

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES EM CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA DE ETANOL

AUTORES:

Sarah Aragão, Raquel M. Cavalcante, Mariana M. V. M. Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES EM CATALISADORES DE NÍQUEL PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA DE ETANOL

Resumo

Por conta de um ambiente que vem sofrendo com alterações constantes e grande influência de tendências do mercado energético, há uma grande procura por substituição dos derivados de petróleo. O atual cenário de mudanças climáticas, derivadas da emissão frenética de CO₂, resulta em avanços primordiais na busca por alternativas, que atendam à preservação do meio ambiente e às questões econômicas. O hidrogênio vem sendo apontado como a solução de toda essa problemática. O foco deste trabalho é a produção de hidrogênio a partir do etanol, que é derivado de biomassa e amplamente disponível no Brasil. Foram desenvolvidos catalisadores a base de níquel suportado em alumina, contendo promotores de ZrO₂ e Y₂O₃, para a reforma de etanol, avaliando o efeito do suporte sobre a atividade catalítica e rendimento em hidrogênio em diferentes temperaturas.

Palavras-chave: Hidrogênio Verde, Catalisadores, Reforma, níquel, ZrO₂, Y₂O₃

Abstract

Due to an environment that has been suffering from constant changes and the great influence of trends in the energy market, there is a great demand for replacement of petroleum derivatives. The current scenario of climate change, derived from the frantic emission of CO₂, results in essential advances in the search for alternatives that meet the preservation of the environment and economic issues. Hydrogen has been touted as the solution to this entire problem. The focus of this work is the production of hydrogen from ethanol, which is derived from biomass and widely available in Brazil. Nickel-based catalysts supported on alumina, containing ZrO₂ and Y₂O₃ promoters, were developed for ethanol reforming, evaluating the effect of the support on catalytic activity and hydrogen yield at different temperatures.

Keywords: Green Hydrogen, Catalysts, Reforming, nickel, ZrO₂, Y₂O₃

Introdução

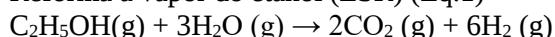
O aumento da demanda energética mundial e a finitude das reservas comerciais de petróleo/gás natural, juntamente com a crescente pressão pelo controle de emissões poluentes responsáveis por mudanças climáticas globais, são fatores que vem incentivando o desenvolvimento de novas fontes de energia e produtos químicos sustentáveis.

O hidrogênio tem sido apontado como uma das maiores fontes de energia do futuro devido a vários fatores. Em primeiro lugar, devido à sua disponibilidade, pois o hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, constituindo 75% da sua massa. Em segundo lugar, está a sua flexibilidade de produção, pois pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos de produção. Além disso, destaca-se o fato de ser não tóxico e não poluente e contribuir de forma decisiva para a descarbonização dos sistemas de energia (SOUZA, 2018).

O hidrogênio tem se tornado prioridade na estratégia de diversos países por ser, sobretudo, um vetor energético, possibilitando o armazenamento de energia e favorecendo o acoplamento do setor de energia aos setores de indústria e transporte. Com a finalidade de se obter o hidrogênio de forma sustentável, deve-se desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis. A utilização de compostos derivados de biomassa para a produção de hidrogênio é altamente vantajosa do ponto de vista ambiental, pois pode-se reduzir ou mesmo suprimir as emissões de CO₂, já que a biomassa consome CO₂ durante o crescimento.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial, com 30,7 milhões de m³ produzidos em 2022 (ANP, 2023). O hidrogênio pode ser produzido a partir do etanol através de reforma a vapor, que ocorre em altas temperaturas e pressão atmosférica, podendo alcançar altas conversões e seletividade a hidrogênio (SEHESTED, 2006). A reação global de reforma de etanol é descrita pela Equação 1.

Reforma a vapor do etanol (ESR) (Eq.1)



Catalisadores suportados de Ni, Pt, Pd, Ru e Rh são os mais utilizados em reações de reforma. Os catalisadores baseados em metais nobres possuem em geral maior atividade e menor sensibilidade à

deposição de coque. No entanto, considerando o alto custo e a limitada disponibilidade dos metais nobres, é mais econômico comercialmente desenvolver catalisadores baseados em metais não nobres, como o níquel.

