

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES QUE FAVOREÇAM ROTA SELETIVA A H_2 E CO_2 DE REFORMA DE ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA



<https://doi.org/10.22533/at.ed.135162517032>

Data de aceite: 24/03/2025

Tiago Ryan Barguena Quinalia

PIC/UEM

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Julia Giacomelli

PIC/UEM

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Pedro Henrique Viana Pichitelli

PIBIC/CNPq/UEM

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Fernanda Ukuma

PIC/UEM

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Matheus Henrique Bornia

PIC/UEM

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Isabela Dancini Pontes

Orientadora

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

Marcos de Souza

Coorientador

Universidade Estadual de Maringá, Centro
de Tecnologia, Maringá, PR

RESUMO: O estudo das fontes de energia sustentáveis é crucial para reduzir o impacto ambiental. O hidrogênio é um combustível renovável promissor devido à sua leveza e capacidade de armazenar muita energia. A produção de hidrogênio pode ser feita por reforma do etanol com vapor d'água, utilizando catalisadores. Essa reação pode seguir diferentes caminhos, dependendo do catalisador, e geralmente passa pela formação de acetaldeído, que depois se decompõe em CO , CH_4 e por reação de água-gás podem chegar a H_2 e CO_2 . O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores que são seletivos para a produção de H_2 e CO_2 , entendendo suas propriedades que influenciam essa seletividade.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisadores; Combustível; Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

A reforma do etanol com vapor d'água é um método amplamente estudado para a produção de hidrogênio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2), que são essenciais em diversas aplicações energéticas e industriais. Este processo envolve uma complexa série de reações químicas que ocorrem simultaneamente e em diferentes velocidades, levando à formação de intermediários e produtos finais. A eficiência e a seletividade do processo dependem significativamente do tipo de catalisador utilizado, já que diferentes catalisadores podem direcionar as reações para caminhos distintos, influenciando a quantidade e a qualidade dos produtos obtidos.

O estudo busca caracterizar catalisadores que sejam seletivos na produção de H_2 e CO_2 , minimizando a formação de subprodutos indesejados, como eteno, etano e acetona (OGO; SEKINE, 2020). Entender os mecanismos de reação e os fatores que afetam a seletividade dos catalisadores é crucial para otimizar o processo e melhorar a eficiência da produção de hidrogênio a partir do etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidos quatro catalisadores com as composições 5%Cu/ 95%SnO₂; 1%Cu/5%Ni-Nb₂O₅-0,1%Na₂O; 13%Ni/γ-Al₂O₃; 10%Ni/CeO₂, chamados de catalisadores 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Os reagentes utilizados foram nitrato de níquel, nitrato de cobre, cloreto de alumínio, ácido nióbico, óxido de cério e cloreto de estanho.

Para o catalisador 1, calcinou-se o Cloreto de Estanho para se obter Óxido de Estanho (SnO₂), a 500 °C por 4h, seguido da adição de água deionizada com Nitrato de Cobre e SnO₂, que foram ao rotaevaporador para secagem. Depois foi colocado na estufa e seco a 100°C por 24h, e calcinado a 500°C. Para o catalisador 2, o ácido nióbico foi calcinado a 500°C por 5h. O nitrato de níquel, nitrato de sódio e nitrato de cobre foram dissolvidos em água deionizada e acrescentados ao Nb₂O₅, e foram ao rotaevaporador, secos em estufa a 100°C por 24h e calcinados a 500 °C.

O catalisador 3 foi preparado de modo que o cloreto de alumínio suspenso em água deionizada fosse neutralizado com solução de NH₄OH até atingir pH 7. Após intervalo de 24h, foi lavado com água deionizada, e filtrado a vácuo. Após um intervalo de 24h em estufa, foi calcinado por 4h a 400°C. Desta forma, o suporte gama alumina foi sintetizado. Por fim, foi realizada a impregnação úmida com nitrato de Ni sobre gama alumina, como nos outros catalisadores.

Para o catalisador 4, o nitrato de níquel foi impregnado em CeO₂ e calcinado a 500°C. Assim, obteve-se o catalisador 4 (10%Ni/CeO₂).

A caracterização foi realizada por Difração de Raios X, da COMCAP. Com radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, 30 mA de corrente e varredura de 10° a 80° (2θ). Para analisar o DRX, foi utilizado os ângulos (2θ) principais, pois estão relacionados com a fase e composição de cada componente dentro dos catalisadores. Os picos foram identificados e comparados com os padrões existentes na literatura.

