

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM CÉRIA PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A. B. Urbaninho, V.S. Bergamaschi, J. C. Ferreira*,

*Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Centro de Células à Combustível e
Hidrogênio Av. Professor Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo - SP,
CEP 05508-900. Brasil*

jcferrei@ipen.br

RESUMO

Os catalisadores Ni/Ce foram preparados pelo método de co-precipitação visando a sua utilização na reforma a vapor do etanol para produção de uma mistura gasosa rica em hidrogênio. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia dispersiva de raios - X e Área superficial método BET. Este trabalho propõe preparar, caracterizar e testar catalisador de níquel suportado em céria, no sentido de obter um material com maior atividade e seletividade do catalisador utilizando à reação de reforma a vapor do etanol, variando a temperatura da reação, a relação molar água/etanol e o tempo de atividade. Os testes catalíticos foram monitorados por análises químicas do gás de síntese obtido na reforma a vapor do etanol por um Cromatografo a Gás acoplado on-line no reator de reforma.

Palavras chaves: Reforma Catalítica, Etanol, Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Com o aumento das atividades industriais e o crescimento populacional tem-se intensificado a preocupação ambiental, devido ao acúmulo de gases de efeito estufa no ecossistema. Com isso, há necessidade de se encontrar um caminho econômico para maximizar o uso de fontes naturais visando um potencial sustentável para produção de energia.

Assim, a produção de eletricidade, com baixa ou sem emissão de gases poluentes para o meio ambiente se tornou relevante para melhorar o padrão de vida da população mundial, devido aos colapsos da falta de energia elétrica e aos desequilíbrios ambientais constantes no planeta terra ⁽¹⁾. Neste quadro, entre as fontes de energia alternativa, como a eólica e solar, destaca-se a célula a combustível que, por meio de um processo eletroquímico, apresenta-se como um setor de desenvolvimento energético de grande importância para geração de energia elétrica.

O programa de tecnologia das células a combustível tem sido alvo de extensas pesquisas quanto ao desenvolvimento de métodos para geração de energia. Controles analíticos, estudos eletroquímicos, composição de catalisadores, eletrólitos, infraestrutura, reforma de combustíveis renováveis para obtenção de hidrogênio e outros estudos, estão sendo realizados para assegurar o desenvolvimento tecnológico nesta área ⁽²⁾.

O combustível para uso nas células a combustível é o hidrogênio. Entretanto, devem ser definidas as fontes de hidrogênio, pois apesar de sua abundância, praticamente não existe disponível na forma molecular livre. Geralmente utiliza-se o hidrogênio proveniente de uma mistura gasosa que contém, além de hidrogênio, vapor d'água, CO e CO₂ ⁽³⁾. Este gás é chamado de gás de reforma e provém da transformação catalítica heterogênea de um combustível primário que pode ser hidrocarboneto, p.ex. metano, álcool, biomassa, carvão e amônia ^(4, 5, 6).

Considerando o exposto, e partindo de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa do laboratório de hidrogênio do CCCH/IPEN. Este trabalho propõe preparar caracterizar e testar catalisador de níquel suportado em cério, no sentido de obter um material com maior atividade e estabilidade diante da reação de reforma a vapor do etanol ^(7,8).

Os catalisadores utilizados neste plano de trabalho serão preparados utilizando o método de co-precipitação e caracterizados utilizando-se as técnicas de fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica, difração de raios-X, e análise textural por adsorção de nitrogênio, método BET ^(9,10).

O trabalho proposto vem ao encontro dos objetivos do Projeto de Tecnologia das Células a Combustível, cuja missão é ampliar sua atuação, direcionando suas competências em ciência e engenharia para pesquisas de atividades nucleares e não nucleares. Além disso, com o desenvolvimento deste trabalho, o Ipen estaria fornecendo dados importantes, relativamente a dois projetos de extrema importância: O Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a economia do Hidrogênio e do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, visando à viabilidade da criação de um projeto de grande porte em nosso país.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos suportes e catalisadores pelo método Quitosana

Foram utilizados os seguintes reagentes: água destilada; ácido acético; quitosana (Aldrich); nitrato de cério hexa hidratado; nitrato de níquel hexa hidratado e nitrato de alumínio nona hidratado.