Catalisadores de níquel são amplamente empregados nas reações de reforma devido à sua alta atividade catalítica em quebrar ligações C-H (SEHESTED, 2006). A alumina é um dos suportes mais utilizados nas reações de reforma devido a sua elevada área específica, que proporciona uma boa dispersão da fase ativa metálica. No entanto, a formação de coque pelas reações de craqueamento e polimerização, o que leva a desativação do catalisador. Uma das formas de reduzir a formação de coque e melhorar o desempenho do catalisador é pela modificação do suporte com promotores, como ZrO_2 e Y_2O_3 .

Entre as vantagens que apresenta o ZrO_2 encontram-se sua alta condutividade iônica, estabilidade térmica, caráter anfotérico – tendo propriedades ácidas e básicas – bem como a sua alta estabilidade térmica e química. Várias investigações independentes sobre zircônia propuseram-na como um suporte apropriado para catalisadores metálicos para a reforma de etanol (ZHONG *et al*, 2009).

Entre as vantagens que apresenta o Y_2O_3 encontram-se o caráter básico, estabilidades térmica e química (LIU e HE, 2011), e a mobilidade do oxigênio no catalisador, melhorando a atividade catalítica pelo aumento da redutibilidade do catalisador (RAMÍREZ-HERNANDEZ *et al*, 2016)

Neste trabalho, catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 e alumina promovida com ZrO_2 e Y_2O_3 foram preparados e testados na reforma a vapor de etanol, visando avaliar o efeito do suporte sobre a atividade e estabilidade catalítica. A adição dos promotores à alumina visa obter maior dispersão do níquel e menor desativação por formação de coque. Os catalisadores foram caracterizados quanto as suas propriedades texturais e estruturais e avaliados na reforma a vapor do etanol em diferentes temperaturas.

Metodologia

2.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados de forma a conter 20% m/m de NiO e 10% m/m de ZrO_2 ou Y_2O_3 , suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, através da metodologia de impregnação úmida, e denominados respectivamente como NiZrAl e NiYAl. Como referência, foi também preparado um catalisador 20% NiO/ Al_2O_3 , denominado NiAl. Foi preparada uma solução de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) juntamente com nitrato de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e adicionada a alumina. O excesso de água foi removido por evaporação em um rotaevaporador a 85 °C, sob vácuo e, então, seco em estufa a 100 °C por 24 h e calcinado a 600 °C por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin⁻¹.

2.2 Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi realizada através das seguintes técnicas:

Fluorescência de raios X (FRX): para determinação da composição química elementar e identificação de possíveis contaminantes. Para isso, utilizou-se um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio.

Fisissorção de N_2 : utilizando os métodos de BET, foi investigado os parâmetros texturais das amostras sintetizadas (área específica, tamanho médio de poros e distribuição de tamanho de poros). As análises foram realizadas em um equipamento TriStar 3000. A redução foi feita *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação. A amostra após a pesagem foi submetida a um tratamento térmico de secagem a 250 °C sob vácuo, por um período de 24 h. Em seguida, a amostra foi novamente pesada e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 em diferentes pressões parciais de N_2 .

Difração de raios X (DRX): permite a identificação das fases cristalinas dos materiais em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15mA). A faixa de análise foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando tempo de 2s por passo. A redução foi feita *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

Redução a temperatura programada (TPR): determinação da natureza das espécies redutíveis presentes nos catalisadores, bem como seu grau de redução. A amostra foi pré-tratada por aquecimento até a temperatura de 150 °C, com uma taxa de 10 °C.min⁻¹ e vazão de argônio de 30 mL.min⁻¹. Em seguida, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e vazão de 30 mL.min⁻¹ de 2%vol H₂/Ar. O perfil de consumo de H₂ foi monitorado através de um detector de condutividade térmica.

