



Desenvolvimento de catalisadores avançados para reforma a vapor de etanol

Matheus Lucas Lima da Cunha

Thiago de Melo Augusto

Liane Marcia Rossi

Universidade de São Paulo (USP)

mathcunha13@usp.br

Objetivos

Em decorrência dos impactos gerados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis os quais geram gases do efeito estufa, a busca por fontes de energia sustentáveis tornou-se muito importante. O hidrogênio obtido através de fontes renováveis como etanol tem se mostrado uma boa opção por ser um ótimo transportador de energia. Por isso, o projeto tem como objetivo desenvolver catalisadores a base de Ni para produção de H_2 a partir da reforma a vapor de etanol. Foram avaliadas as melhorias utilizando promotores como Ru e Co, visando minimizar reações paralelas para aumentar a seletividade de H_2 e, dessa forma, analisaram-se os catalisadores com melhor desempenho.

Métodos e Procedimentos

Primeiramente, os catalisadores foram sintetizados pelo processo de impregnação úmida, utilizando sais dos metais e o suporte comercial. Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa à pressão atmosférica na unidade catalítica presente no laboratório, em um reator de quartzo, sob atmosfera de água e etanol em fluxo contínuo controlado por uma bomba. Nos testes realizados foram fixados os seguintes

parâmetros: 100 mg de catalisador, 4,8 mL h^{-1} de fluxo de alimentação líquida, GHSV (velocidade espacial horária do gás) = 7172 h^{-1} , 600 °C e razão entre etanol e água (EtOH/ H_2O) igual a 1:9 ou 1:3. As análises dos produtos formados na reação são realizadas utilizando-se um cromatógrafo gasoso valvulado acoplado ao sistema.

Durante o projeto foram executadas diferentes técnicas de caracterização nos materiais, como, por exemplo, TPR (Redução à Temperatura Programada), que permitiu analisar a superfície metálica em relação à variação da temperatura, fornecendo dados sobre a reducibilidade das espécies, TGA (Análise Termogravimétrica) que evidencia a quantidade de carbono depositada no catalisador, espectroscopia Raman para compreender a característica do tipo de carbono formado nos catalisadores após reação e a composição química presente por ICP-OES. Além disso, a morfologia dos materiais foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) antes e após reação.

Resultados

Os catalisadores sintetizados (10Ni/CeO₂, 10Ni/0,25Co/CeO₂ e 10Ni/0,25Ru/CeO₂) foram analisados por ICP-OES e os resultados mostraram que os teores metálicos alcançados

foram semelhantes aos esperados nominalmente. Além disso, o grau de redução das amostras foi avaliado por TPR de H₂ conforme mostrado pela Figura 1.

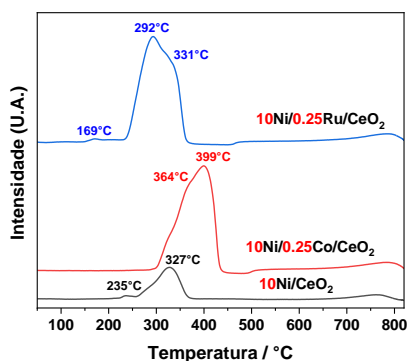


Figura 1: Perfis de TPR para os catalisadores sintetizados

Todos os catalisadores e o suporte comercial puro passaram por testes catalíticos para avaliar o desempenho na reforma a vapor do etanol e os resultados de seletividade e conversão estão dispostos na Figura 2.

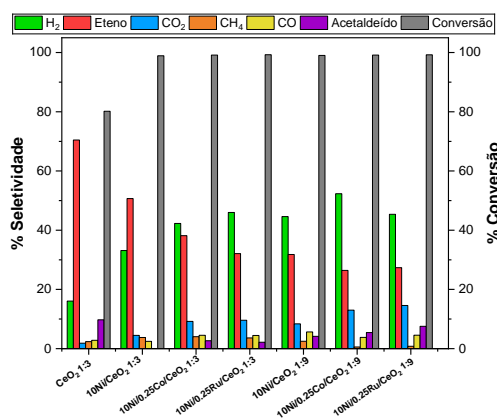


Figura 2: Gráfico de seletividade e conversão em porcentagem dos produtos

Após as reações, as amostras foram caracterizadas por TGA, que evidenciou a diferença de carbono depositado nos materiais durante as reações, destacando uma menor quantidade para os catalisadores promovidos com Co e Ru. A partir dessa técnica também foi possível traçar curvas de DTG as quais mostraram que houve maior oxidação de

carbono em temperaturas superiores a 540 °C, indicando a presença de espécies de carbono filamentosos e/ou grafítico. Com auxílio da espectroscopia Raman e TEM também foi analisado os tipos de carbono com mais profundidade, constatando-se que houve a formação de carbono do tipo amorfo nas amostras também.

Conclusões

É possível concluir que os catalisadores sintetizados são ativos para a reação de reforma a vapor de etanol, com aumento da seletividade para H₂ nos sistemas contendo Co ou Ru juntamente com uma menor presença de carbono depositado na superfície (verificada após análises de TGA). Além disso, há a formação de diferentes espécies de carbono em diferentes proporções durante a reação.

Referências

- [1] Phung, T.K., Pham, T.L.M., Nguyen, A.T., Vu, K.B., Giang, H.N., Nguyen, T., Huynh, T.C. and Pham, H.D. (2020), Effect of Supports and Promoters on the Performance of Ni-Based Catalysts in Ethanol Steam Reforming. *Chem. Eng. Technol.*, 43: 672- 688. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900445>;
- [2] Fagen Wang, Yong Li, Weijie Cai, Ensheng Zhan, Xiaoling Mu, Wenjie Shen, Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts, *Catalysis Today*, Volume 146, Issues 1–2, 2009, Pages 31-36, ISSN 0920-5861, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.027>;
- [3] Meng, Hao & Zhang, Jian & Yang, Yusen. (2023). Recent Status in Catalyst Modification Strategies for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming. *ChemCatChem*. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300733>;
- [4] Bichon, P., Haugom, G., Venvik, H.J. et al. Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. *Top Catal* 49, 38–45 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9061-8>.