



Sabrina Guimarães Sanches

**Síntese e caracterização de catalisadores baseados em Cu
usados na reforma a vapor do metanol.**

Dissertação de mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Isabel Pais da Silva
Co-orientador: Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Rio de Janeiro, abril de 2009



Sabrina Guimarães Sanches

Síntese e caracterização de catalisadores baseados em Cu usados na reforma a vapor do metanol.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora
Departamento de Química da PUC-Rio

Dr. Jhonny Oswaldo Huertas Flores

Co-orientador
Departamento de Química da PUC-Rio

Profa. Lidia Chaloub Dieguez

Departamento de Engenharia Química COPPE/UFRJ

Prof. Alexandre Moura Stumbo

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da UENF Darcy Ribeiro

José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de abril de 2009

Todos os direitos reservados. É proibido a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Sabrina Guimarães Sanches

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio em 1996. Durante a graduação foi aluna de iniciação científica, desenvolvendo pesquisa na área de microbiologia, resultando na elaboração de trabalho para apresentação em congresso.

Ficha Catalográfica

Sanches, Sabrina Guimarães

Síntese e caracterização de catalisadores baseados em Cu usados na reforma a vapor do metanol / Sabrina Guimarães Sanches ; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva ; co-orientador: Jhonny Oswaldo Huertas Flores. – 2009.

109 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Catalisadores de Cu-Zn. 3. Coprecipitação. 4. Precipitação sequencial. 5. Precipitação homogênea. 6. Catalisador de CuZnZr. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Huertas Flores, Jhonny Oswaldo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus Pais, Sidney e Dulcileia, e meu irmão Anderson, pelo apoio e
compreensão.

Agradecimentos

À minha orientadora Maria Isabel pela confiança e disponibilidade para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Jhonny pela paciência e ajuda quando solicitado.

À CAPES, ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos para o desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico Henrique e ao funcionário Noberto pela ajuda, sempre que necessária.

Ao professor Roberto Avillez, do departamento de metalurgia, que contribuiu com a análise das amostras pelo método de refinamento de Rietveld.

À todos os professores, técnicos e funcionários do departamento de química pelos ensinamentos e ajuda.

Às minhas amigas, primas, afilhadas (o) e familiares pela compreensão durante minha ausência em vários momentos de suas vidas.

Enfim, à Deus, que me faz existir e acreditar que cada dia é uma conquista.

Resumo

Sanches, Sabrina Guimarães; Da Silva, Maria Isabel. **Síntese e caracterização dos catalisadores baseados em Cu usados na reforma a vapor do metanol.** Rio de Janeiro, 2009. 109p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Desde os anos 70, com a crise do petróleo, a busca por fontes de energia alternativa vem sendo desenvolvida. Além disso, existe também a preocupação ambiental em obter energia “limpa”. O hidrogênio, que pode ser produzido pela reforma a vapor do metanol, é uma importante fonte alternativa de energia limpa que pode ser empregada nas células a combustível. Neste trabalho foram preparados catalisadores baseados em Cu e Zn por diferentes métodos: coprecipitação, precipitação sequencial e precipitação homogênea com algumas variações, como a ordem de adição dos reagentes e o tempo de envelhecimento. Zircônio e ítrio foram usados em diferentes teores como promotores desses catalisadores para a reforma a vapor do metanol. As amostras recém-preparadas e/ou calcinadas foram caracterizadas pelas técnicas de: espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES), espectroscopia de absorção atômica (EAA), área específica pelo método BET, difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), dessorção termoprogramada de H₂ (DTP-H₂), oxidação por N₂O e espectroscopia de infravermelho (IV). O método de preparação não influenciou na formação da fase precursora, que foi a auricalcita para a maioria dos catalisadores recém-preparados e nos catalisadores calcinados foram encontradas as fases CuO e ZnO. Os catalisadores recém-preparados contendo ítrio e preparados por coprecipitação não formaram fases precursoras cristalinas e tiveram as menores áreas específicas (BET). O zircônio modificou a estrutura cristalina dos catalisadores, aumentando a área específica total e a área metálica de Cu, quando estes foram preparados por precipitação homogênea. Duas etapas de decomposição foram encontradas na ATG maioria dos catalisadores e foram atribuídas à desidroxilação e decarbonatação das fases precursoras. Perfis com três ou quatro picos de