2.3. Avaliação catalítica

As reações de reforma a vapor foram conduzidas em reator contínuo, de leito fixo, a pressão atmosférica, com solução 10% de etanol. Antes das reações, os catalisadores foram reduzidos *in situ* até temperatura determinada de acordo com a análise de TPR. A solução foi alimentada à unidade reacional através de uma bomba de HPLC, sendo vaporizada em fluxo de He em um reator de aço aquecido a 230 °C. As tubulações por onde passam os reagentes vaporizados também são mantidas nesta temperatura, para garantir que não ocorra condensação. As reações foram realizadas em temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C, por 2 h. Os vapores gasosos produzidos nas reações de reforma passaram por um condensador, no qual circula água a 4°C, e com isso ocorreu a separação das fases líquida e gasosa da reação, sendo a fase gasosa foi analisada em linha por cromatografia a gás. Os produtos em fase líquida foram analisados por cromatografia líquida (HPLC) a partir de amostras retiradas em intervalos de tempo regulares e armazenadas sob refrigeração.

Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores, determinada por FRX, é apresentada na Tabela 1. Considerando a natureza semiquantitativa da análise de FRX, observa-se que as composições medidas são similares às nominais. Dentre os valores encontrados, os catalisadores NiAl e NiZrAl apresentaram a maior diferença entre os valores nominais e medidos para o teor de NiO.

Tabela 1: Composição química dos catalisadores (%m/m).

Catalisador	NiO (%)		ZrO ₂ (%)		Y ₂ O ₃ (%)		Al ₂ O ₃ (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
Ni/Al ₂ O ₃	20	18,6	0	0	0	0	80	81,3
Ni/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	20	20,2	0	0	10	8,4	70	71,2
Ni/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	20	21,6	10	9,8	0	0	70	68,5

As isotermas de adsorção de nitrogênio apresentaram um comportamento de tipo IV, indicando que os materiais são mesoporosos, ou seja, apresentam tamanhos de poros entre 20 e 500 Å. A Tabela 2 mostra os valores obtidos para a área específica, volume e tamanho médio de poros dos catalisadores. Observa-se que a incorporação de ítria em Al₂O₃ induz uma diminuição da área BET tanto da amostra calcinada quanto da amostra reduzida. Por outro lado, a incorporação de ítria provocou um aumento no diâmetro médio dos poros, assim como descrito por RAMIREZ-HERNANDEZ et al (2016). Em relação a incorporação da zircônia em Al₂O₃ observa-se uma área superficial semelhante, 75 m²/g, e o volume de poro levemente aumentado 0,22 m²/g o que poderia ser justificado pelo tamanho de partícula de zircônia ser menor (SHUIRONG LI *et al.*, 2012).

Tabela 2: Análises texturais dos catalisadores

Catalisador	Área (m ² g _{cat} ⁻¹)		Volume de Poros (cm ³ g _{cat} ⁻¹)		Diâmetro médio de poros (Å)	
	Calcinado	Reduzido	Calcinado	Reduzido	Calcinado	Reduzido
Ni/Al ₂ O ₃	70	72	0,19	0,15	198	152
Ni/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	57	55	0,18	0,15	218	196
Ni/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	75	71	0,21	0,22	158	195

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados e reduzidos. Observa-se os picos referentes à γ - Al_2O_3 em 2θ iguais a $37,7^\circ$, $45,9^\circ$ e $66,8^\circ$ (JCPDS 77-0403) em todos os catalisadores. Picos referentes ao promotor ZrO_2 são observados em 2θ iguais a $30,0^\circ$, $50,7^\circ$ e $60,2^\circ$ (JCPDS 79-1766) enquanto os picos referentes ao promotor Y_2O_3 não são observados nos difratogramas, indicando uma boa dispersão dessa fase na alumina ou que não há formação de fases cristalinas desse óxido (YOO *et al.*, 2015). Nos difratogramas dos catalisadores calcinados, observa-se o aparecimento dos picos de óxido de níquel (NiO) nos ângulos 2θ iguais a $37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,8^\circ$, $75,4^\circ$ e $79,4^\circ$ (JCPDS 47-1049), confirmando a conversão de nitrato de níquel impregnado em óxido de níquel pela calcinação.

Já nos catalisadores reduzidos, observa-se o desaparecimento desses picos o surgimento de picos nos ângulos 2θ igual a $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,3^\circ$ (JCPDS 04-0850), referentes ao níquel metálico, o que sugere uma boa eficiência na redução do óxido de níquel em Ni metálico.

