

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ISABELE GIORDANI WENZEL

PORTO ALEGRE
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL

Isabele Giordani Wenzel

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

PORTO ALEGRE
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de Ni-Co-Al derivados de HDL* elaborada por Isabele Giordani Wenzel, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr.^a Camila Ottonelli Calgaro - IFSul

Prof. Dr.^a Fernanda Poletto – UFRGS

Prof. Dr.^a Marla Azário Lansarin - UFRGS

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo curso e oportunidade de realização do mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez, pela orientação, paciência e ensinamentos.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e contribuições.

Aos professores, técnicos e funcionários do DEQUI que tornaram isso possível através de ensinamentos e auxílios.

Aos colegas de laboratório, especialmente Dirléia, Yan e Morgana por toda ajuda, contribuição e convívio.

À CAPES pelo apoio financeiro.

As minhas amigas por sempre estarem ao meu lado me animando e incentivando.

À Minerva por ser meu apoio emocional durante o curso de mestrado.

Aos meus pais, Clécio e Lourdes, por sempre acreditarem em minha capacidade, nunca me deixarem desistir e pela oportunidade de ter uma educação de qualidade. Minhas conquistas também são de vocês.

RESUMO

O H₂ é uma alternativa de energia limpa, devido a sua queima não produzir CO₂. O presente trabalho tem como objetivo a produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores derivados de hidrotalcita de Ni e Al, com substituição parcial do Ni por Co. Os catalisadores foram preparados através de coprecipitação em temperatura e pH constantes. Após cristalização, filtração, lavagem e secagem, os precipitados resultantes foram submetidos à calcinação em 600 °C por 6 h sob fluxo de ar sintético. As amostras foram caracterizadas através de área superficial específica (BET), adsorção e dessorção de N₂, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e oxidação à temperatura programada (TPO). A atividade dos catalisadores foi avaliada entre 400 e 600 °C, com uma proporção 1:3 de etanol e água, em um reator de leito fixo com análise por cromatografia gasosa em linha. Os resultados de BET indicaram que o aumento da quantidade de Co promoveu um pequeno aumento da área superficial. Nos ensaios de adsorção e dessorção de N₂ constatou-se que as amostras são formadas majoritariamente por mesoporos. Na análise por DRX verificou-se a presença da estrutura de hidrotalcita nos catalisadores não calcinados, e a presença de NiO e NiAl₂O₄ após calcinação, assim como óxidos mistos de Co. A TPR demonstrou que o aumento da quantidade de Co forma uma fase mais estável devido ao óxido misto de Co e Al ter uma temperatura de redução mais alta. Os resultados de atividade mostraram que em temperaturas superiores a 500°C a seletividade da reação em relação ao H₂ aumenta com o teor de Co. Entretanto, em temperaturas mais altas é favorecida a reação de decomposição do etanol, tendo como produtos além do hidrogênio, o CO e o metano. Nos ensaios de estabilidade a 600 °C a seletividade para H₂ permaneceu acima de 90% e relativamente constante durante um período de 8 h. As análises DRX pós-reação demonstraram que todas as amostras apresentaram depósitos de carbono e fases metálicas. As análises de TPO/DTA indicam a presença de carbono amorfo, grafítico e nanotubos de carbono nas amostras, com a amostra com 11% de Co tendo a menor perda de massa e consequentemente a menor quantidade de depósitos de carbono, sendo considerada a de melhores resultados.

Palavras-chave: Produção de Hidrogênio; Reforma do Etanol; Reforma a Vapor; Hidrotalcita, Catalisadores Ni-Al.

ABSTRACT

H₂ is a clean energy alternative for the future since its burning does not produce CO₂. The present work has as objective the production of H₂ through the ethanol steam reforming over Ni and Al catalysts derived from hydrotalcite, with partial substitution of Ni for Co. The catalysts were prepared through the coprecipitation at constant temperature and pH. After crystallization, filtration, washing and drying, the precipitates obtained were submitted to calcination at 600 °C for 6 h under synthetic air flow. The samples characteristics were evaluated by measurements of specific surface area (BET), N₂ adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and temperature programmed oxidation (TPO). The activity of the catalysts was evaluated between 400 and 600 °C, with a 1:3 ratio of ethanol and water, in a fixed bed reactor with online analysis of products by gas chromatography. The BET results indicate that the increase in the amount of Co promoted a small increase in the surface area. In the tests of adsorption and desorption of N₂ it was found that they are mostly formed by mesopores. The XRD analysis showed the presence of the hydrotalcite structure in the non-calcined catalysts, and the presence of NiO and NiAl₂O₄ after calcination, as well as mixed oxides of Co. TPR demonstrated that increasing the amount of Co produces a more stable phase due to the mixed Co and Al oxide having a higher reduction temperature. The activity results showed that at temperatures above 500°C, the selectivity of the reaction in relation to H₂ increases with the content of Co. However, at higher temperatures the ethanol decomposition is favored, having as products, in addition to hydrogen, CO and methane. In the stability tests at 600 °C the selectivity for H₂ remained above 90% and relatively constant over a period of 8 h. Post-reaction XRD analysis showed that all samples had carbon deposits and metallic phases. TPO/DTA tests showed the presence of amorphous and graphitic carbon as well as carbon nanotubes in the samples, with the sample with 11% Co having the least mass loss and therefore the least amount of carbon deposits, which was considered the sample with the best results.

Keywords: Hydrogen Production; Ethanol Reforming; Steam Reforming; Hydrotalcite; Ni-Al Catalysts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 Demanda energética global: realidade versus previsto.....	14
Figura 3.2 Participação de cada fonte de energia na matriz energética mundial	15
Figura 3.3 Mecanismo da ESR.....	19
Figura 3.4 Mecanismo alternativo para a ESR.	20
Figura 3.5 Resumo gráfico dos catalisadores mais utilizados para a produção de H ₂ a partir da ESR.....	21
Figura 3.6 Estrutura de HDLs.....	23
Figura 4.1 Etapas da preparação dos catalisadores por coprecipitação	27
Figura 4.2 Representação do aparato experimental da coprecipitação contínua.....	28
Figura 4.3 Esquema da unidade de bancada utilizada para os ensaios de atividade	32
Figura 5.1 Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ (a), e a distribuição de diâmetro de poros BJH (b) para as amostras calcinadas.....	34
Figura 5.2 Difractogramas das amostras não-calcinadas (a), e calcinadas (b), “o” representa os picos de hidrotalcita e “x” os de óxidos mistos.	36
Figura 5.3 Perfis de TPR-H ₂ das amostras calcinadas Co ₂₂ (a), Co ₁₁ (b), Co ₆ (c) e NiAl (d).	37
Figura 5.4 Seletividade de produtos em relação à temperatura de reação com os catalisadores calcinados	39
Figura 5.5 Seletividade de produtos em relação ao tempo de reação a 600°C com os catalisadores calcinados	40
Figura 5.6 Difractogramas das amostras de catalisador após reação variando a temperatura (a), e após reação de estabilidade a 600 °C durante 8 h (b), sendo “o” os picos relacionados a depósitos de carbono, “α” os picos relacionados aos óxidos e “x” os relacionados as fases metálicas.....	42
Figura 5.7 Perfis de TPO das amostras após o teste de estabilidade a 600 °C durante 8 h, perda de massa (a) e DTA (b).....	44
Figura 5.8 Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ (a), e a distribuição de diâmetro de poros BJH (b) para as amostras calcinadas.....	46
Figura 5.9 Difractogramas das amostras não-calcinadas (a), e calcinadas (b), “o” representa os picos de hidrotalcita e “x” os de óxidos mistos.	48
Figura 5.10 Perfis de TPR-H ₂ das amostras calcinadas.....	49

Figura 5.11 Seletividade de produtos em relação à temperatura de reação com os catalisadores calcinados.	50
Figura 5.12 Seletividade de produtos em relação ao tempo de reação a 600°C com os catalisadores calcinados.....	52
Figura 5.13 Difractogramas das amostras de catalisador após reação variando a temperatura (a), e após reação de estabilidade a 600 °C durante 8 h (b), sendo “o” os picos relacionados a depósitos de carbono, “α” os picos relacionados aos óxidos e “x” os relacionados as fases metálicas.....	54
Figura 5.14 Perfis de TPO das amostras após o teste de estabilidade a 600 °C durante 8 h, perda de massa (a) e DTA (b).....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Reagentes e gases utilizados.....	26
Tabela 4.2 Composição nominal dos catalisadores de Ni – Co – Al.	27
Tabela 5.1 Resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas.....	35
Tabela 5.2 Tamanho médio de cristalito para as amostras após o teste de estabilidade a 600 °C durante 8 h.	43
Tabela 5.3 Resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET – *Brunauer-Emmett-Teller*
- BJH – *Barrett-Joyner-Halenda*
- BP – *British Petroleum*
- CA – Central Analítica
- Conab – Companhia Nacional de Abastecimento
- CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*
- DEQUI – Departamento de Engenharia Química
- DRX – Difração/Difratograma de Raios X
- DTA – *Differential Thermal Analysis*
- ESR – *Ethanol Steam Reform*
- GC – Cromatógrafo Gasoso
- HDL – Hidróxido Duplo Lamelar
- HT – Hidrotalcita
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- PROCAT – Laboratório de Processos Catalíticos
- TCD – *Thermal Conductivity Detector*
- TPO – *Temperature Programmed Oxidation*
- TPR – *Temperature Programmed Reduction*
- UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- WGS – *Water-Gas Shift*

LISTA DE SÍMBOLOS

A^{n-} – ânion de compensação com carga n-	[adimensional]
D_{DRX} – Diâmetro de cristalitos determinado pela Equação de Scherrer a partir de difração/difratograma de raios X	[Å]
D_{poros} – Diâmetro de poros	[nm]
K – Fator de forma	[adimensional]
M^{II+} – cátion metálico divalente	[adimensional]
M^{III+} – cátion metálico divalente	[adimensional]
S_{BET} – Área superficial específica determinada por método BET	[m ² .g ⁻¹]
S_{Pi} – Seletividade de produto	[%]
V_{poros} – Volume de poros	[cm ³ .g ⁻¹]
x – razão molar entre os cátions: $M^{III+}/(M^{II+} + M^{III+})$	[adimensional]
β – Largura do pico de difração de raios X (DRX) à meia altura	[rad]
ΔH_R^0 – Entalpia de reação padrão	[kJ.mol ⁻¹]
θ – Ângulo de difração	[rad]
λ – Comprimento de onda da radiação	[Å]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	HIDROGÊNIO	14
3.1.1	CENÁRIO ENERGÉTICO MUNDIAL DOS ÚLTIMOS ANOS	14
3.1.2	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	16
3.2	REFORMA A VAPOR DO ETANOL	17
3.2.1	ETANOL	17
3.2.2	REAÇÃO DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL	18
3.3	CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE H₂ A PARTIR DA ESR	21
3.3.1	CATALISADORES PARA A ESR	21
3.3.2	CATALISADORES COPRECIPITADOS DERIVADOS DE HDL	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	REAGENTES	26
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
4.3.1	ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂	29
4.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	30
4.3.3	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	30
4.3.4	OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO/DTA)	31
4.4	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	33
5.1.1	ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂	33
5.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
5.1.3	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	37
5.2	ATIVIDADE CATALÍTICA	38
5.2.1	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	38
5.2.2	TESTE DE ESTABILIDADE	40
5.3	CARACTERIZAÇÃO APÓS REAÇÃO	41
5.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
5.3.2	OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	43
5.4	RESULTADOS DE EXPERIMENTOS ADICIONAIS	45

5.4.1 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N ₂	45
5.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
5.4.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	49
5.4.4 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REAÇÃO	50
5.4.5 TESTE DE ESTABILIDADE	51
5.4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X APÓS A REAÇÃO	53
5.4.7 OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	55
6 CONCLUSÕES	57
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o esgotamento dos combustíveis fósseis, assim como a emissão de gases poluentes na atmosfera e seu efeito nas mudanças climáticas, vem em um crescendo no mundo todo. A matriz energética mundial ainda consiste na maior parte no uso de combustíveis fósseis (como petróleo, carvão e gás natural), que são considerados fontes não renováveis e passíveis de emissões de gases causadores do efeito estufa, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e duas famílias de gases, hidrofluorcarbonetos (HFC) e perfluorcarbonetos (PFC), conforme o Protocolo de Quioto. Por esse motivo, as pesquisas para desenvolver novas fontes de energia, limpas e renováveis, atraem o interesse internacional e da população em geral.