Na produção do catalisador, 6 g de quitosana foi diluída em uma solução de ácido acético 3% (v/v). Soluções de nitrato de alumínio, cério e níquel com relação de 1/2, 5 monômeros de quitosana / monômeros metálicos. Foram adicionados à solução de quitosana em constante agitação e gotejadas em uma solução de Hidróxido de amônia 50% (v/v) formando esferas. Este procedimento obteve-se esferas de $\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{80}$

Após sua confecção, as esferas foram colocadas na estufa sobre aquecimento a 80 °C para secagem e em seguida à mufla com temperatura de 600 °C. As esferas foram maceradas até obter-se um pó catalisador que foi submetido a análises EDS e difratograma de raios-X.

Catalisadores de Ni/Ce-Al₂O₃ pelo método sól gel

Foram utilizados os seguintes reagentes para a confecção da microesferas de alumina pelo método sol-gel: Nitrato de Alumínio nonohidratado, Ureia, Hexametilenotreta amina e Água destilada.

Dissolveu-se em 20 ml de H₂O Al₂(NO₃)₃ . 9 H₂O e em seguida adicionou-se ureia à temperatura de 60 °C sob agitação, após a dissolução completa colocou-se os 20 ml de H₂O restantes.

Foi adicionada lentamente à solução de alumina a solução de C₆H₁₂N₄, de tal forma evitar a floculação do material. Levado a um banho de óleo aquecido a temperatura de 60 °C foi gotejado lentamente sobre o óleo formando as microesferas.

Após a confecção as microesferas foram colocadas na estufa sobre aquecimento a 80 °C para secagem e em seguida a mufla com temperatura de 600 °C. As microesferas foram lavadas com cloreto de amônia e retomadas ao tratamento térmico a 100 °C e calcinação a 400 °C.

Após a confecção das microesferas iniciou-se o processo de suportação do Níquel e do Cério em colunas de troca iônica. A deposição sobre os suporte de alumina foi utilizada por impregnação de excesso de solução de nitrato de Níquel e Céria 2 g L⁻¹.

Caracterização das esferas de óxidos metálicos

• Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Informações sobre a morfologia dos catalisadores, diâmetro e EDS, foram obtidas pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura, realizado no Centro de Celulas à Combustível e Hidrogênio, utilizando o microscópio Jeol, Modelo JSM-6010LA, com uma tensão de 20 Kv e aumento de 250 vezes.

• Difração de raios-X

Visando a verificação da fase cristalina dos catalisadores foram feitas medidas de difração de raios -x dos catalisadores previamente calcinados.

• Determinação da área superficial específica BET

Determinou-se a área de superfície específica das microesferas pela técnica de adsorção gasosa (BET). Utilizou-se o equipamento da marca ASAP, modelo 2010. Esta técnica consiste na medida das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio e hélio, quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura de trabalho do nitrogênio líquido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Catalisadores de Ni/Ce-Al₂O₃

Na preparação de obtenção das microesferas foram utilizadas diferentes concentrações de alumínio, níquel e cério. Observaram-se os seguintes efeitos: Efeito do pH e o efeito da concentrações das soluções de concentração. As microesferas foram quantificadas pelo método EDS no microscopio eletrônico de varredura (MEV) e os resultados sobre a composição em porcentagem de massa dos elementos Ni e Ce no catalisador são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da análise de EDX das Microesferas

Elemento	Amostra 1 (ms%)	Amostra 2 (ms%)	Amostra 3 (ms%)
Ni	87.55	55.07	9,377
Ce	12.45	44.93	90,623
Total	100.00	100.00	100.00

As amostras 1 e 2 são dos catalisadores preparados pelo método sol gel. Percebe-se que na amostra 2 o processo de absorção do níquel e do cério na microesfera de alumina se mostrou mais efetivo. Na amostra 3, seguindo a proporção de Al₁₀Ni₁₀Ce₈₀, pelo método da adsorção com quitosana mostrou-se que o método de impregnação direta aos íons metálicos são promissores.

Na Figura 1 demonstram-se imagem realizada no MEV das microesferas já suportadas com níquel e cério.