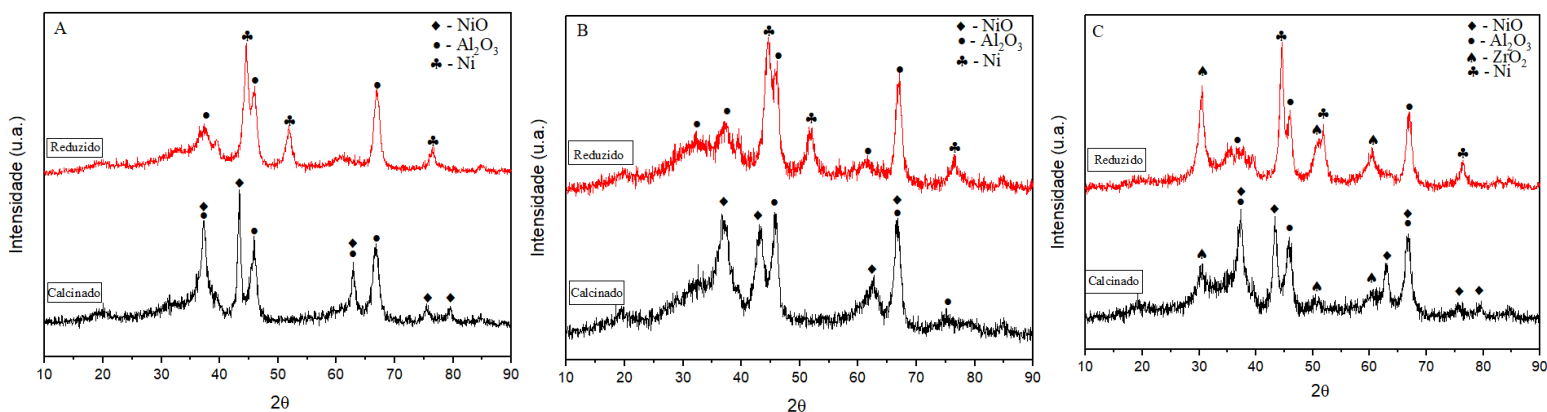


Figura 1: Difratogramas dos catalisadores NiAl (A), NiYAl (B) e NiZrAl (C).

Figura 2 apresenta os perfis de redução dos catalisadores em função da temperatura. Rynkowski *et al.* (1993) realizaram análises de TPR e reportaram a existência de três diferentes espécies de níquel em suportes de alumina: espécies NiO livres ou mássicas, as quais apresentam mediana interação com o suporte e reduzem em temperaturas superiores a 650°C e espécies de NiO incorporadas na estrutura da alumina para formação de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), com temperaturas de redução superiores a 700°C .

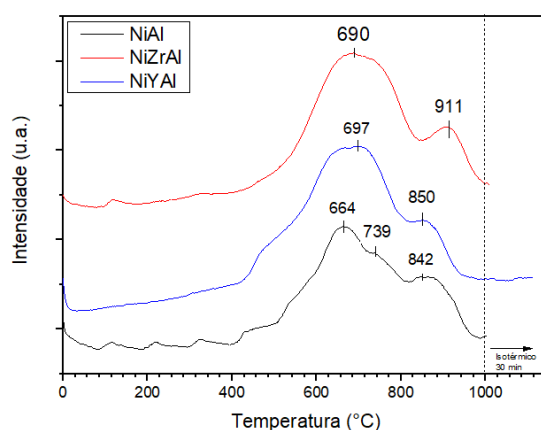


Figura 2: Perfis de TPR dos catalisadores.

Primeiramente, observa-se que o catalisador NiAl apresenta vários picos de redução entre 664°C e 1000°C , centralizado aproximadamente em 664°C , indicando, portanto, a presença de espécies de NiO de interação forte com o suporte e a presença de espécies de aluminato de níquel (RICHARDSON,

1998). O catalisador promovido com ítria apresenta picos deslocados para maiores temperaturas, o que indica uma interação mais forte das partículas de óxido de níquel com o suporte pela adição de Y_2O_3 (RAMÍREZ-HERNÁNDEZ *et al*, 2016). O perfil de redução do NiYAl apresenta dois picos de redução, o primeiro, centrado em 697°C, está relacionado à redução de espécies com forte interação com o suporte e um pico centrado em 850°C associado à redução do aluminato de níquel. O catalisador promovido com zircônia apresenta picos deslocados para maiores temperaturas, o que indica uma interação mais forte das partículas de óxido de níquel com o suporte pela adição de ZrO_2 (SHUIRONG, Li *et al*, 2012). O perfil de redução do NiZrAl apresenta dois picos de redução, o primeiro, centrado em 690°C, está relacionado à redução de espécies com forte interação com o suporte e um pico centrado em 911°C associado à redução do aluminato de níquel. A temperatura escolhida para a redução de ambos foi 800°C.