Uma alternativa amplamente discutida é o uso do hidrogênio (H_2) como fonte de energia. Chamado por muitos de “combustível do futuro”, o hidrogênio possui uma combustão sem emissão de gases poluentes, e é uma fonte renovável e inesgotável, sendo o elemento mais abundante no universo. A principal dificuldade está na sua produção, que ocorre tradicionalmente a partir de combustíveis fósseis (ARMOR, 1999). Nesse quesito surge como alternativa a produção de hidrogênio a partir do etanol.

O etanol, no Brasil, é produzido principalmente através de fontes renováveis como a cana-de-açúcar, que por ser uma planta, realiza fotossíntese capturando CO_2 da atmosfera. Assim, se for considerada a reação de reforma a vapor do etanol (ESR) para produção do H_2 , o processo global será neutro em liberação de carbono na atmosfera (LLORCA et. al., 2002; OGO; SEKINE, 2020). Por esse motivo, a ESR serviu como base para este trabalho.

Diversos catalisadores já foram estudados para a produção de H_2 a partir da ESR, dentre os quais os metais nobres como Pt, Rh, Pd, Ru e Ir, mas devido ao custo elevado, têm sido substituídos por catalisadores de metais de transição, como Ni, Co e Cu. O objetivo é buscar o catalisador com maior atividade, seletividade e resistência à desativação ao variar suportes, promotores, métodos de produção e parâmetros de reação (CONTRERAS et. al., 2014).

Um tipo de catalisador que apresenta estabilidade térmica, alta concentração de sítios ativos e elevada área superficial, são os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL). Os HDLs são argilas aniônicas, naturais ou

sintéticas, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, que são as argilas aniônicas naturais, contendo ânions carbonatos intercaladas entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio. Após tratamento térmico em atmosfera oxidante (calcinação), o catalisador HDL torna-se um óxido metálico em camadas (ex-HDL) e uma variedade de compostos podem ser obtidos com partículas metálicas bem dispersas e com basicidade superficial, o que promove a desidrogenação de hidrocarbonetos. Essas características fornecem alta área de superfície e um catalisador altamente ativo (ABDELSSADEK et al., 2015; CAVANI et al., 1991; SIKANDER et al., 2017).

Catalisadores de Ni-Al derivados de HDL foram estudados com ótimos resultados devido a sua alta área superficial, estabilidade térmica e atividade catalítica (CONTRERAS et al., 2014). Porém, um trabalho anterior de DE SOUZA et al., 2012, substituiu parcialmente o Ni por diferentes metais em uma porcentagem molar de 11%, tendo os melhores resultados com o Co, que aumentou a atividade do catalisador para a produção de hidrogênio através da ESR.

No presente trabalho foram avaliados catalisadores contendo Ni, Co e Al, derivados de HDLs, para a produção do H₂ a partir da ESR, variando-se a quantidade de Co utilizada na substituição parcial do Ni, para investigar o efeito de diferentes teores de Co em relação ao Ni.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores de Ni, Co e Al derivados de hidrotalcita. Também se tem como objetivo estudar a preparação desses catalisadores com diferentes proporções de Ni/Co, caracterizá-los com técnicas de DRX, adsorção-dessorção de N_2 , TPR e TPO/DTA. Assim como se procura avaliar seu desempenho quanto à atividade, seletividade e estabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma breve revisão dos aspectos relativos à produção de hidrogênio utilizando catalisadores sólidos.

3.1 HIDROGÊNIO

3.1.1 Cenário energético mundial dos últimos anos

Na sua 70ª edição do *Statistical Review of World Energy*, a British Petroleum estimou que, em 2020, a demanda global de energia caiu 4,5%. O principal motivo foi a pandemia do vírus COVID-19, que provocou quarentenas no mundo todo, diminuindo a demanda por transporte. Essa foi a maior queda desde o final da Segunda Guerra Mundial em 1945. Nessa mesma publicação, foi constatado que três quartos dessa queda ocorreram na demanda por petróleo, enquanto a de energias renováveis continuou a crescer, com a energia solar tendo 20% de crescimento, o seu maior de todos os tempos. Entretanto, pode-se ver na Figura 3.1 que quedas acentuadas já eram previstas, embora tenham sido maiores do que o esperado.

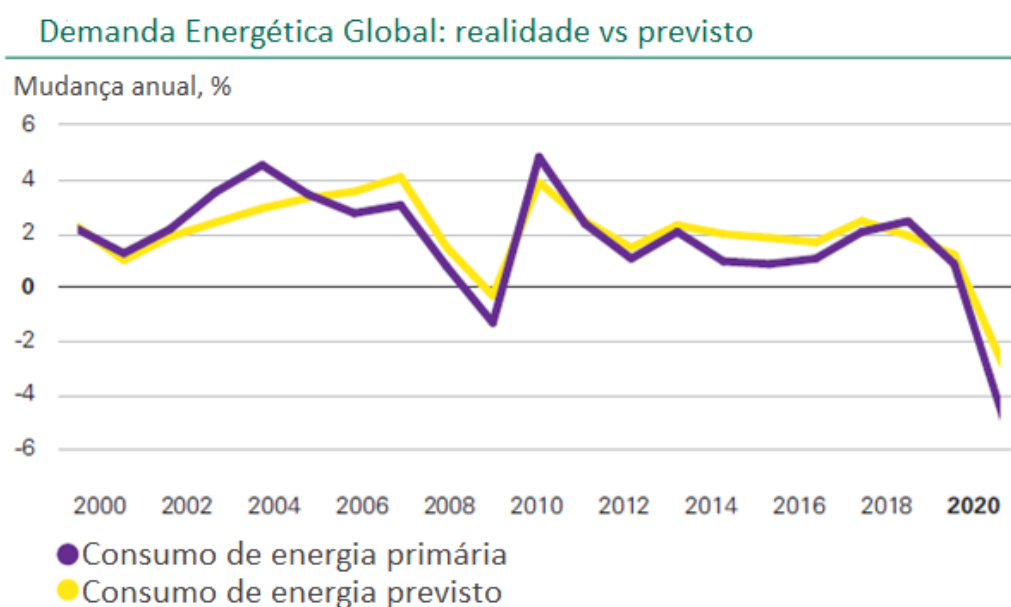


Figura 3.1 Demanda energética global: realidade versus previsto.

Fonte: Adaptado de BP, 2021

Apesar disso, as energias renováveis ainda são apenas 4,3% da matriz energética mundial, conforme Figura 3.2, mas nos últimos anos já se tornaram mais utilizadas que a energia nuclear.

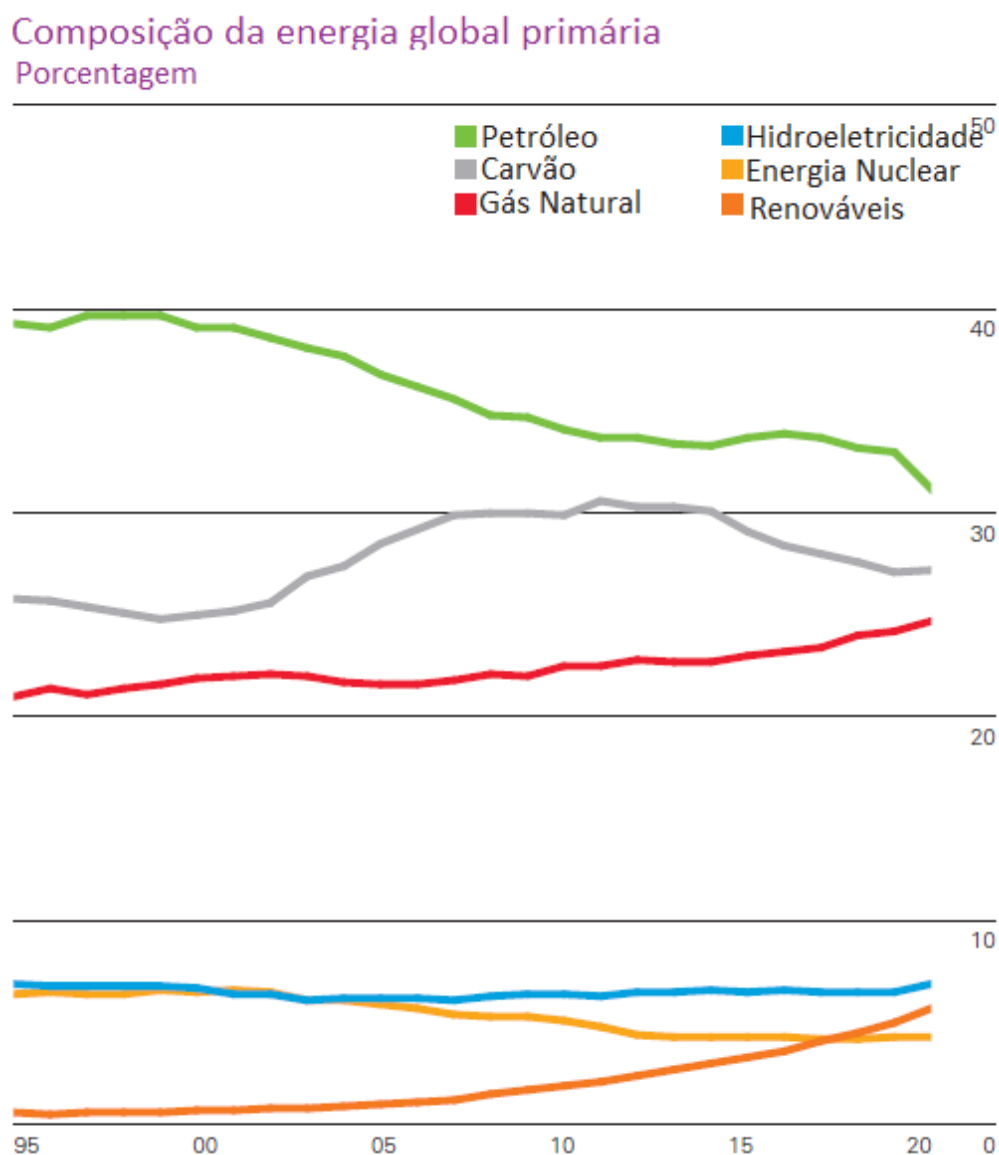


Figura 3.2 Participação de cada fonte de energia na matriz energética mundial

Fonte: Adaptado de BP, 2021

A preocupação com o possível esgotamento das reservas de petróleo também contribui para esse declínio na sua utilização e para o aumento na utilização das energias renováveis. Outra preocupação é a da utilização de energias limpas, sem emissões de gases do efeito estufa para a atmosfera, como os definidos pelo Protocolo de Kyoto: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O),

hexafluoreto de enxofre (SF_6) e duas famílias de gases, hidrofluorcarbono (HFC) e perfluorcarbono (PFC). A liberação desses gases na atmosfera prejudica a camada de ozônio, o que está diretamente relacionado ao efeito estufa que é acentuado, aumentando a média da temperatura terrestre e a ocorrência de eventos climáticos extremos como tornados, tufões, ciclones, enchentes, ondas de frio e calor, queimadas, terremotos, tsunamis e erupções vulcânicas. Esses eventos causam destruição de habitats, prédios e outros tipos de infraestruturas, assim como perda de vidas (MAXIMILLIAN et. al., 2019).

A queima dos combustíveis fósseis é a principal responsável pela liberação desses gases, por esse motivo buscam-se fontes de energia limpas e renováveis. Diversas opções são apresentadas, como o uso de energia hídrica (energia da água dos rios), solar (energia do sol), eólica (energia do vento), biomassa (energia de matéria orgânica), geotérmica (energia do interior da Terra) e oceânica (energia das marés e das ondas).

O uso de hidrogênio para células combustíveis é cada vez mais considerado, já que ele tem capacidade de substituir o gás natural em longo prazo, tem sua queima livre de emissões e é de fácil transporte e distribuição (ARMOR, 1999).

3.1.2 Produção de Hidrogênio

O uso de H_2 como combustível está em pauta devido à chamada “Economia do Hidrogênio”, que são políticas focadas no uso de hidrogênio como vetor energético para um futuro sem combustíveis fósseis (US ENERGY DEPARTMENT, 2021). Sua capacidade energética por unidade de massa é maior que qualquer combustível conhecido, com 121.000 kJ/kg. Embora seja o elemento mais abundante no universo, ele raramente encontra-se de forma isolada, geralmente está ligado em moléculas, principalmente dos compostos orgânicos (ARMOR, 1999)

Entretanto, 99% do hidrogênio produzido hoje é proveniente de fontes não renováveis, como o gás natural e outros hidrocarbonetos, gerando emissões para a atmosfera (IEA, 2019). Dentre os processos mais utilizados industrialmente está a reforma a vapor do metano, oxidação parcial de hidrocarbonetos, reforma autotérmica e pirólise de hidrocarbonetos (BERNDT, 2013).