dessorção foram encontrados na DTP-H₂ e foram atribuídos a diferentes tipos de sítios de cobre metálico. As técnicas DTP-H₂ e oxidação por N₂O não apresentaram áreas de cobre semelhantes, indicando que o uso dessas técnicas só é válido para avaliar tendências de variação. A morfologia das partículas foi influenciada pelo método de preparação e pelo promotor. O catalisador preparado por coprecipitação apresentou partículas com morfologia mais regular e ainda foram encontradas partículas com formato tipo agulha, remanescentes do precursor que não foi calcinado. O infravermelho apresentou bandas dos íons formiatos e metoxi adsorvidas sobre cobre oxidado, que seriam as espécies intermediárias na reforma a vapor do metanol, confirmando também a influência da água na oxidação das espécies de cobre metálico. Estas espécies oxidadas seriam responsáveis pela formação do hidrogênio.

Palavras-chave

Catalisador de Cu-Zn; coprecipitação; precipitação sequencial; precipitação homogênea; catalisador de CuZnZr.

Abstract

Sanches, Sabrina Guimarães; Da Silva, Maria Isabel (Advisor). **Synthesis and characterization of Cu-based catalysts used in the steam reforming of methanol.** Rio de Janeiro, 2009. 109p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Since years 70 with the petroleum crisis the search for alternative energy has been developed. Moreover, obtaining clean energy is also an environmental goal. The hydrogen production by steam reforming of methanol is an important clean energy alternative source that can be used in fuel cells. In this work catalysts based in Cu were prepared by different methods: coprecipitation, sequential precipitation and homogeneous precipitation. Some variations in these methods also were tested as the reagents addition order and aging time. Zirconium and yttrium were used as promoters in different amounts. The catalysts were characterized by a variety of techniques, including Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), N₂ adsorption surface area analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Transmission Electron Microscopy (TEM), Temperature Programmed Desorption of H₂ (H₂-TPD), N₂O oxidation and infrared spectroscopy of methanol adsorption. The preparation methods did not influence the precursor phase formation. The aurichalcite was the main phase found in the catalysts as prepared. In the case of calcined catalysts were found the CuO and ZnO phases. Yttrium based catalysts prepared by co-precipitation method showed no crystalline precursor phases and smaller surface areas. Zirconium modified the catalyst crystalline structure increasing surface area and the metallic copper area when prepared by homogeneous precipitation. Two decomposition steps were found in the majority of catalysts and were attributed to dehydroxylation and decarbonation of precursor phases. H₂-TPD profiles showed three or four desorption peaks that were attributed to Cu metallic sites of different sizes at the samples surface. The metal area values obtained by H₂-TPD and N₂O

oxidation techniques were not coincident. This fact indicated that this kind of determination is only to observe tendencies. The preparation methods and promoter type influenced the catalysts morphologies. Catalyst prepared by coprecipitation method showed regular particles. When others methods were used particles with needle forms were found. They were originated by the remained precursor after the sample calcination. Infrared results showed bands attributed to formates and methoxy ions adsorbed on oxide copper. These ions would be the intermediate species in the steam reforming of methanol confirming the water influence in the Cu metallic species oxidation. These oxidized species seem to be the responsible by the hydrogen formation.

Keywords

Cu-Zn catalyst; coprecipitation; sequential precipitation; homogeneous precipitation; CuZnZr catalyst.

Sumário

1 . INTRODUÇÃO	16
1.1. Porque usar hidrogênio e células a combustível	18
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. O hidrogênio	20
2.2. Produção, distribuição e armazenamento de hidrogênio	20
2.3. Células a combustível (PEMFC)	22
2.4. Produção do hidrogênio a partir do metanol	24
2.5. Termodinâmica envolvida na reforma a vapor do metanol	26
2.6. Mecanismo de reação para a reforma a vapor do metanol	30
2.7. Catalisadores empregados na reforma a vapor do metanol	35
2.8. Influência do método de preparação	36
2.9. Influência dos promotores	40
3 .PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.1. Preparação dos catalisadores	47
3.1.1. Método de coprecipitação	47
3.1.2. Precipitação homogênea ou método da ureia	49
3.1.3. Método de precipitação sequencial	50
3.2. Caracterização dos catalisadores	52
3.2.1. Composição química	52
3.2.2. Análise textural	53
3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
3.2.4. Difração de raios-X (DRX)	54
3.2.5. Dessorção termoprogramada de H ₂ (DTP-H ₂)	54
3.2.6. Oxidação por N ₂ O	55
3.2.7. Análise termogravimétrica (ATG)	55
3.2.8. Infravermelho (IV)	55

