; **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol, utilizando catalisadores Cu/Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Química Nova, vol. 30, 2, p. 339-345, 2007.

PARIENTE, S.; TANCHOUX N.; FAJULA, F.; CENTI, G.; PERATHONER, S. **Bioethanol: production and pathways for upgrading and valorization.** In: CENTI, G.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis for renewables: from feedstock to Energy Production. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. p. 58.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E.: **Insight into steam reforming of etanol to produce hydrogen for fuel cells.** Chemical Engineering Journal, 117, p.39-49, 2006.

VIZCAÍNO, A.J., CARRERO, A., CALLES, J.A. **Hydrogen production by etanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts.** International Journal of Hydrogen Energy, 32, p 1450-1461, 2007.