A produção de H_2 a partir de fontes renováveis de uma maneira econômica, social e ambientalmente viável é extremamente necessária. Entre esses processos

encontram-se as reformas, pirólises e gaseificação de resíduos ou produtos industriais orgânicos (LIMA, 2019). Por esse motivo, a reforma a vapor do etanol (ESR) torna-se uma alternativa atraente.

3.2 REFORMA A VAPOR DO ETANOL

A ESR é uma opção viável para a produção de hidrogênio de maneira limpa e renovável, visto que o etanol derivado da biomassa pode ser facilmente obtido por fontes renováveis com a fermentação de sacarídeos (LLORCA et. al., 2002). O uso de células combustíveis de hidrogênio produzido a partir da reforma a vapor do etanol já foi estudado demonstrando alta eficiência e alta concentração de H₂ (IOANNIDES, 2001).

3.2.1 Etanol

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos (VIDAL, 2020). Entretanto, o Brasil produz etanol a partir da cana-de-açúcar, enquanto os Estados Unidos produzem a partir do milho, considerado menos eficiente já que requer uma maior área de plantio.

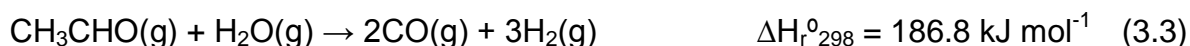
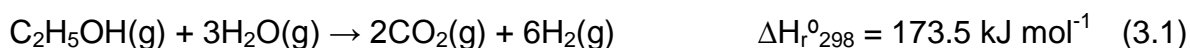
O Brasil já possui história com a produção e uso do etanol a partir da cana de açúcar, que começou seus primeiros experimentos na década de 1920, passando por diversos programas de incentivo ao uso do etanol como combustível. A própria cultura da cana-de-açúcar tem sua origem no período colonial brasileiro.

Para a safra de 2021/22, a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) estima uma produção de 24,8 bilhões de litros de etanol a partir da cana-de-açúcar (CONAB, 2021).

Considerando que a cana-de-açúcar é uma planta que realiza fotossíntese retirando CO₂ da atmosfera como parte de seu processo biológico, utilizar o etanol produzido a partir dela para produzir hidrogênio torna-se uma alternativa desejável, já que ocorre uma “reciclagem” de CO₂ (US ENERGY DEPARTMENT, 2021).

3.2.2 Reação da reforma a vapor do etanol

A reação global da reforma a vapor do etanol é mostrada na reação (3.1). Sua importância na produção de hidrogênio é o rendimento potencialmente alto de H₂ (6 mol de H₂ por mol de etanol alimentado). No entanto, seu mecanismo tem muitas reações secundárias com produtos indesejáveis, como depósitos de coque, que podem desativar o catalisador. A principal rota definida como mecanismo da ESR é descrita por três reações: desidrogenação de etanol (reação (3.2)), reforma a vapor de acetaldeído (reação (3.3)) e reação de deslocamento de gás água (WGS) (reação (3.4)) (OGO; SEKINE, 2020).



Na Figura 3.3 está um esquema ilustrando a ESR e suas reações secundárias.

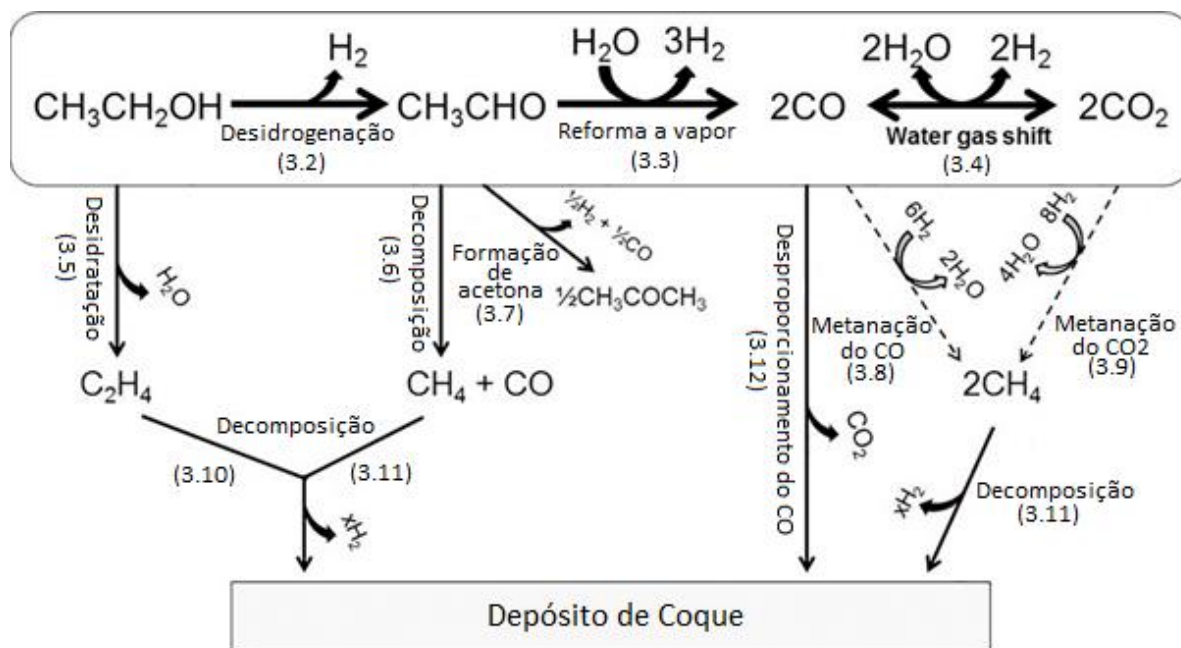
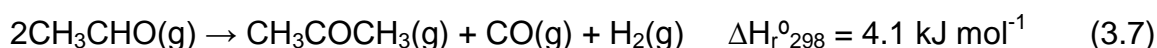


Figura 3.3 Mecanismo da ESR.

Fonte: Adaptado de OGO; SEKINE, 2020

As reações secundárias indesejáveis são a desidratação do etanol (reação (3.5)), a decomposição do acetaldeído (reação (3.6)) e a formação da acetona (reação (3.7)), pois produzem subprodutos que diminuem a seletividade do hidrogênio. Além disso, pode ocorrer metanação de CO e CO₂ (reações (3.8) e (3.9)), consumindo hidrogênio. Também existem as reações secundárias de formação de coque, que promovem a desativação do catalisador, como a decomposição do etileno e do metano (reações (3.10) e (3.11)) e o desproporcionamento do CO (reação de Boudouard (3.12)) (OGO; SEKINE, 2020).





No entanto, vários estudos propuseram outro mecanismo, conforme esquema na Figura 3.4. A decomposição do etanol (reação (3.13)) ocorre primeiro, portanto a reforma à vapor do metano (reação (3.14)) e o WGS (reação (3.4)) sucedem. Porém, o metano é muito estável e dificilmente passará para a reforma à vapor, portanto, é um subproduto com maior seletividade sobre catalisadores à base de Ni em comparação com outros catalisadores (OGO; SEKINE, 2020).

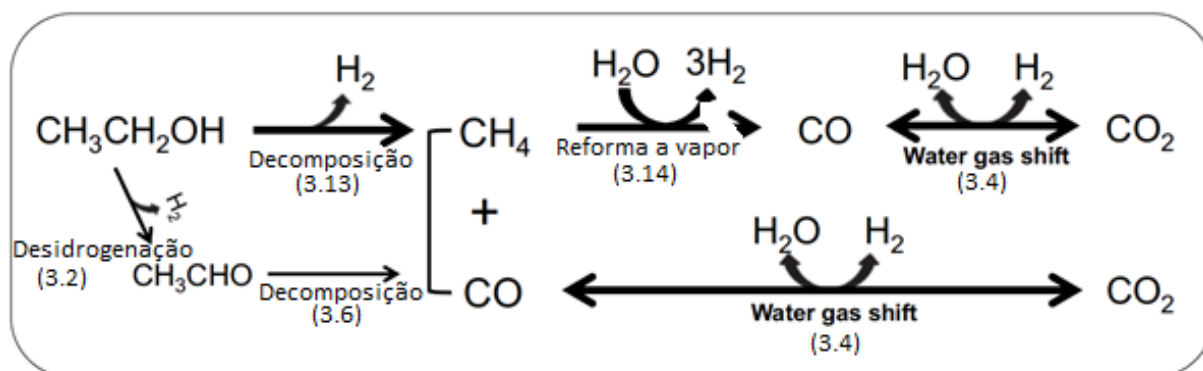
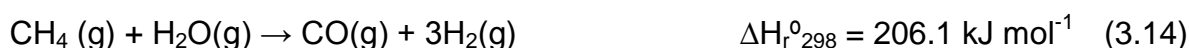


Figura 3.4 Mecanismo alternativo para a ESR.

Fonte: Adaptado de OGO; SEKINE, 2020



Cada reação depende das condições operacionais como temperatura, razão molar água/etanol, tempo de residência, e do tipo de catalisador. Conforme a temperatura aumenta, a formação de CH_4 e CO_2 diminui, enquanto H_2 e CO aumentam. Os outros produtos secundários não são termodinamicamente estáveis

em temperaturas mais altas, portanto, para aumentar a seletividade do hidrogênio e a conversão do etanol, a reação deve ocorrer em temperaturas mais altas (acima de 623K) (OGO; SEKINE, 2020). Os estudos de composição da alimentação mostraram que o aumento da razão molar $H_2O/etanol$ aumenta a conversão do etanol, a seletividade do H_2 e CO_2 e diminui a seletividade do CO , indicando que a ESR e a WGS (reações (3.2)-(3.4)) são favorecidas (MATTOS et. al., 2012; ZANCHET et. al., 2015). Grupos de pesquisa que investigaram o efeito do tempo de residência concluíram que quando ele diminui, a conversão de etanol, a seletividade de H_2 e CO e a formação de subprodutos aumentam (MATTOS et. al., 2012; ZANCHET et. al., 2015). No entanto, o catalisador é o principal agente de mudança na seletividade do hidrogênio.

3.3 CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE H_2 A PARTIR DA ESR

3.3.1 Catalisadores para a ESR

Vários catalisadores têm sido considerados para a ERS ao longo dos anos. A Figura 3.5 ilustra um esquema resumindo os catalisadores mais utilizados.

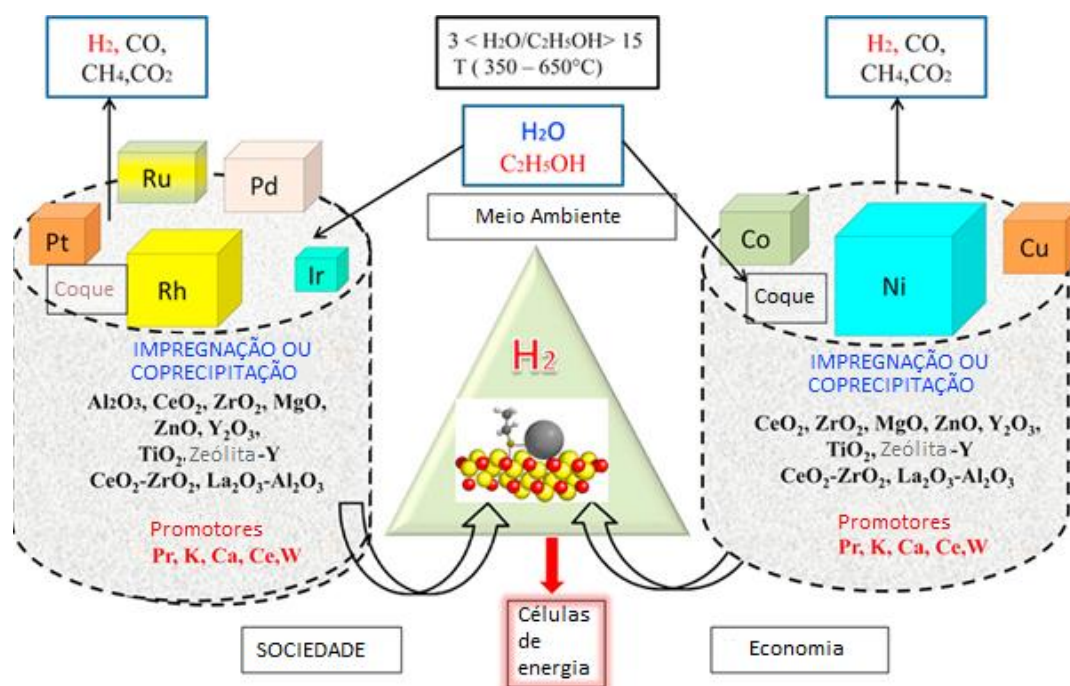


Figura 3.5 Resumo gráfico dos catalisadores mais utilizados para a produção de H_2 a partir da ESR.

