

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CeO₂ PARA A PRODUÇÃO DE ACETALDEÍDO A PARTIR DO ETANOL

Lorena Cadan (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Isabela Dancini-Pontes, Marcos de Souza (Coorientador), Lúcio Cardozo Filho (Orientador), e-mail: lcfilho@uem.br.
Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Área: 30600006 - Engenharia Química; Subárea: 30601002 - Processos Industriais de Engenharia Química.

Palavras-chave: Etanol, acetaldeído, catálise.

Resumo:

O Brasil é um grande produtor mundial de etanol e um dos produtos de reação com este composto é o acetaldeído, o qual, por sua vez, tem grande aplicabilidade na indústria química. A reforma a vapor do etanol é uma maneira de se produzir acetaldeído, mas esse processo necessita de catalisador. Assim, este trabalho visa a caracterização do suporte CeO₂ que pode ser usado na síntese de catalisadores aplicáveis à produção de acetaldeído a partir da reforma a vapor do etanol. Para tanto, foram realizadas caracterizações e teste catalítico, o qual indicou pequena produção de acetaldeído, com seletividade menor que 5%, porém satisfatória reforma de etanol, com alta produção de H₂ e CO₂. As caracterizações também mostraram que o catalisador apresentou sítios básicos em maior quantidade do que os ácidos e que parte do CeO₂ está reduzida durante a reação.

Introdução

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e, por isso, é de se destacar o estudo da alcoolquímica. Um dos importantes produtos de reação com esse álcool, na indústria química, é o acetaldeído. Uma maneira de se obter o acetaldeído é através da reforma a vapor do etanol, a qual engloba a desidrogenação catalítica e/ou a oxidação parcial do composto, utilizando catalisadores de reforma.

Essa reforma consiste em uma reação catalítica realizada entre temperaturas de 450°C e 600°C, visando alta produção de hidrogênio. Assim, faz-se importante o uso de um catalisador, já que este garante a seletividade para formar o produto desejado e aumenta o rendimento reacional (Cordeiro, 2015).

Uma técnica de reforma utilizada para a obtenção de misturas gasosas ricas em hidrogênio é a reação na presença de vapor de água, descrita pela reação 1.1 (Cordeiro, 2015). Na reforma do etanol, o hidrogênio deve ser um dos principais produtos formados (Greluk, Rotko, Słowik e Turczyniak-Surdacka, 2018).

- Reforma a vapor



Nessa técnica de reforma, outras reações acontecem comumente. Uma delas é a desidrogenação do etanol, a qual tem produção de acetaldeído, e outra é a decomposição deste composto, conforme mostram as reações 1.2 e 1.3 (Dancini-Pontes, 2017).

- Desidrogenação do etanol



- Decomposição do acetaldeído



Os objetivos desse trabalho foram preparar e caracterizar um suporte de óxido de cério visando sua utilização na produção de acetaldeído a partir da reforma a vapor do etanol.

Materiais e métodos

Caracterização do suporte

Aplicaram-se as técnicas a seguir para a caracterização do suporte: Dessorção à Temperatura Programada de NH_3 e CO_2 , Redução à Temperatura Programada (RTP), Espectroscopia de Infravermelho com amostra seca e Análise Textural com Adsorção e Dessorção de N_2 .

Teste catalítico

O teste catalítico foi precedido por um procedimento de ativação *in situ* com uma atmosfera redutora composta por 60% de N_2 e 40% de H_2 em volume, a uma vazão de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e sob programação térmica até 500°C . Utilizou-se vidro de borossilicato (0,38 e 0,85 mm) para completar o volume do reator não preenchido por catalisador e N_2 foi o gás de arraste com razão N_2/C_2H_5OH de 2,5. A razão molar H_2O/C_2H_5OH foi de 10 e a velocidade espacial volumétrica foi de $70 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A massa de CeO_2 (Sigma-Aldrich) empregada foi de 1,5 g, com granulometria entre 0,35 e 0,85 mm. A temperatura do teste foi de 450°C e o reator de aço inox empregado possui 27 cm^3 .

Resultados e Discussão

A quantidade de NH_3 dessorvida do suporte foi de $0,350 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e, de CO_2 , foi de $4,37 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Na Figura 1 estão ilustrados os perfis de dessorção de NH_3 e de CO_2 à temperatura programada para o suporte de CeO_2 . Esta caracterização demonstra que o suporte possui maior caráter básico que ácido, o que pode favorecer a produção de acetaldeído.

Na Tabela 1 estão apresentadas as temperaturas máximas de redução do CeO_2 , a quantidade de H_2 consumido na redução e a porcentagem de redução do suporte

em estudo. Na Figura 2 estão apresentados os perfis de redução para o suporte de CeO_2 .

Na Figura 3, encontram-se os dados de seletividade e conversão das reações realizadas para todos os produtos. Observa-se que a seletividade para o hidrogênio foi alta (próximo de 50%), enquanto os demais produtos tiveram menos de 15% de seletividade. A conversão também foi baixa, de 20%.