3.2. Avaliação catalítica

A avaliação foi realizada nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600°C, sendo os dados coletados após 30 min, 1 h, 1,5 h e 2 h de reação, conforme ilustrado na Figura 3.

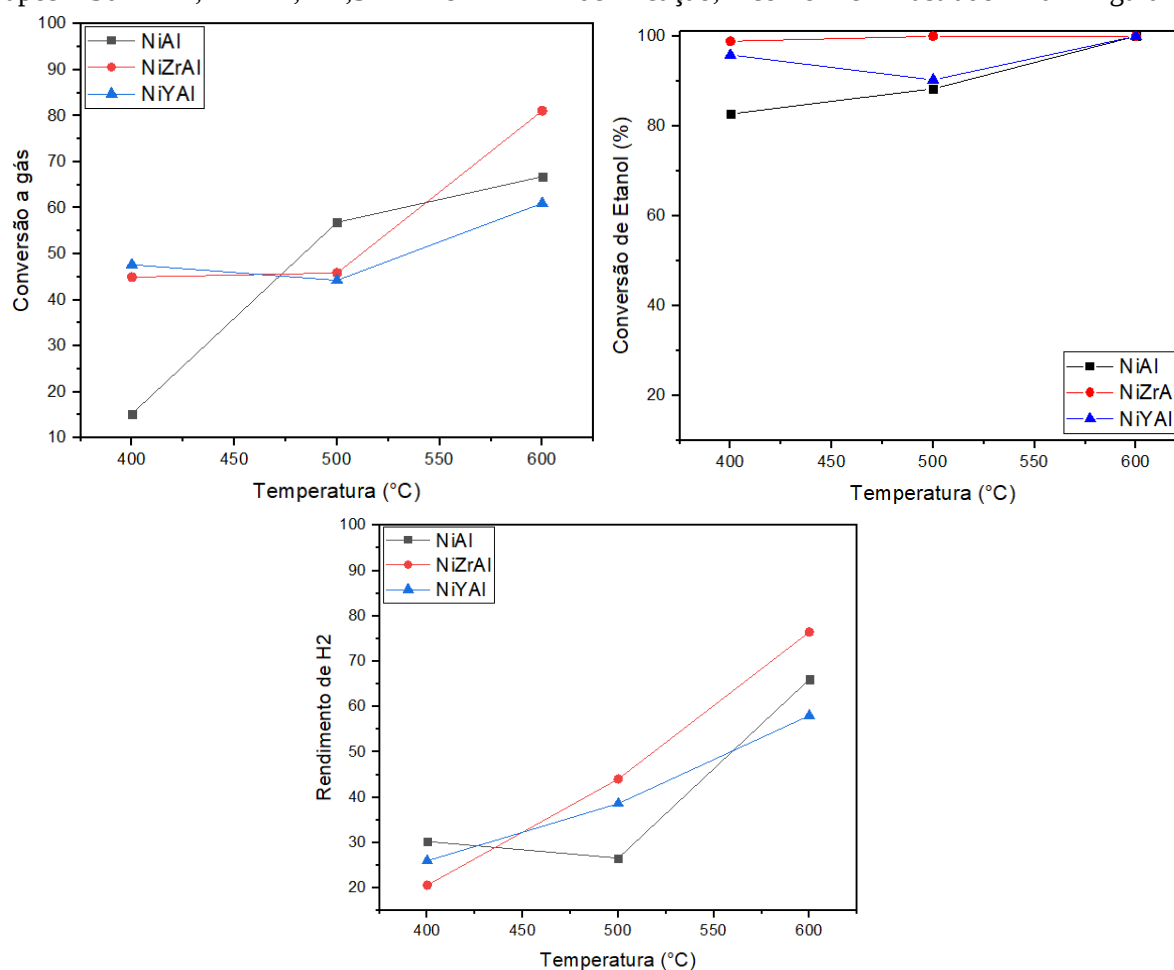


Figura 3: Efeito da temperatura na conversão a gás (A), conversão de etanol (B) e rendimento em hidrogênio (C) para os diferentes catalisadores.