Fonte: CONTRERAS et. al., 2014

Neste resumo verifica-se que há uma divisão entre a utilização de catalisadores a base de metais nobres e catalisadores a base de metais não nobres. Dentre os metais nobres estão o Rh, Ir, Pd, Ru e Pt. Dentre eles, os de Rh foram considerados mais ativos e seletivos para a produção de H_2 (CONTRERAS et al., 2014). Os melhores resultados foram para o catalisador Rh suportado em Al_2O_3 que proporcionou uma conversão de 100% do etanol e seletividade de 73,5% para o H_2 a 600 °C (AUPRÊTRE et al.). Os catalisadores de Pt não tem uma maior seletividade para o H_2 do que os de Rh, mas tem uma atividade maior ao explorar as propriedades de adsorção de alguns suportes como o CeO_2 e o ZrO_2 (BREEN et al., 2002). Os catalisadores de Pd, assim como os de Pt, não tem desempenho melhor que os de Rh, mas são mais baratos, principalmente quando impregnados ao suporte Al_2O_3 (GOULA et al., 2004), assim como o catalisador Co_xO_y - Pd/Zeolita-Y obteve uma seletividade de 98% para o H_2 a 600 °C (KWAK et al., 2010). Os catalisadores de Ru têm bom desempenho com uma maior carga metálica, tendo o catalisador 5%Ru/ Al_2O_3 obtido uma seletividade de 80% para o H_2 a 750 °C (LIGURAS et al., 2003). Entretanto, os metais nobres em geral são economicamente inviáveis para seu uso industrial (OGO; SEKINE, 2020), logo se prefere a utilização de catalisadores a base de metais não nobres.

Dentre os principais metais não nobres utilizados como catalisadores da ESR estão o Ni, Co e Cu. Dentre eles, o Ni é o mais utilizado por atingir maiores valores de conversão e seletividade com diversos suportes, promotores ou até mesmo coprecipitados com outros metais. Todavia, catalisadores a base de Ni apresentam diversos problemas como a desativação por depósitos de coque e a formação de metano como subproduto. Para melhorar a seletividade do H_2 , é possível adicionar o Co aos catalisadores a base de Ni, o que suprime a deposição de carbono na superfície do catalisador (ANDONOVA et al., 2011). Os catalisadores de Ni e Co já pesquisados são geralmente preparados por impregnação úmida e utilizam com frequência o Al_2O_3 como suporte, embora o uso de zeólitas como a ZSM – 5 e a SBA – 15 também seja comum, obtendo resultados de alta seletividade para o H_2 em temperaturas maiores que 623 K (CONTRERAS et al., 2014).

3.3.2 Catalisadores coprecipitados derivados de HDL

Dentre os catalisadores estudados para a ESR, têm-se os derivados de HDLs. Os HDLs são as argilas aniônicas sintéticas ou naturais com uma estrutura do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), na qual os ânions hidroxila coordenam octaédricamente os cátions divalentes $\text{M}^{\text{II}+}$. Uma parte desses íons divalentes é substituída sem mudanças estruturais por cátions trivalentes $\text{M}^{\text{III}+}$ gerando carga positiva nas lamelas, que é compensada por ânions que ocupam o espaço entre as lamelas, conforme Figura 3.6 (GOH et al., 2008).

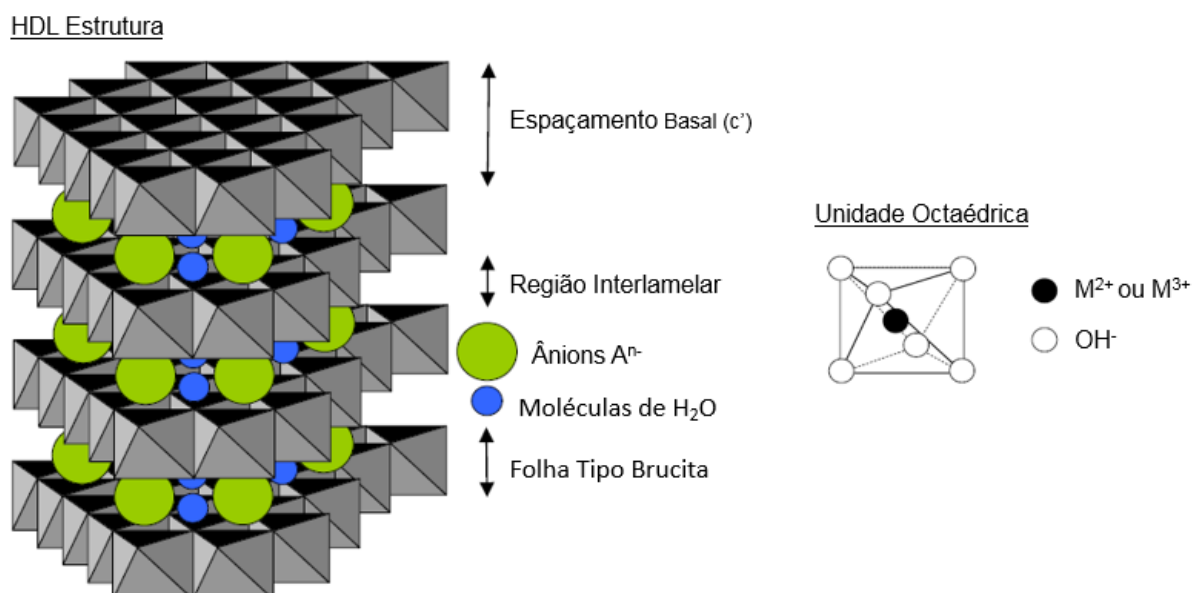


Figura 3.6 Estrutura de HDLs.

Fonte: GOH et. al., 2008

A fórmula geral dos HDLs apresentada na equação (3.15) demonstra que a estrutura depende da razão molar entre os cátions di e trivalentes, que influencia as propriedades do material como a cristalinidade (SIKANDER et. al., 2017).



onde: M^{II+} representa um cátion metálico divalente

M^{III+} representa um cátion metálico trivalente

A^{n-} representa um ânion de compensação com carga n-

x representa a razão molar entre os cátions: $M^{III+}/(M^{II+} + M^{III+})$

O tratamento térmico dos HDLs causa o colapso da estrutura lamelar formando os óxidos mistos. Esses óxidos apresentam pequenos cristalitos, alta área superficial específica, superfície com propriedades básicas e efeito memória possibilitando a regeneração da estrutura original (CAVANI et. al., 1991). Essas características tornam os óxidos derivados de HDL catalisadores com alta atividade e seletividade (LEÓN et. al., 2011). Entretanto, esses catalisadores ainda são pouco estudados para a produção de H_2 pela ESR.

DE SOUZA et. al. (2012) investigaram catalisadores ex-HDL de Ni-Al mais um terceiro metal substituindo o Ni em 11%. Os metais estudados foram Co, Mg, Zn e Mo. O objetivo desse trabalho foi a obtenção de gás de síntese ($H_2 + CO$), por isso utilizou-se uma proporção água/etanol 1:1. A reação foi testada nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C para verificar a influência da temperatura. O catalisador que manteve a maior seletividade de H_2 (acima de 50%) e maior conversão de etanol foi o de Co-Ni-Al.

BOLSHAK et. al. (2013) investigaram catalisadores coprecipitados de Ni-Fe, com a razão molar Ni/Fe variando entre 1 e 0,5. A reação foi realizada na faixa de temperatura 400 – 600 °C. O catalisador com Ni/Fe=1 foi o mais ativo e com maior seletividade de H_2 (~60%). O Fe aumentou a dispersão do Ni e diminuiu a deposição de carbono principalmente em temperaturas mais altas. Entretanto, após 24 h foi observada a desativação parcial pela sinterização do Ni.

VIZCAÍNO et. al. (2012) pesquisaram catalisadores coprecipitados Ni-M-Al e Ni-Mg-N (com M=Mg, Ca, Zn e N=La, Ce, 7wt% Ni) na temperatura de 600 °C por 8h. O catalisador Ni-Ca-Al apresentou a maior seletividade de H_2 (~87%) e manteve uma conversão de etanol completa (~100%).

LI et. al. (2010) estudaram catalisadores ex-HDL Ni-Mg-Al (com razões molares de Mg/Ni=6, 8 e 10) na faixa de temperatura 400-700 °C, obtendo

conversão 100% para o etanol e ~65% de seletividade para o H₂ no catalisador com Mg/Ni= 6.

BEPARI et. al. (2017) estudaram catalisadores coprecipitados Ni-Mg-Al (1:2:1) com Ce adicionado por impregnação úmida, na faixa de temperatura de 500 – 600 °C. O catalisador contendo 10%wt de Ce mostrou ser o mais ativo e estável em maiores períodos, obtendo-se uma conversão de etanol de 97% e rendimento de 4,13 mol de H₂ por mol de etanol reagido.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e metodologias utilizadas para o preparo e caracterização dos catalisadores, assim como a avaliação da atividade catalítica. A preparação e avaliação dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), enquanto a caracterização foi realizada no PROCAT e na Central Analítica (CA), ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1 REAGENTES

Os reagentes empregados para a preparação dos catalisadores e os gases utilizados nos ensaios de atividade catalítica são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes e gases utilizados.

Reagentes/Gases	Pureza (%)	Marca/Fornecedor
Carbonato de sódio P.A.	99,5	Synth
Nitrato de alumínio P.A.	98,0	Vetec
Nitrato de cobalto P.A.	98,0	Vetec
Nitrato de níquel P.A.	97,0	Vetec
Etanol anidro P.A.	99,5	Synth
Ar sintético	99,997	White Martins
Nitrogênio	99,999	White Martins

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados através de coprecipitação dos nitratos de níquel (Ni), cobalto (Co) e alumínio (Al). A quantidade de Al foi mantida constante (33,3 mol%) para todos os catalisadores preparados, variando apenas as quantidades de Co e Ni, conforme o trabalho de Souza, et al., 2012, que testou o catalisador com Ni 55,5%, Co 11,1% e Al 33,3%. Os catalisadores foram nomeados de acordo com a quantidade nominal de Co, com exceção do catalisador sem Co,

que foi denominado de NiAl. Na Tabela 4.2 está presente a composição nominal de cada catalisador.

Tabela 4.2 Composição nominal dos catalisadores de Ni – Co – Al.

Amostras	Composição Nominal (mol %)		
	Ni	Co	Al
NiAl	66,7	-	33,3
Co6	60,7	6,0	33,3
Co11	55,6	11,1	33,3
Co22	44,5	22,2	33,3

A Figura 4.1 apresenta o esquema ilustrando as etapas da preparação dos catalisadores baseado em procedimento desenvolvido anteriormente no PROCAT (PEREZ-LOPEZ et. al., 2006,).

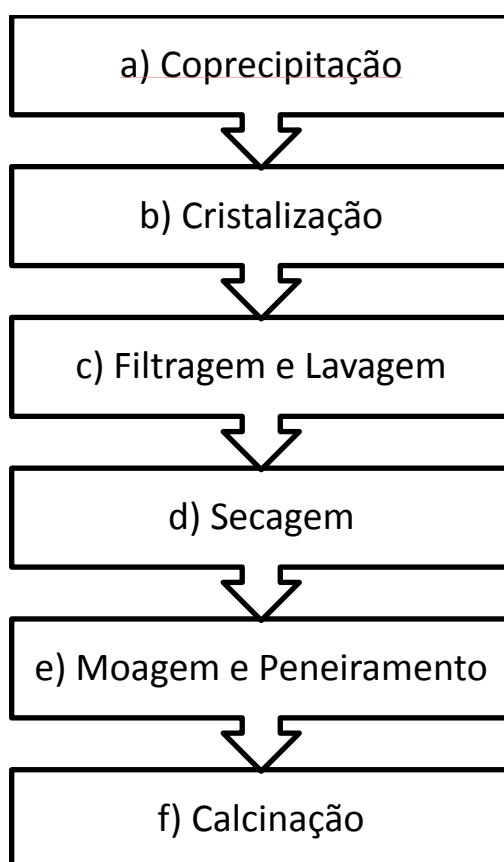


Figura 4.1 Etapas da preparação dos catalisadores por coprecipitação

a) Coprecipitação: A coprecipitação foi realizada em um reator agitado contínuo (CSTR) encamisado, com a temperatura sendo mantida em 50 °C por um banho termostático. Uma solução 1 M contendo os nitratos dos respectivos metais desejados foi adicionada ao reator à vazão constante através de uma bomba dosadora peristáltica. O pH foi medido por um pHmetro digital e mantido constante em $8,0 \pm 0,1$ através do controle de vazão de uma solução básica 2 M de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (agente precipitante) adicionada por uma segunda bomba dosadora peristáltica. Após estabilização do pH, o precipitado foi coletado. Na Figura 4.2 está representado o aparato experimental utilizado para a coprecipitação.