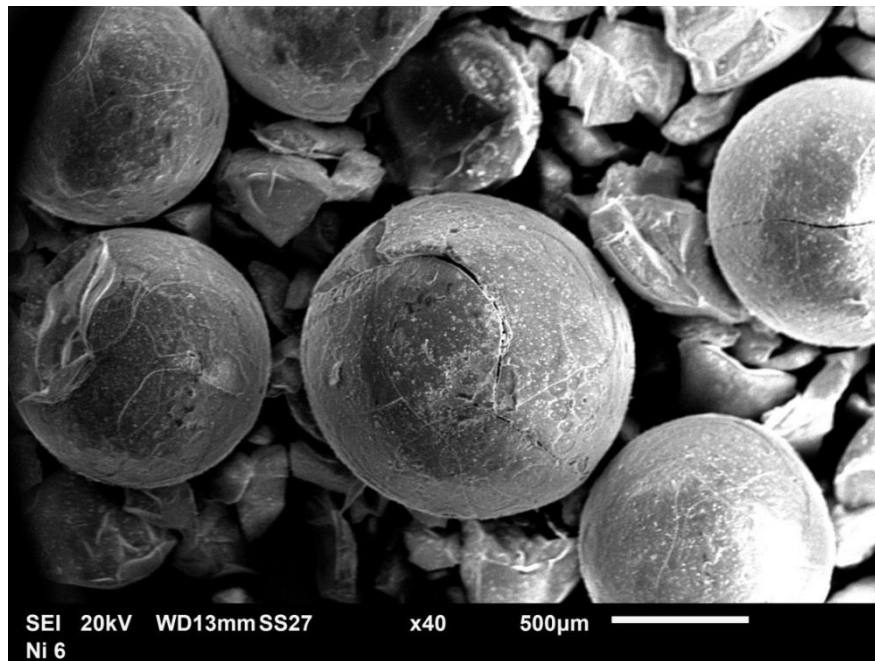


Figura 1 – Imagem do MEV do catalisador Ni50%/Ce50%-Al₂O₃

Observa-se que as microesferas ficaram quebradiças e algumas não apresentaram forma uniforme. Segundo BERGAMACHI V.S. 2005, vários parâmetros podem causar este efeito, tais como temperatura e tempo de calcinação, a concentração da solução de lavagem, a quantidade de HTMA adicionado, o pH da solução introduzida na coluna e o tratamento térmico do catalisador.

As formas cristalinas formadas na preparação dos catalisadores foram identificadas por difração de raios – X. Na Figura 2 apresenta-se o difratograma para o catalisador Ni₉₀%/Ce₁₀% – Al₂O₃ e o Ni₁₀%/Ce₉₀%

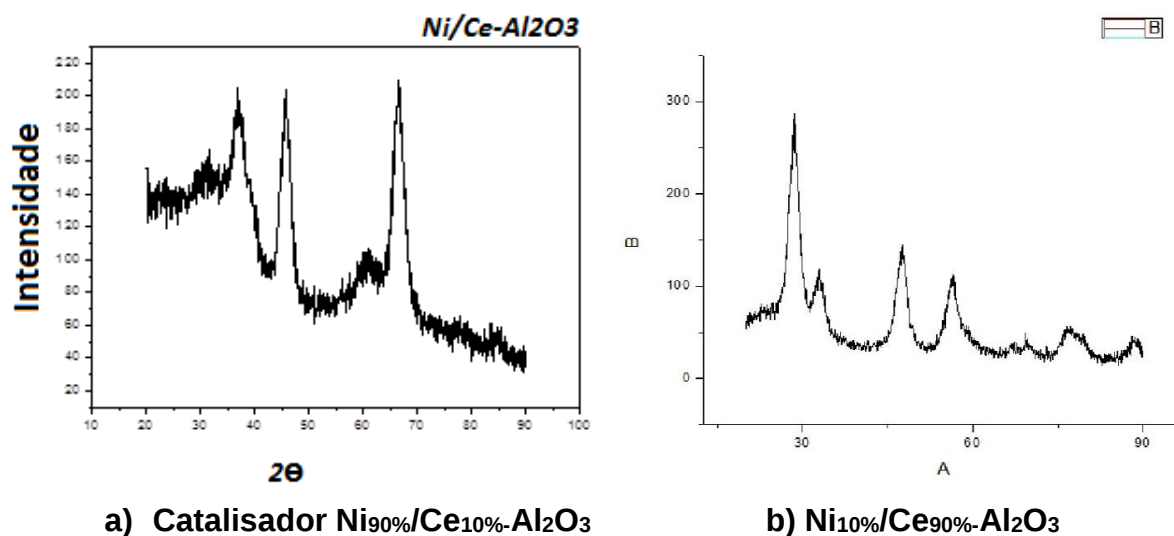


Figura 2 – Difratograma de raios – X dos Catalisadores

Pode-se observar que o catalisador Ni_{90%}/Ce_{10%}-Al₂O₃ apresentou-se amorfo, impossibilitando a identificação da fase cristalina, talvez devido à temperatura de calcinação das microesferas. Enquanto a amostra do catalisador Ni_{10%}/Ce_{90%}-Al₂O₃ foram identificados as formas de óxidos presentes de Al₂O₃, NiO e Ce₂O₃, Apesar destes metais terem sido depositados simultaneamente, a partir de uma solução contendo elementos misturados, aparentemente, durante a calcinação em atmosfera oxidante, há uma segregação dos metais sobre a superfície das zeólitas formando seus respectivos óxidos individuais nas formas mais estáveis.