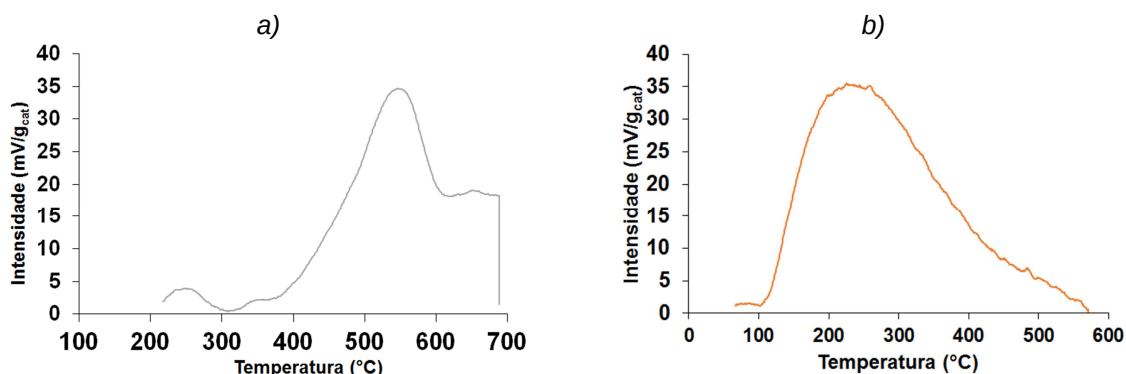


Figura 1 – Perfil de dessorção de a) NH_3 e b) CO_2 à temperatura programada para o suporte CeO_2 .

Tabela 1 – Dados da análise de RTP do suporte

Suporte	Espécie	Temperatura (°C)	Quantidade de H_2 consumido (mol)	Porcentagem reduzida (%)	
CeO_2	CeO_2 (I)	455	$4,20 \times 10^{-5}$	6,6	38,1
	CeO_2 (II)	610	$1,46 \times 10^{-4}$	23,0	
	CeO_2 (III)	660	$5,40 \times 10^{-5}$	8,5	

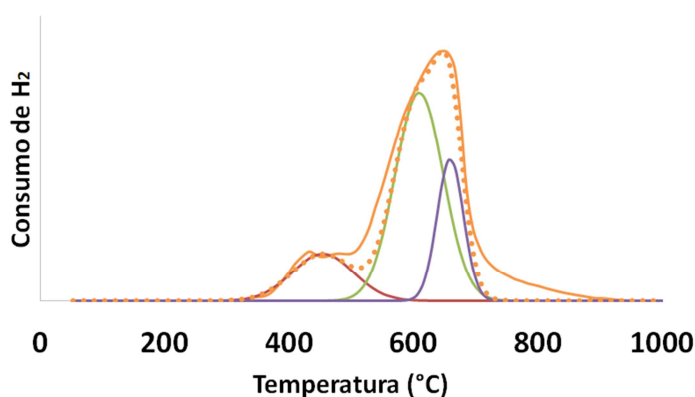


Figura 2 – Perfil de RTP do suporte CeO_2 .

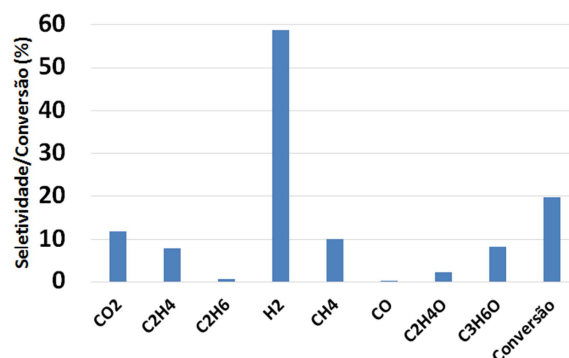


Figura 3 – Seletividade e conversão para reação com Co/CeO₂.

Especificamente, o acetaldeído teve seletividade menor que 5%, um valor pouco satisfatório. Isso pode ser explicado pela sua posterior conversão em outros produtos, através da decomposição dele, por exemplo, conforme indica a reação 1.3, aliada a seletividade em torno de 10% do metano, mostrada na Figura 3 (Dancini-Pontes, 2017).

Os suportes facilitam as reações de reforma a vapor, já que podem promover a migração do grupo OH para o catalisador na presença de água em alta temperatura. A utilização do CeO₂ como suporte pode inibir, de forma significativa, a desidratação do etanol, o que reduz a formação de coque e, portanto, faz do óxido de cério um material adequado como suporte para a reforma a vapor de etanol (Ni, Leung, Leung, 2007).

Conclusões

Através das caracterizações, pode-se observar que o catalisador apresentou sítios básicos e ácidos, e aqueles apareceram em maior quantidade. Também, na temperatura de ativação da reação, o CeO₂ é reduzido. Isso significa que parte dele está reduzida durante a reação. A conversão do suporte é baixa, conforme mostra o teste catalítico. Contudo, as seletividades de hidrogênio e de dióxido de carbono são satisfatórias, visto que a reação desejada, reforma do etanol, tem esses compostos como produtos. A produção de acetaldeído não atingiu as expectativas, já que grande parte dele foi decomposta a metano e hidrogênio.

Agradecimentos

Aos meus pais, por me incentivarem a estudar desde cedo; aos professores Lúcio, Marcos e Isabela, por me orientar, coorientar e auxiliar nesse projeto, respectivamente; à Fundação Araucária pela bolsa de iniciação científica.

Referências

CORDEIRO, G. L. **Estudo de Síntese de catalisadores de níquel suportados em Alumina - Latânia para aplicação na produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol**. 2015. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Pesquisas

Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

DANCINI-PONTES, I. **Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol.** 2017. Tese (Doutorado)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.

GRELUK, M.; ROTKO, M.; SŁOWIK, G.; TURCZYNIAK-SURDACKA, S. Hydrogen production by steam reformism of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. **Journal of the Energy Institute**, 2018.

NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2007.