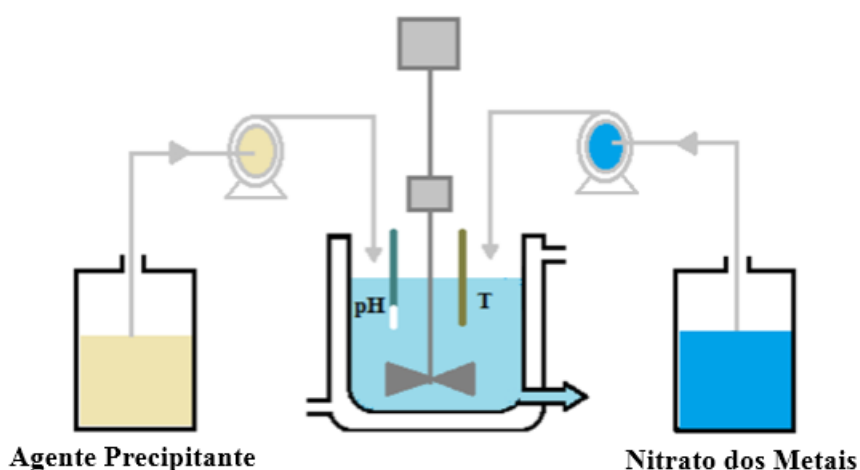


Figura 4.2 Representação do aparato experimental da coprecipitação contínua.

Fonte: ROSSET, 2017

b) Cristalização: A cristalização do precipitado recolhido da coprecipitação ocorreu sob agitação e temperatura constante de 50 °C durante o período de 1 h. O objetivo foi a estabilização do precipitado e a recristalização de pequenas partículas.

c) Filtragem e Lavagem: O precipitado pós-cristalização foi adicionado em um funil de Büchner para ser filtrado em um sistema à vácuo ao mesmo tempo que é lavado por água deionizada para remoção de íons cujo controle é feito através da medida da condutividade da água pós lavagem por um condutivímetro digital. Essa etapa é concluída ao atingir uma condutividade inferior a 50 μS .

- d) Secagem:** A etapa da secagem do material resultante da filtração e lavagem foi realizada em uma estufa a 80 °C durante 12 h.
- e) Moagem e peneiramento:** O produto seco foi moído com almofariz e pistilo, sendo selecionado através de peneiramento com granulometria entre 32 e 42 mesh Tyler. Essa granulometria foi determinada considerando o diâmetro do reator a fim de evitar efeitos difusivos.
- f) Calcinação:** A etapa de calcinação é o tratamento térmico a 600 °C por 6 h sob a atmosfera oxidante de ar sintético em um tubo de quartzo acoplado a um forno elétrico programável. Essa etapa tem o objetivo de converter os precursores metálicos (hidroxicarbonatos) em suas formas óxido correspondentes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As amostras de catalisadores não calcinadas, calcinadas e pós-reação, foram caracterizadas a fim de verificar suas características estruturais e texturais, assim como as diferentes mudanças físicas e químicas ocorridas nos catalisadores em diferentes etapas de preparação e uso. Foram realizadas análises de adsorção-dessorção de N₂, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e oxidação à temperatura programada juntamente com a análise térmica diferencial (TPO/DTA). A análise de DRX foi aplicada a todas as amostras, enquanto a TPO/DTA foi utilizada apenas para os catalisadores pós-reação. As demais análises foram feitas apenas nos catalisadores calcinados.

4.3.1 Adsorção-dessorção de N₂

Para obter os valores de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro e volume de poros, assim como a natureza micro, meso e macroporosa do material, as amostras calcinadas foram submetidas a adsorção-dessorção de N₂, obtendo-se suas isotermas de fisissorção de N₂. O equipamento utilizado foi o Quantachrome NOVA 4200e, que realiza as medidas determinando o volume de gás inerte adsorvido na superfície da amostra. O método utilizado para a determinação da área superficial específica foi o BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e o método para determinação do volume e diâmetro de poros foi o BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) (THOMMES et. al., 2015).

4.3.2 Difração de raios X

Utilizou-se a análise de difração de raios X para obter informações da estrutura e fases cristalinas do material tanto qualitativa quanto quantitativamente. Essa análise se dá através da comparação dos picos detectados com picos conhecidos, além de utilizar a intensidade de sinal dos picos para determinação do diâmetro de cristalitos.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com potência de 30 kV e fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $1,2^\circ/\text{min}$, no intervalo de 5 a 70° .

O diâmetro médio dos cristalitos foi estimado por meio da Equação de Scherrer (4.1).

$$D_{\text{DRX}} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad 4.1)$$

onde: D_{DRX} = diâmetro dos cristalitos (\AA)

K = fator de forma (0,9)

β = largura do pico de maior intensidade a meia altura (rad)

λ = comprimento de onda Cu-k α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

θ = ângulo de difração (rad)

4.3.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada (TPR) é utilizada de forma a avaliar os eventos de redução de óxidos metálicos à fase metálica conforme o aumento da temperatura, na presença de um gás redutor (no caso o H_2) bem como na estabilidade térmica da amostra. Os ensaios foram realizados em um equipamento multipropósito (SAMP3), munido com detector de condutividade térmica (TCD). Foram utilizados 100 mg de amostra, em um reator de quartzo tipo U, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e sob fluxo de $30 \text{ mL}/\text{min}$ contendo 10% (v/v) H_2/N_2 .

4.3.4 Oxidação à Temperatura Programada (TPO/DTA)

Avaliou-se a formação de carbono depositado sobre a superfície do catalisador após a reação, realizando análises de oxidação à temperatura programada (TPO) juntamente com a análise térmica diferencial (DTA) avaliando-se a perda de massa e os efeitos térmicos endotérmicos ou exotérmicos. Os ensaios foram realizados em termobalança (TA Instruments SDT Q600), no qual a amostra foi aquecida sob vazão de ar sintético de 100 mL/min, a uma taxa de 10 °C/min com a faixa de temperatura sendo entre a ambiente e 800 °C.

4.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram avaliados pela sua atividade catalítica na reação da reforma a vapor do etanol. Os ensaios foram realizados em uma unidade de bancada com reator tubular de quartzo de leito fixo operando em modo contínuo. Foram utilizados 100 mg de catalisador sobre um leito de lã de quartzo. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico com controlador de temperatura. Um termopar foi posicionado na altura do leito reacional para verificação e controle da temperatura mais preciso. A alimentação de N₂ ao reator foi realizada por meio de controladores de fluxo mássico, com vazão de 100 mL/min. A mistura reacional de etanol e água na proporção molar estequiométrica de 1:3 foi injetada no reator através de uma bomba dosadora de líquidos do tipo seringa. Os produtos passaram por um condensador e o não condensado foi encaminhado para análise em um cromatógrafo gasoso Star 3600 Cx (Varian) conectado em linha ao sistema, equipado com coluna Porapak-Q e detector de condutividade térmica (TCD), tendo N₂ como gás de arraste. Uma representação esquemática da unidade de bancada utilizada é apresentada na Figura 4.3.

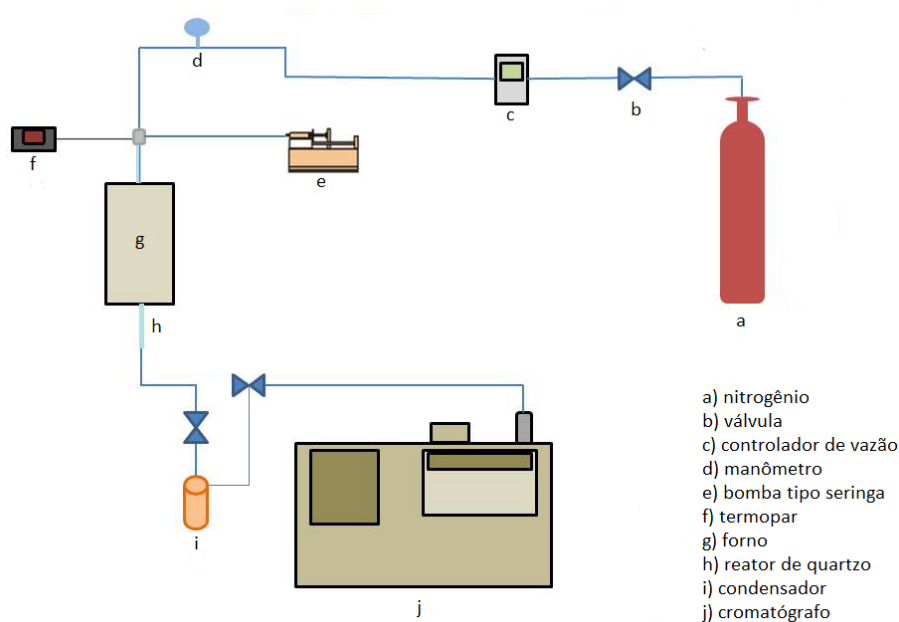


Figura 4.3 Esquema da unidade de bancada utilizada para os ensaios de atividade
 Fonte: Adaptado de LIMA, 2019

Foram realizados dois tipos de testes. O primeiro teve o foco de avaliar a influência da temperatura de reação na seletividade e conversão. As temperaturas analisadas foram de 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Em cada temperatura foram realizadas 5 análises de 5 minutos no cromatógrafo. O segundo tipo de teste teve o objetivo de avaliar a estabilidade do catalisador, a 600°C durante 8 h, com análises de 10 minutos no cromatógrafo. A temperatura de 600 °C foi escolhida por ser a mesma da calcinação, portanto uma temperatura mais alta à qual o catalisador já foi submetido, sendo a temperatura mais provável à desativação dentre as utilizadas. As seletividades para os produtos foram determinadas pela área dos cromatogramas. O cálculo da seletividade dos produtos (S_{P_i}) foi baseado na Equação (4.2).

$$S_{P_i}(\%) = \frac{\text{mols do produto } P_i \text{ produzidos}}{\Sigma \text{ mols de produto produzidos}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos testes experimentais e a respectiva discussão dos dados. Primeiramente são apresentados os resultados de caracterização das amostras não calcinadas e calcinadas. Após são apresentados os resultados dos testes de atividade catalítica para diferentes temperaturas seguido dos resultados para os testes de estabilidade. Por último são apresentados os resultados de caracterização do catalisador após ser submetido à reação.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A seguir, são apresentados os resultados das análises de caracterização dos catalisadores antes de serem submetidos à reação.

5.1.1 Adsorção-dessorção de N₂

A Figura 5.1 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição do diâmetro de poros obtida pelo método BJH das amostras calcinadas.