4 . RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1. Composição química	57
4.2. DRX	58
4.3. Análise textural	68
4.4. Análise termogravimétrica (ATG)	74
4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	79
4.6. Dessorção termoprogramada de H ₂	89
4.7. Oxidação por N ₂ O	92
4.8. Espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de metanol e água	96
5 . CONCLUSÕES	100
6 . BIBLIOGRAFIA	102
Apêndice I – Quantificação da área de Cu metálica usando a técnica de DTP-H ₂	105
Apêndice II – Quantificação da área de Cu metálica após a 2 ^a redução pela técnica de oxidação por N ₂ O	108
Apêndice III – Exemplo do refinamento de Rietveld para a amostra CP-CZY-1-B	109

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema global de uma célula a combustível (HTTP3)	23
Figura 2 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.(HTTP3)	23
Figura 3 – Conversão do MeOH no equilíbrio em função da razão $H_2O/MeOH$ e da temperatura,(Faungnawakij em 2006).	27
Figura 4 – Concentração de hidrogênio e do CO no equilíbrio em função da razão $H_2O/MeOH$ e da temperatura (Faungnawakij em 2006).	28
Figura 5 – Conversão do MeOH no equilíbrio em função da pressão e temperatura (Faungnawakij em 2006).	29
Figura 6 – Rendimento no equilíbrio de H_2 a partir da RVM em função da pressão e temperatura (Faungnawakij em 2006).	29
Figura 7 – Concentração no equilíbrio de CO em base seca a partir da RVM em função da pressão e temperatura (Faungnawakij em 2006).	30
Figura 8 – esquema proposto para o mecanismo de RVM para catalisadores baseados em Cu.	33
Figura 9 – Conversão de metanol, rendimento em H_2 , rendimento em CO_2 e rendimento em CO em função do tempo de reação sobre os catalisadores para RVM.($T_{reação} = 230^{\circ}C$; $WHSV = 5,8 h^{-1}$; $H_2O/MeOH = 1,43 mol (2 mL/min)$; gás de arraste He: 80 mL/min; massa catalisador:0,030g.	39
Figura 10 – (a,b) Temperatura requerida para conversões de 10, 50 e 90% de metanol ; (c,d) níveis de CO produzido para conversões de 10, 50 e 90% de metanol, em função de todos os catalisadores para (a) e (c) RVM ($H_2O/CH_3OH = 1,3 M$) e (b) e (d) RVC.($H_2O/CH_3OH = 1,3 M$; $O_2/CH_3OH = 0,2 M$).	42
Figura 11 - Influência da temperatura sobre a taxa de produção de H_2 na RVM sobre catalisadores de Cu. ($CH_3OH = 16,6 cm^3 min^{-1}$; $H_2O = 22,0 cm^3 min^{-1}$; $N_2 = 38,6 cm^3 min^{-1}$; $p = 101kPa$, $H_2O/CH_3OH = 1,3/1$)	43
Figura 12 – Influência da temperatura sobre a taxa de produção de H_2 na RVM sobre catalisadores contendo 1-4 mol% de (a) La e (b) Y. ($CH_3OH = 16,6 cm^3 min^{-1}$; $H_2O = 22,0 cm^3 min^{-1}$; $N_2 = 38,6 cm^3 min^{-1}$; $p = 101kPa$, $H_2O/CH_3OH = 1,3/1$)	44
Figura 13 - Esquema representativo do mecanismo de estabilização.	46