Para a análise de Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEOL - JEM 1400, os catalisadores foram dispersos em etanol e agitados lentamente para homogeneizar, garantindo uma dispersão homogênea das partículas. Em seguida, 5 μL da suspensão foi depositada sobre a grade e deixada secar, tampados, em temperatura ambiente por 1h antes da análise. A análise das imagens foi feita de forma subjetiva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as imagens de MET. A Figura 1 (A) mostra que as partículas apresentam morfologia bem definida, com bordas delineadas. Elas parecem ser cristais com formas prismáticas. Em relação ao tamanho, elas são relativamente grandes, considerando a escala fornecida de 100 nm. No parâmetro de agregação, pode-se analisar a existência de uma leve agregação, mas as partículas ainda são claramente distinguíveis umas das outras. Na Figura 1(B) verifica-se que as partículas apresentam morfologia mais irregular e menos definida em comparação com (A). Elas apresentam características amorfas ou semi- cristalinas. Sendo menores do que as observadas na Figura 1(A), apresentando agregação considerável, com as partículas formando conglomerados mais densos.

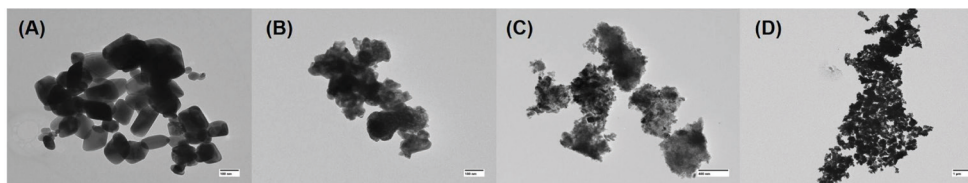


Figura 1 – Imagens de MET dos 4 catalisadores. (A) 5%Cu/SnO₂. (B) 1%Cu/5%Ni-Nb₂O₅-0,1%Na₂O. (C) 13%Ni/ γ -Al₂O₃. (D) 10%Ni/CeO₂.

Na Figura 1(C), as partículas são ainda menores e mais irregulares. Elas parecem ser nanopartículas com morfologia indefinida, o que sugere uma natureza altamente fragmentada. Elas possuem um tamanho menor, com uma escala de 1 μm , indicando que são nanopartículas dispersas. Há uma alta tendência à agregação, formando uma estrutura semi contínua, sugerindo uma forte interação entre as partículas. Por último, a Figura 1(D) apresenta partículas com uma morfologia irregular, mas com uma forma menos definida, sugerindo que têm uma superfície rugosa e complexa. Considerando a escala fornecida de 400 nm, elas parecem ser maiores do que em (C), mas menores do que (B). É possível analisar que existe uma agregação significativa das partículas, formando aglomerados densos. As partículas estão fortemente conectadas, criando uma estrutura compacta e menos dispersa.

Na análise de DRX, observou-se que o composto CuO tem picos próximos de 36°, 39° e 49°. SnO₂ em 26,6°; 36,6°; 37,4°; 51,7°; 54,7°; 57,9°; 64,7°; 65,8° e 71,5°. Para Nb₂O₅: 22,6°, 28,6°, 37°, 43°, 46°, 51°, 55°, 56°, 59°, 64° e 71°. O NiO apresenta picos principais em 2 θ próximos de 37°, 43° e 63°. A γ -alumina encontra-se em 2 θ , 37,68°, 45,84° e 66,84°. Para Na₂O: 25,4°, 42,03° e 54,3°. CeO₂ nos ângulos de 28,5°, 33°, 47°, 56°, 59° e 69°. (GONÇALVES, 2018; LD, 2018; LIMA, 2021; DANCINI PONTES 2017). Em todas as amostras de catalisadores os picos foram semelhantes com os encontrados na literatura.

Nos Catalisadores 1, 2 e 3 pode-se observar que alguns picos coincidem, fazendo com que a intensidade do maior prevaleça, escondendo o com menor intensidade. Entretanto, ambos compostos estão presentes na amostra devido aos demais picos que evidenciam a caracterização de seus cristalinos nos catalisadores.

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos, foi possível concluir que a caracterização dos quatro catalisadores é semelhante ao previsto na literatura quanto aos dados de DRX, comprovando a formação dos cristalinos. Quanto ao MET, foi possível analisar então as características morfológicas dos catalisadores e assim analisar a formação dos cristalitos.

AGRADECIMENTOS

Ao COMCAP, DEQ-UEM e ao LSPQ-UEM.

REFERÊNCIAS

DANCINI-PONTES, Isabela. Influência de parâmetros no mecanismo das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol. 2017. 178 f. **Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá**, 2017, Maringá, PR.

GONÇALVES, C. L. et al. **Síntese e caracterização de catalisadores SnO₂.Nb suportado em argila maranhense**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 23, n. 1, 5 mar. 2018.

LD, SILVA et al. Preparação e caracterização de catalisadores suportados em alumina para síntese da acrilonitrila.

LIMA, Ramoni Renan Silva de. **Produção do biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo da cinza da casca da tangerina 'Ponkan'(Citrus reticulata Blanco)**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 199, n. November 2019, p. 106238, 2020.