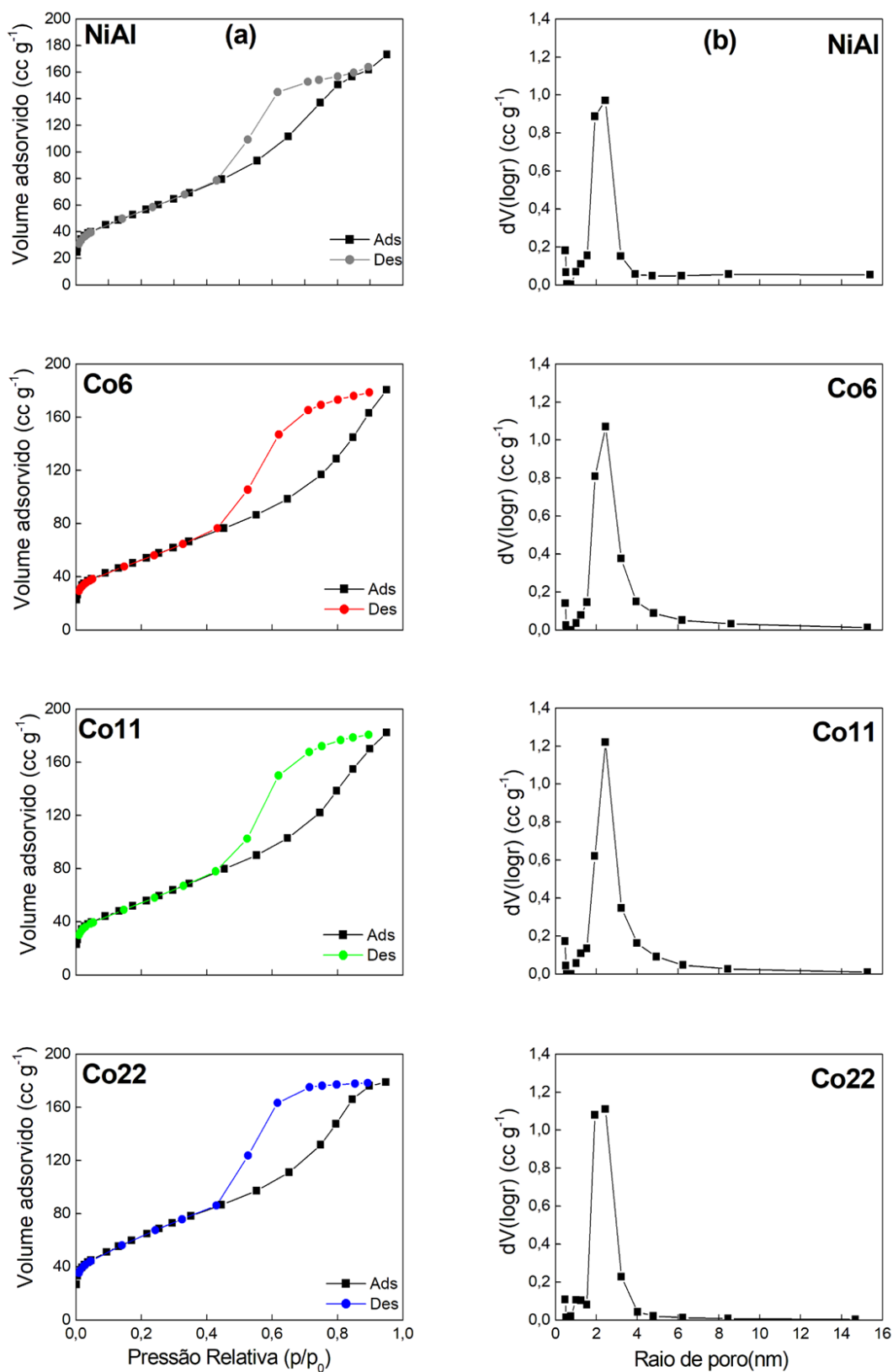


Figura 5.1 Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ (a), e a distribuição de diâmetro de poros BJH (b) para as amostras calcinadas.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ são do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, indicando a presença de mesoporos. O mesmo pode ser inferido pela distribuição do diâmetro de poros, que demonstra que a maioria dos poros são mesoporos, com diâmetro acima de 2 nm e menor que 50 nm, também de acordo com classificação da IUPAC (GUIL-LÓPEZ et al., 2011; MOVASATI et al., 2017). Entretanto, há alguns microporos em todas as amostras.

A Tabela 5.1 mostra os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas.

Tabela 5.1 Resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	D_{poros} (nm)	V_{poros} (cc/g)
NiAl	200	3.88	0.286
Co6	194	4.92	0.302
Co11	201	4.91	0.304
Co22	228	3.88	0.292

Esses resultados mostram que a substituição parcial do Ni por Co em menores concentrações não provocou efeito significativo na área superficial específica da amostra, apenas na concentração de 22,2 mols% de Co a área teve um valor significativamente maior. Isso indica uma provável formação de óxidos mistos de Co-Al juntamente com óxidos mistos de Ni-Al, aumentando a área superficial (CALGARO et. al., 2017; GUIL-LÓPEZ et al., 2011).

5.1.2 Difração de raios X

A Figura 5.2 mostra os difratogramas para as amostras antes da calcinação e depois de calcinadas.

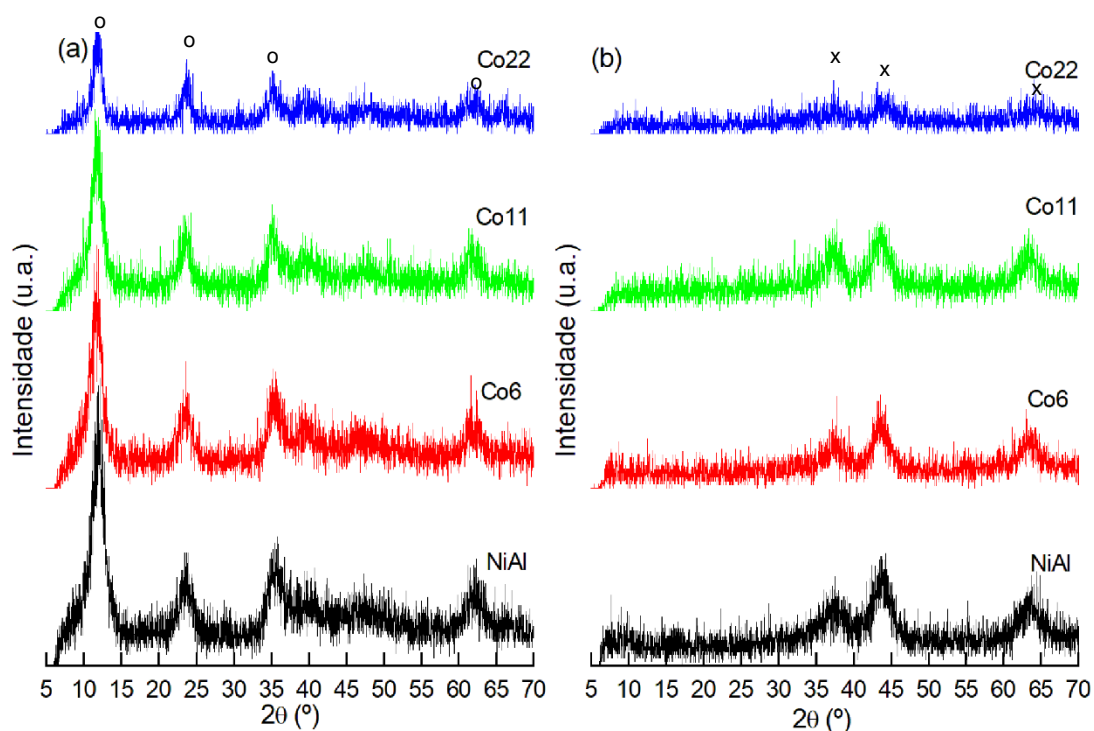


Figura 5.2 Difratogramas das amostras não-calcinadas (a), e calcinadas (b), “o” representa os picos de hidrotalcita e “x” os de óxidos mistos.

A Figura 5.2 (a) mostra que todas as amostras não calcinadas apresentam padrão de HDL exibindo os picos principais em $2\theta = 11, 22, 36$ e $60-62^\circ$ (CONTRERAS et al., 2021; GUIL-LÓPEZ et al., 2011). Porém, conforme a quantidade de Co aumenta, a intensidade dos picos diminui, indicando que a presença de Co diminui a cristalinidade das amostras. Após a calcinação, os padrões de DRX presentes na Figura 5.2 (b) demonstram que a estrutura de HDL foi destruída, uma vez que as amostras apresentam picos de baixa intensidade, indicando uma estrutura pouco cristalina. Existem três picos visíveis em torno de $2\theta = 36-38, 43-45$ e $62-66^\circ$ que podem ser atribuídos aos óxidos de Ni-Al. A fase espinélio NiAl_2O_4 e sua fase espinélica inversa (Ni_2AlO_4) apresentam picos em $2\theta = 37,0, 45,1$ e $65,7^\circ$ (ROSSET et al., 2021) enquanto o NiO tem picos em $2\theta = 37,3, 43,3$ e $65,9^\circ$ (CONTRERAS et al., 2021; GUIL-LÓPEZ et al., 2011; ROSSET et al., 2021). Para as amostras com Co, Co_3O_4 tem picos em $2\theta = 36,94, 44,93$ e $62,42^\circ$ (CONTRERAS et al., 2021; GUIL-LÓPEZ et al., 2011). O óxido misto de Co, CoAl_2O_4 , e sua fase espinélica inversa (Co_2AlO_4) apresentam picos em $2\theta = 36,8, 44,75$ e $65,14^\circ$ (SALAM; SUFIAN, 2014). Uma diminuição da cristalinidade pode ser observada com o aumento do teor de Co, o que está de acordo com os resultados da área de BET para essas amostras. Por outro lado, há uma diminuição visível na

intensidade do pico em $2\theta = 43-45^\circ$ em relação ao pico em $36-38^\circ$ à medida que o teor de Co aumenta, o que mostra a diminuição das fases de Ni.

5.1.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 5.3 mostra os perfis obtidos na análise de TPR para as amostras calcinadas.

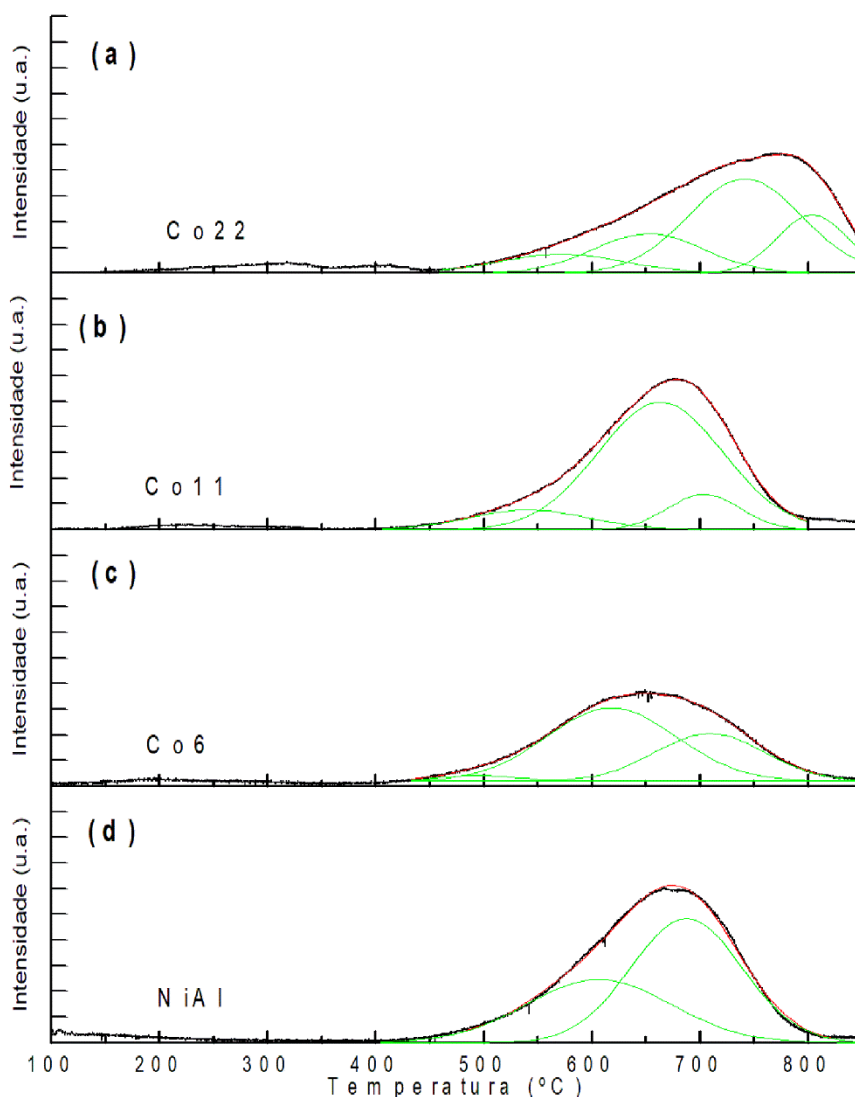


Figura 5.3 Perfis de TPR- H_2 das amostras calcinadas Co22 (a), Co11 (b), Co6 (c) e NiAl (d).

Todas as amostras apresentaram pico de redução entre 500 e $800^\circ C$, o que pode estar relacionado à redução dos óxidos mistos de Ni-Al e / ou Co-Al. Para uma

melhor análise, foi realizada a deconvolução dos picos usando funções gaussianas. O pico da amostra de NiAl pode ser atribuído à redução de NiAl_2O_4 e seu espinélio inverso Ni_2AlO_4 (que ocorre em menor temperatura), o que está de acordo com os resultados de DRX. Isso está de acordo com o reportado por LIMA et. al., 2020. Para as amostras com Co, existem pequenos “ombros” em temperaturas mais baixas, principalmente na amostra de Co22, indicando a presença de óxidos de Co livres, que tem temperatura de redução de 250-300 °C (LIMA et. al., 2020), o que concorda com a análise de BET. A amostra Co22 exhibe um pico deslocado para temperaturas mais altas, o que indica uma fase mais estável formada entre Ni e Co que reduz em temperaturas mais altas. Este comportamento pode ser atribuído à presença do CoAl_2O_4 , que tem sua temperatura de redução em temperaturas mais elevadas (850-950°C) (GUIL-LÓPEZ et al., 2011; LIMA et al., 2020).