Figura 14 – Fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação por duas formas: (a) e (b).	49
Figura 15 – fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de precipitação homogênea.	50
Figura 16 – Fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de precipitação sequencial por duas formas (a) e (b).	51
Figura 17 – Difratoграмas dos catalisadores recém-preparadas por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea. A, auricalcita; M, malaquita; H, hidrozincita; R, Rosacita; (▼) não identificado.	59
Figura 18- Difratoграмма ampliado dos catalisadores recém-preparados por precipitação homogênea para faixa angular 2θ diferentes.	60
Figura 19 – Difratoграмas dos catalisadores ternários recém-preparados contendo os promotores (a) Zr e (b) Y. A, auricalcita; M, malaquita; H, hidrozincita e R, Rosacita.	62
Figura 20 – Difratoграмas dos catalisadores calcinados preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.	63
Figura 21 – Difratoграмas dos catalisadores ternários calcinados contendo os promotores (a) Zr e (b) Y.	64
Figura 22 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial.	70
Figura 23 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores preparados por precipitação homogênea e diferentes tempos de envelhecimento.	71
Figura 24 - Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores baseados em Cu, Zn e Zr, preparados por coprecipitação e precipitação homogênea.	72
Figura 25 - Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores baseados em Cu, Zn e Y, preparados por coprecipitação.	73
Figura 26 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn preparados por coprecipitação e precipitação sequencial.	75
Figura 27 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn preparados por precipitação homogênea com diferentes tempos de envelhecimento.	76
Figura 28 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn/Zr.	77

Figura 29 – Termogramas dos catalisadores, sem calcinar, baseados em Cu/Zn/Y.	78
Figura 30 – Micrografias da amostra binária CP-CZ-a.	80
Figura 31 – Micrografias da amostra binária CP-CZ-a.	81
Figura 32 – Micrografias da amostra binária PS-CZ-a.	82
Figura 33 – Micrografias da amostra binária PS-CZ-a.	83
Figura 34 – Micrografias da amostra binária PH-CZ-3.	84
Figura 35 – Micrografias ampliadas da figura 34A.	85
Figura 36 – Micrografias da amostra ternária PH-CZZ-3.	86
Figura 37 – Micrografias da amostra ternária PH-CZZ-3.	87
Figura 38 – Micrografias para amostra recém-preparada PH-CZ-24.	88
Figura 39 – Perfis da termodessorção programada de hidrogênio para os catalisadores baseados em Cu/Zn preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.	90
Figura 40 – Perfis da termodessorção programada de hidrogênio para os catalisadores ternários (a) Cu/Zn/Zr e (b) Cu/Zn/Y.	91
Figura 41 – Variação da área integrada do pico de redução do Cu^{+1} versus (a) temperatura e (b) tempo de oxidação.	93
Figura 42 – Perfis da oxidação por N_2O para os catalisadores binários preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.	93
Figura 43 – Perfis de oxidação por N_2O para catalisadores ternários baseados em (a) Zr e (b) Y.	94
Figura 44 – Espectros na região do infravermelho da adsorção de metanol e água (a 250 °C) sobre os catalisadores reduzidos e evacuados a T_{amb} , preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) e precipitação homogênea.	98
Figura 45 – Espectros na região do infravermelho da adsorção de metanol e água (a 250 °C) sobre os catalisadores baseados em (a) Zr e (b) Y reduzidos e evacuados a T_{amb} .	99

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição, propriedades e atividade catalítica das amostras	40
Tabela 2 - Desempenho dos catalisadores CuZn(Zr)Al na RVM	41
Tabela 3 - Composição catalítica e suas propriedades físico-químicas.	41
Tabela 4 – Características físicas e desempenho dos catalisadores para RVM a 300 °C.	46
Tabela 5 – Resumo da nomenclatura dos catalisadores.	52
Tabela 6 – Análise química dos catalisadores calcinados em percentagem mássica	57
Tabela 7 – Composição das fases oxidadas determinadas pelo método de Rietveld.	65
Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld.	66
Tabela 9 – Tamanhos de cristalitos obtidos pelo método de Rietveld	67
Tabela 10 – Resultados da área BET e volume total de poros	69
Tabela 11 – Área de Cu superficial metálica obtida pelas técnicas de DTP-H ₂ e Oxidação por N ₂ O	96