O catalisador NiAl foi o menos ativo a 400°C, com conversão a gás igual a 15,25% a 400°C, porém se destaca em relação aos demais, apresentando maiores valores da conversão a gás nas temperaturas de 500°C (56,85 %) e 600°C (66,8 %), indicando maior atividade para a reação de reforma a vapor. Em relação ao rendimento em H₂, observa-se um aumento em maiores temperaturas, o que já era esperado pois a reação de reforma é endotérmica. O catalisador NiZrAl se destaca positivamente, apresentando rendimentos em hidrogênio superiores, igual a 44,0% a 500°C e 76,45% a 600°C. Em

relação a conversão do etanol, observa-se que todos os catalisadores, exceto o NiAl, apresentaram conversão de 82,7 a 100% em todas as temperaturas analisadas. O catalisador NiAl foi o menos ativo em baixas temperaturas, com conversão de 82,7% a 400°C. O catalisador NiZrAl se destaca em relação aos demais, apresentando maiores valores de conversão nas temperaturas de 500°C (100%) e 600°C (100%).

A seletividade dos produtos contendo carbono para a reforma a vapor de etanol são apresentados na Figura 4.

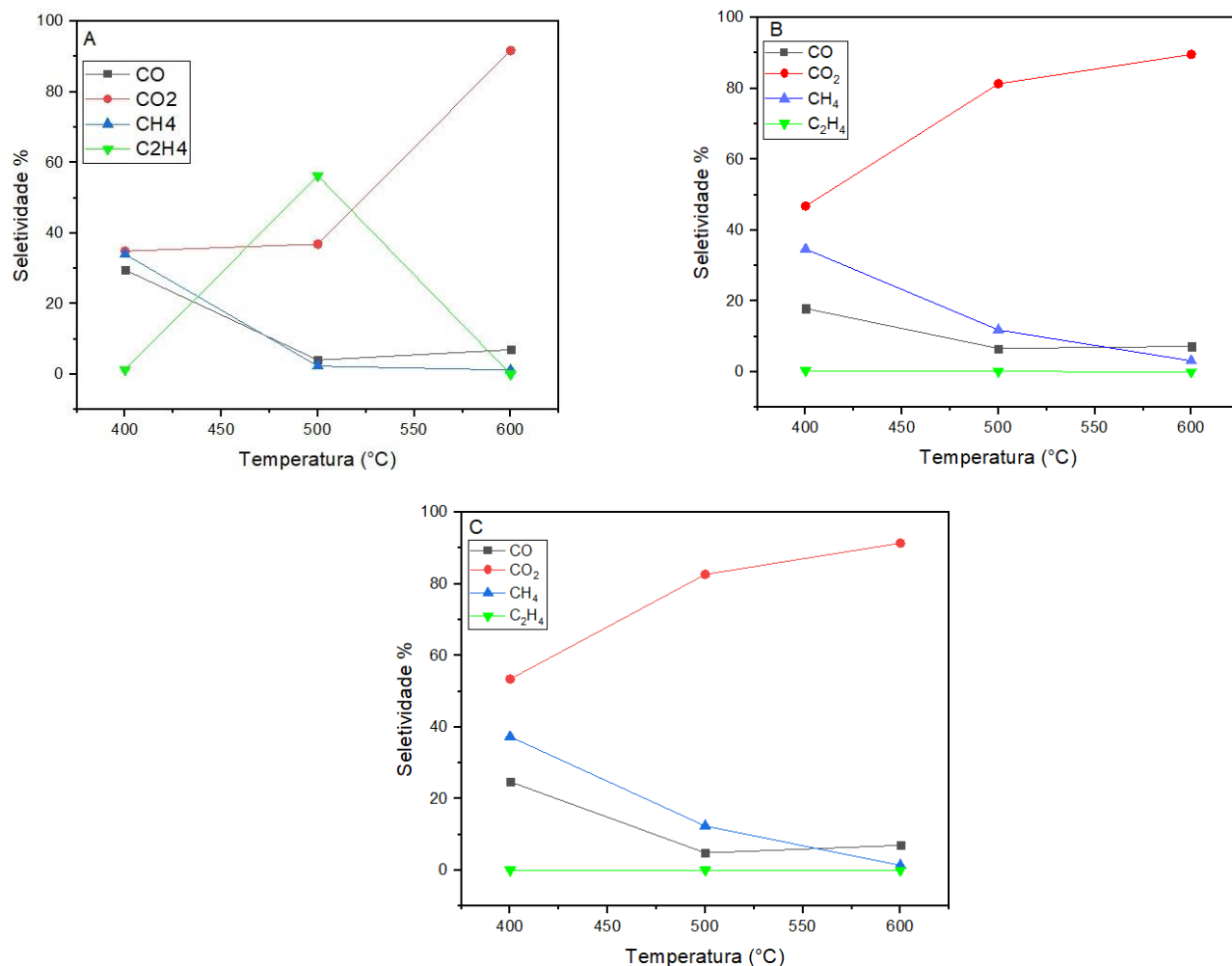


Figura 4: Seletividade dos catalisadores NiAl (A), NiYAl (B) e NiZrAl (C).

Como é observado na Figura 4, os catalisadores NiYAl e NiZrAl tiveram resultados semelhantes de seletividades a produtos gasosos ao longo das temperaturas de reação. A formação de metano está associada à ocorrência de reações de metanação em baixas temperaturas. O catalisador NiAl teve alta na seletividade do C₂H₄ na temperatura de 500°C em comparação com os demais catalisadores testados. A formação de C₂H₄ é devido a reação de desidratação de etanol, que é favorecida nos sítios ácidos da alumina.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, os catalisadores de Ni suportados em alumina e promovidos com ZrO₂ e Y₂O₃ mostraram ser uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol. O catalisador NiZrAl apresentou maior rendimento de H₂ em altas temperaturas. E ambos mostraram uma alta conversão de etanol e ausência de formação de eteno. Como