5.2 ATIVIDADE CATALÍTICA

Realizaram-se ensaios para analisar a influência da temperatura de reação na seletividade de H_2 . Também foram realizados ensaios de estabilidade a 600 °C durante 8 h para analisar o comportamento do catalisador ao longo desse período.

5.2.1 Influência da temperatura de reação

Na Figura 5.4 estão presentes os gráficos de seletividade de produtos em relação à temperatura.

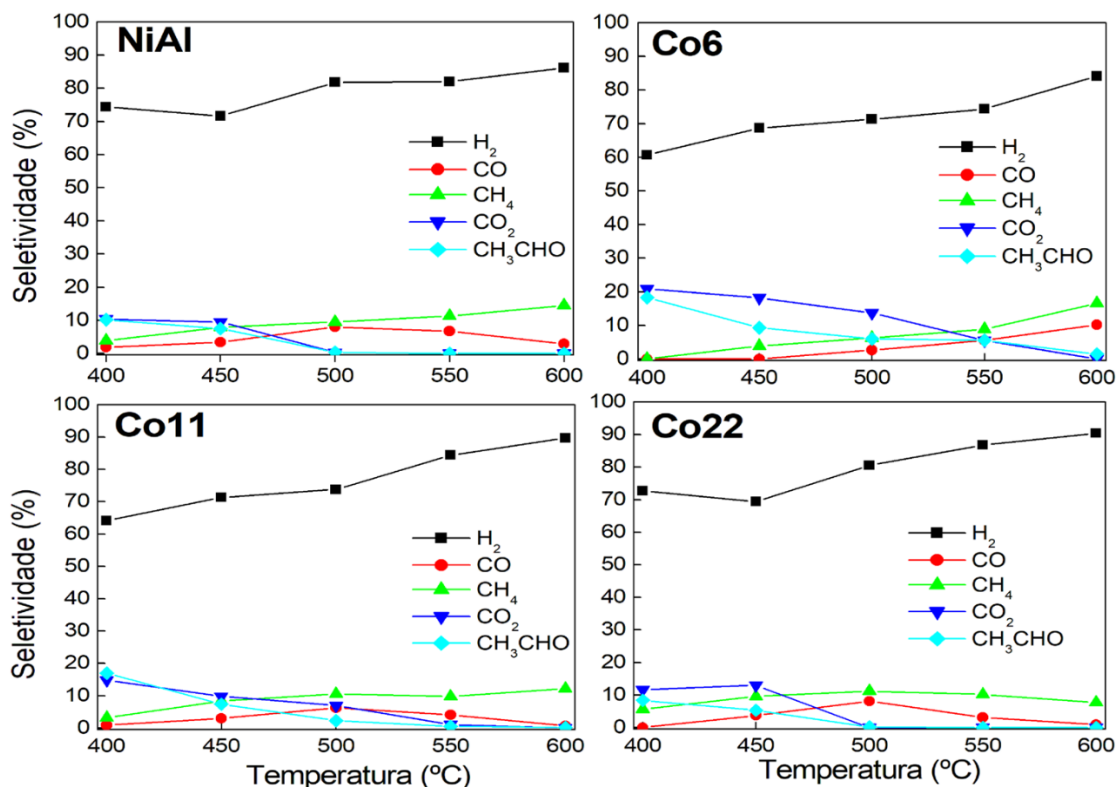


Figura 5.4 Seletividade de produtos em relação à temperatura de reação com os catalisadores calcinados

O hidrogênio foi o principal produto da reação em toda a faixa de temperatura para todos os catalisadores. A produção de CO₂ e acetaldeído diminuem com a temperatura. Para os catalisadores NiAl, Co11 e Co22, estes deixaram de ser produzidos a 550 °C enquanto para o catalisador Co6 continuou sendo produzido mesmo em 600 °C. A formação de metano aumenta com a temperatura em todos os catalisadores, exceto o Co22, no qual ocorre uma leve diminuição da seletividade de metano a partir de 500 °C. O CO tem sua produção máxima a 500°C e depois diminui, mas ainda está sendo produzido a 600°C, com a exceção do catalisador Co6, no qual a produção de CO continua aumentando.

Estes resultados indicam que em temperaturas mais altas a decomposição do etanol (reação (3.13)) em CO, metano e hidrogênio é favorecida, junto com a reforma a vapor de metano (reação (3.14)). Além disso, indica que a reação WGS (reação (3.4)) não acontece em temperaturas superiores a 550°C, portanto, o CO₂ não é formado acima de 550°C.

O NiAl apresentou a maior seletividade para o H₂ até 500°C. A 550 e 600°C, Co22 teve a maior seletividade seguido por Co11, indicando que em temperaturas

mais altas a substituição parcial do Ni por 11 e 22% do Co aumenta a seletividade do hidrogênio. A conversão de etanol foi de 100% entre 450 - 600°C para todas as amostras.

5.2.2 Teste de estabilidade

Na Figura 5.5 são apresentados os resultados de seletividade dos produtos obtidos durante os ensaios de estabilidade a 600°C, durante 8 h para todos os catalisadores.

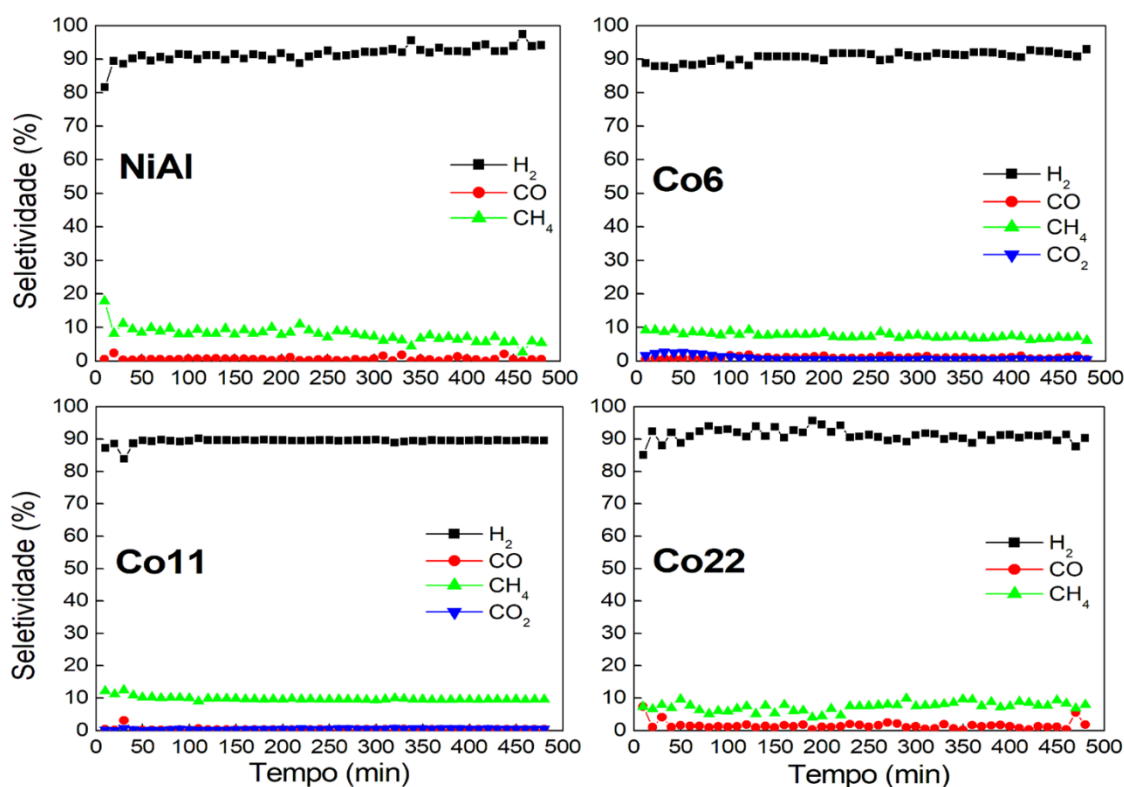


Figura 5.5 Seletividade de produtos em relação ao tempo de reação a 600°C com os catalisadores calcinados

Os resultados concordam com os dos ensaios de atividade em função da temperatura, em que a reação (3.13) de decomposição do etanol é favorecida a 600°C, e o CO₂ é formado apenas em pequenas quantidades, ou não formado. Todas as amostras permaneceram estáveis durante o teste de 8h, com seletividade de H₂ ~ 90%, demonstrando apenas pequenas oscilações. A amostra Co11 foi a

mais estável ao longo do tempo. A conversão de etanol permaneceu 100% durante todo o período, visto que o etanol não foi detectado em nenhum momento.

5.3 CARACTERIZAÇÃO APÓS REAÇÃO

As amostras de catalisador após ensaios de atividade foram analisadas através de DRX, cálculo do tamanho de cristalitos e TPO/DTA, para analisar os efeitos que o meio reacional causou nos materiais.

5.3.1 Difração de raios X

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas obtidos após análise de DRX das amostras de catalisadores utilizadas nos ensaios de atividade tanto em função da temperatura quanto de estabilidade.

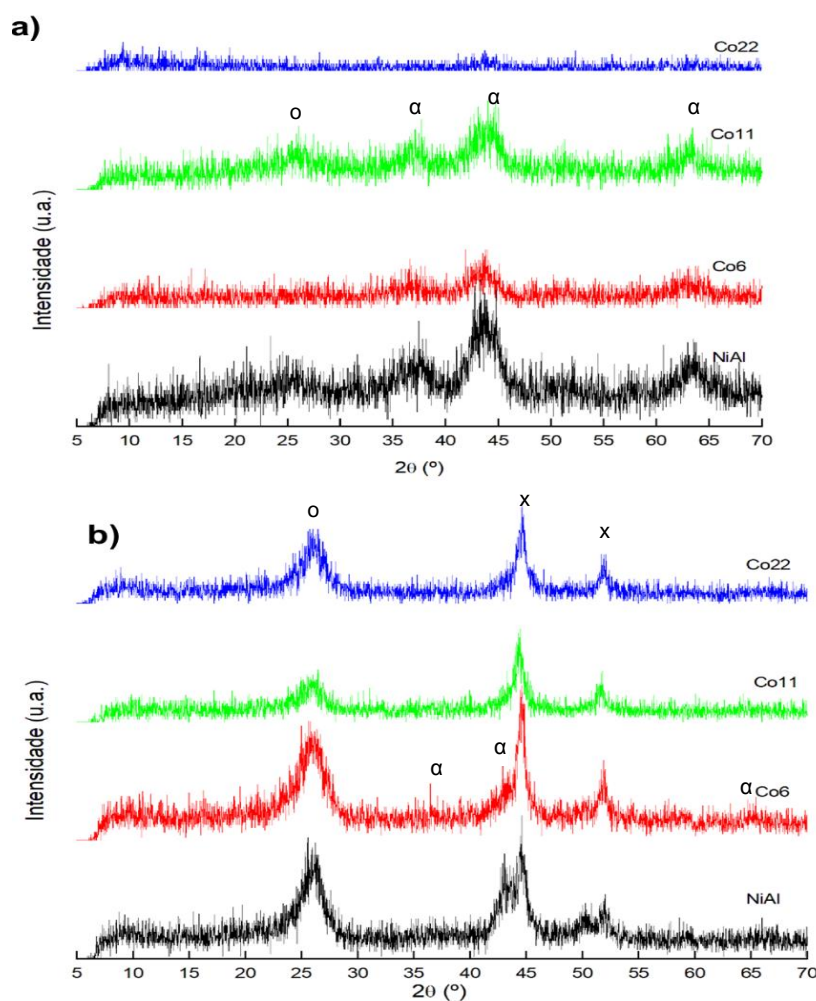


Figura 5.6 Difratogramas das amostras de catalisador após reação variando a temperatura (a), e após reação de estabilidade a 600 °C durante 8 h (b), sendo “o” os picos relacionados a depósitos de carbono, “α” os picos relacionados aos óxidos e “x” os relacionados as fases metálicas.