Resultados da caracterização da área específica – BET

Os resultados mostram que os catalisadores possuem um valor da área superficial da zeólita sintetizada neste trabalho, está muito próximo ao relatado na literatura, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de área específica dos diferentes catalisadores

Catalisador	Área Superficial BET (m ² .g ⁻¹)
Ni _{10%} Ce _{90%} - Al ₂ O ₃	19,02
Ni _{90%} / Ce _{10%} - Al ₂ O ₃	24,76
Ni _{50%} / Ce _{50%} - Al ₂ O ₃	29,34

CONCLUSÃO

Por meio deste método, pode-se comprovar a eficácia do processo de geleificação e absorção do Ni/Ce em colunas cromatograficas para obter os catalisadores Ni_{90%}/Ce_{10%} – Al₂O₃ e Ni_{50%}/Ce_{50%} – Al₂O₃. Os resultados do EDS mostraram que os métodos de síntese utilizados produziram catalisadores com teores metálicos proximos aos teores nominais.

Os elementos níquel e o cério que adicionados inicialmente pelo método de adsorção na solução de quitosana permaneceram presentes no catalisador. Os resultados obtidos foram comparados aos valores calculados inicialmente e a partir disso notou-se que os valores eram proximos, indicando que este método, quanto o da impregnação por sol gel podem assim, serem testados ser testado para a reforma do etanol a vapor para a produção de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- [1] ALEXIADIS A. Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism. *Ecological modeling*, v. 203, p. 243–256, 2007.
- [2] BERGAMASHI V. S. ***Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.*** 2005. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [3] BESTETI, M. D.; SANTOS, D. G. F; CARVALHO, S.C.; ASSIS, J. A. ***Avaliação Termodinâmica da Produção de Hidrogênio a Partir da Reforma a vapor do Metano.*** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp/SP, 2005.
- [4] DERMIBAS A. ***Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues.*** Progress in Energy and Combustion Science, v.31, p. 171–192, 2005.
- [5] GOLDEMBERG, J. ***Energia, Meio ambiente e desenvolvimento.*** São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1998
- [6] GONZALES, R. D.; LOPES, T.; GOMES, R. Sol-Get Preparation of supported metal catalyst, ***Cat. Today***. V.35 ,p.293-317, 1997
- [7] HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA; MISHIMA. S; Catal. Let., 48, 223, 1997.
- [8] HUMBERTO, V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; RUSIENE, M.; PROBST, L. F. D. ***Reforma a vapor do etanol sobre catalizadores esféricos mesoporosos de Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio.*** Laboratório de Catálise Heterogênea – Universidade Federal de Santa Catarina, 88040- 900, Florianópolis – SC.
- [9] LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied catalysis B; Environmental*. 43, 345-354, 2003.

- [10] PIMENTEL, D.; PIMENTEL, M. ***Global environmental resources versus world population growth***. Ecological economics, v. 59, p.195 – 198, 2006.
- [11] Programa Tecnológico das células à Combustível do IPEN – USP/SP, Disponível em: <http://www.ipen.br/sitio/?idc=418>. Acesso em 21/03/2014
- [12] RODELLA, C. B. ***Preparação e caracterização de catalizadores de V₂O₅ suportados em TiO₂***. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos
- [13] RUDYE, K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; JOSÉ, M. ***Efeito do teor metálico em catalizadores Co/Al₂O₃ aplicada áreação de Reforma a vapor de etanol***. Quim. Nova vol.28, nº4. São Paulo July/ Ag, 2005.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON CERIUM FOR OBTAINING HYDROGEN FROM STEAM REFORMING OF ETHANOL

ABSTRACT

The Ni/Ce catalysts for were prepared by co- precipitation method with a view to their use in steam reforming of ethanol to produce a hydrogen-rich gas mixture. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy; x-ray dispersive Spectroscopy and surface area BET method. This paper proposes to prepare, characterize and test nickel catalyst supported on cerium in order to obtain a material with higher activity and selectivity of the catalyst using the steam reforming reaction of ethanol, by varying the reaction temperature, molar ratio water/ethanol and uptime. The catalytic tests were monitored by chemical analysis of syngas from steam reforming of ethanol using an analysis online by gas Chromatograph in the reactor.

Key words: catalytic reforming, ethanol, hydrogen