próxima etapa, serão feitos testes de estabilidade em pelo menos 30h de reação e caracterização do catalisador e análises termogravimétricas (ATG) para avaliação de formação de coque

Agradecimentos

Os autores agradecem a PRH-17/ANP pelo auxílio financeiro e ao Greentec/UFRJ pelas análises de fisissorção de N₂.

Referências Bibliográficas

- ANP. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2021. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022a
- LIU, H.; HE, D. Properties of Ni/Y₂O₃ and its catalytic performance in methane conversion to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 14447-14454, 2011.
- RAMIREZ-HERNANDEZ, G.Y.; VIVEROS-GARCIA, T.; FUENTES-RAMÍREZ, R.; GALINDO-ESQUIVEL, I. R. Promoting behavior of yttrium over nickel supported on alumina-yttria catalysis in the ethanol steam reforming reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.30, p, 1-12, 2016.
- RICHARDSON, James T.; TWIGG, Martyn V.. Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ association of Al³⁺ ions with NiO: *Applied Catalysis A: General*, Volume 167, Issue 1, 1998, Pages 57-64.
- RYNKOWSKI, J.m.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M.. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts: *Applied Catalysis A: General*, Volume 106, Issue 1, Pages 73-82.
- SEHESTED, Jens. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts: *Catalysis Today*, Volume 111, Issues 1–2, Pages 103-110,.
- SHUIRONG, Li; MAOSHUAL, Li; CHENGXI, Zhang; SHENGPING, Wang; XINBIN, Ma; JINLONG, Gong. Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution: *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 3, 2012, Pages 2940-2949.
- SOUZA, M.M.V.M., Hidrogênio e Células a Combustível, Ed. Synergia, 2018.
- YOO, Jaekyeong; BANG, Yongju; SEUNG, Ju Han; SEUNGWON, Park; JI HWAN, Song; IN KYU, Song. Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel–alumina aerogel catalyst: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 410, Pages 74-80.
- ZHONG, Z; ANG, H; CHOONG, C; CHEN, L; HUANG, L; LIN, J. The role of acidic sites and the catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming: *Chem. Phys.*, volume =11, issue =5, 2009, pages =872-880.