Na Figura 5.6(a) estão presentes os difratogramas obtidos para as amostras de catalisadores após seu uso nos ensaios de atividade em função da temperatura. É possível identificar a presença de depósitos de carbono na superfície dos catalisadores, sendo que o pico de grafite ocorre em $2\theta = 26,6^\circ$ (CALGARO; PEREZ LOPEZ, 2017) e o de nanotubos em $2\theta = 25,9^\circ$ (ESCOBAR; PEREZ LOPEZ, 2014). Também é possível identificar a presença de óxidos mistos, indicando que possivelmente não houve a completa redução do catalisador pelo hidrogênio produzido durante a reação.

Na Figura 5.6(b), estão presentes os difratogramas obtidos para as amostras de catalisadores após seu uso nos ensaios de estabilidade a 600°C durante 8h. É

visível a presença de depósitos de carbono nas amostras de catalisadores com um pico definido em $2\theta = 26 - 27^\circ$. Em todas as amostras existem picos nítidos em $2\theta = 44-45$ e $51-52^\circ$, que podem ser atribuídos à fase de Ni metálico que tem seus picos em $2\theta = 44,5$ e $51,9^\circ$ (ROSSET et al., 2021), indicando que os óxidos de Ni e os óxidos mistos foram reduzidos pelo hidrogênio produzido na reação. Para as amostras com Co, esses picos também podem ser de Co metálico, que possui picos em $2\theta = 44,2$ e $51,5^\circ$ (CALGARO; PEREZ LOPEZ, 2017). No entanto, as amostras de NiAl e Co6 ainda mostram picos menores de óxidos, indicando que eles não foram completamente reduzidos durante o tempo de reação, demonstrando que as amostras com mais cobalto tiveram acentuada a redutibilidade.

A Tabela 5.2 mostra o tamanho médio dos cristalitos das amostras calculados pela Equação de Scherrer após ensaios de estabilidade.

Tabela 5.2 Tamanho médio de cristalito para as amostras após o teste de estabilidade a 600°C durante 8 h.

Catalisador	Tamanho médio de cristalito(nm)
NiAl	24,6
Co6	20,1
Co11	17,2
Co22	17,4

O tamanho médio dos cristalitos das amostras ficou entre 17,2 e 24,6 nm após a reação, sendo que os cristalitos maiores estão na amostra de NiAl e os menores estão na amostra Co11. Os maiores cristalitos na amostra de NiAl podem indicar a ocorrência de sinterização nessa amostra, indicando que a presença de cobalto diminui esse efeito.

5.3.2 Oxidação à temperatura programada

A Figura 5.7 mostra os perfis de TPO/DTA dos catalisadores após os ensaios de atividade.

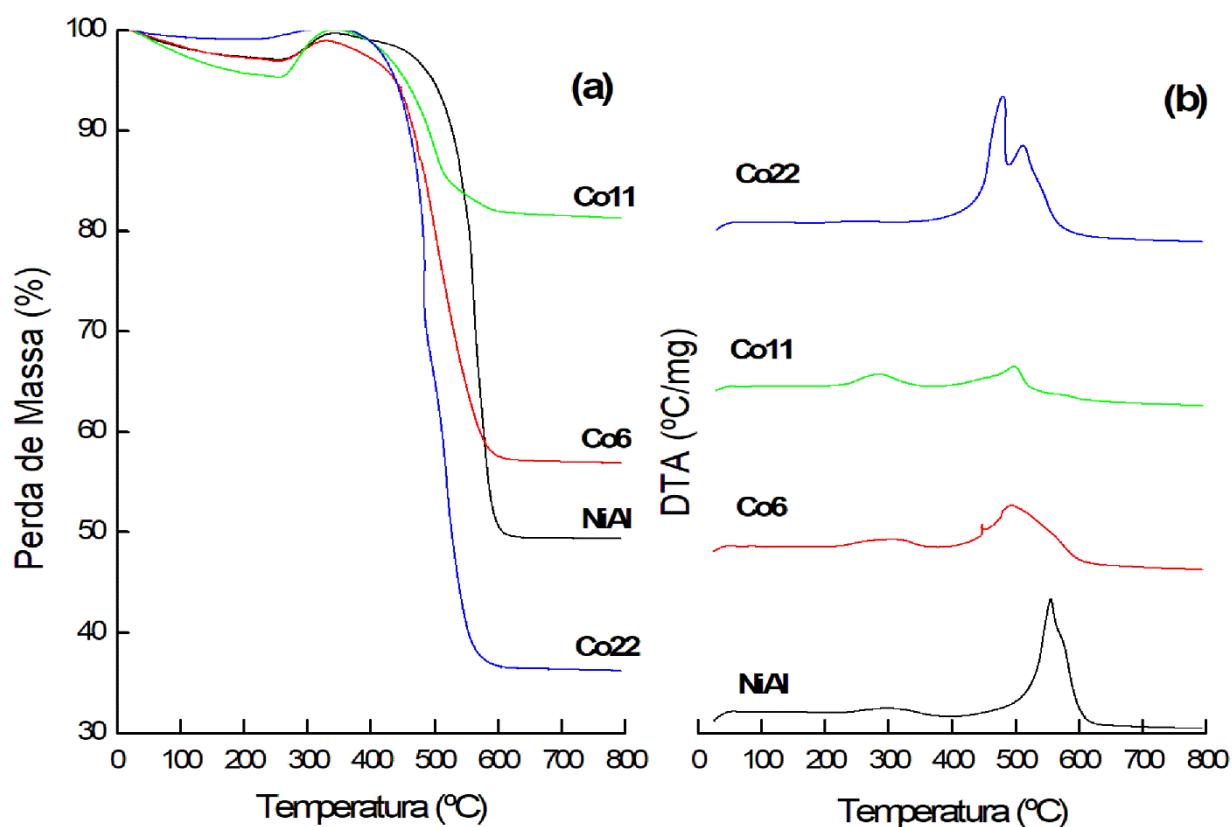


Figura 5.7 Perfis de TPO das amostras após o teste de estabilidade a 600 °C durante 8 h, perda de massa (a) e DTA (b).

A Figura 5.7(a) mostra a perda de massa para todas as amostras, que ocorreu principalmente entre 300 e 600 °C. A amostra Co22 apresentou perda de peso de 64%, a maior entre as amostras, relacionada à alta produção de carbono durante a reação. A amostra Co11 apresentou a menor perda de peso, indicando menor quantidade de depósitos de carbono, o que condiz com seu padrão de DRX. Os picos de DTA na Figura 5.7(b) foram classificados em três faixas de temperatura: entre 150 e 400 °C para carbono amorfo, 400–550 °C para nanotubos de carbono e superior a 550 °C para carbono gráfico (CALGARO; PEREZ LOPEZ, 2017; ESCOBAR; PEREZ LOPEZ, 2014; HERMES et. al., 2011; ZARDIN; PEREZ LOPEZ, 2017). A amostra NiAl apresentou maior teor de carbono gráfico, o que está de acordo com seu padrão de DRX. A amostra de Co6 apresentou uma mistura de nanotubos de carbono e grafite. A amostra Co11 apresentou a menor quantidade de carbono, sendo distribuída entre o carbono amorfo e os nanotubos. A amostra Co22 apresentou a maior quantidade de carbono, distribuída entre nanotubos e grafite.

5.4 RESULTADOS DE EXPERIMENTOS ADICIONAIS

Foram realizados experimentos adicionais em amostras com 11,1% Co, 55,5% Ni e 33,3% Al (composição com resultados nos experimentos anteriores). Foram preparadas mais duas amostras desse catalisador utilizando o agente precipitante NaOH em uma e uma mistura equimolar de NaOH e Na₂CO₃, com o objetivo de verificar se há algum efeito no catalisador como em sua estrutura ou atividade.

5.4.1 Adsorção-dessorção de N₂

A Figura 5.8 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição do diâmetro de poros obtida pelo método BJH das amostras calcinadas.

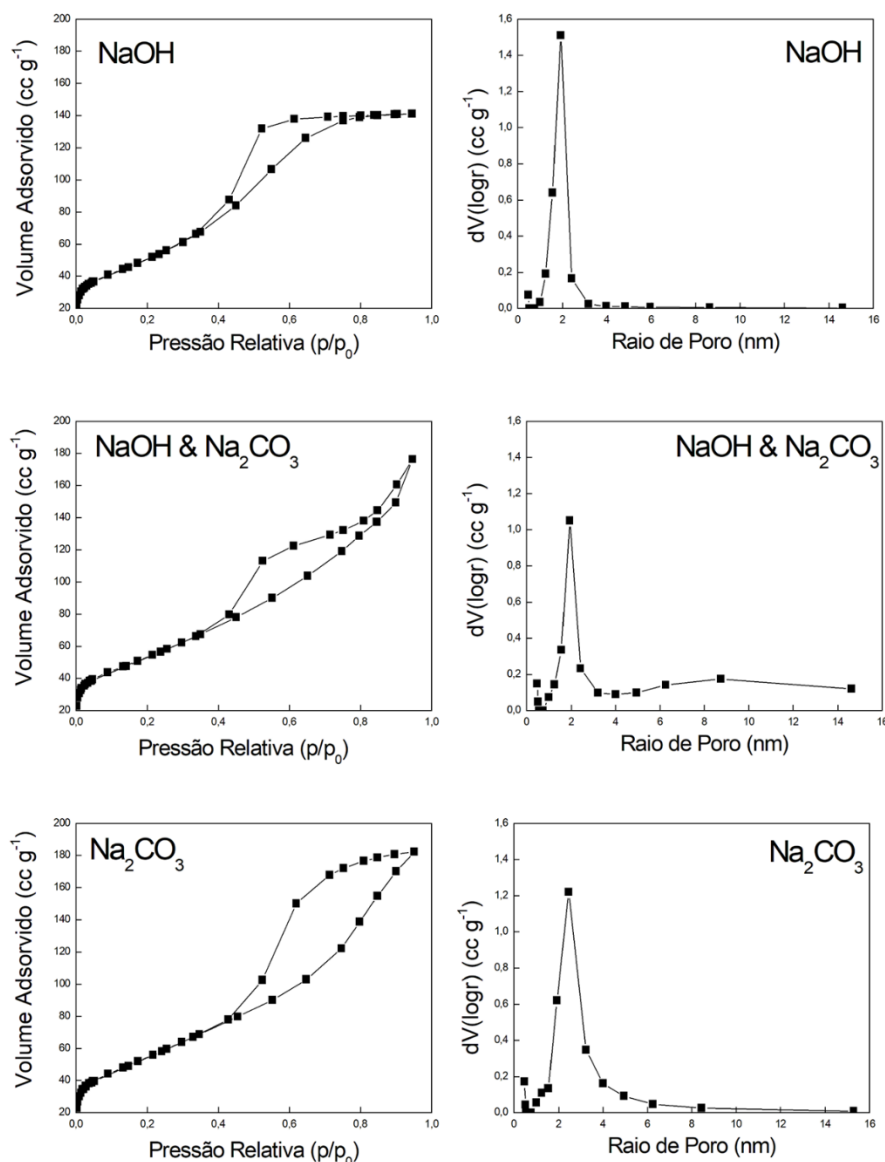


Figura 5.8 Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ (a), e a distribuição de diâmetro de poros BJH (b) para as amostras calcinadas.

Assim como nas amostras anteriores, as isothermas de adsorção-dessorção de N₂ são do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, indicando a presença de mesoporos. O mesmo pode ser inferido pela distribuição do diâmetro de poros, que demonstra que a maioria dos poros são mesoporos, com diâmetro acima de 2 nm e menor que 50 nm, também de acordo com classificação da IUPAC (GUIL-LÓPEZ et al., 2011; MOVASATI et al., 2017). Mas novamente percebe-se a presença de microporos em todas as amostras.

A Tabela 5.3 mostra os resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas.

Tabela 5.3 Resultados de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_{poros}) e volume de poros (V_{poros}) para as amostras calcinadas

Ag. Precip	S_{BET} m ² /g	D_{poro} nm	V_{poro} cc/g
NaOH	195	3,86	0,247
NaOH & Na ₂ CO ₃	195	3,87	0,286
Na ₂ CO ₃	201	4,91	0,304

Esses resultados mostram que não há diferença significativa entre as amostras em relação à área superficial específica, principalmente entre as duas amostras preparadas com a presença de NaOH. Todas as amostras são compostas majoritariamente de mesoporos, sendo a amostra preparada com apenas Na₂CO₃ a que possui maior D_{poro} e V_{poro} .

5.4.2 Difração de raios X

Na Figura 5.9 estão presentes os resultados de DRX das duas novas amostras em comparação com a amostra produzida anteriormente utilizando apenas Na₂CO₃ como agente precipitante.

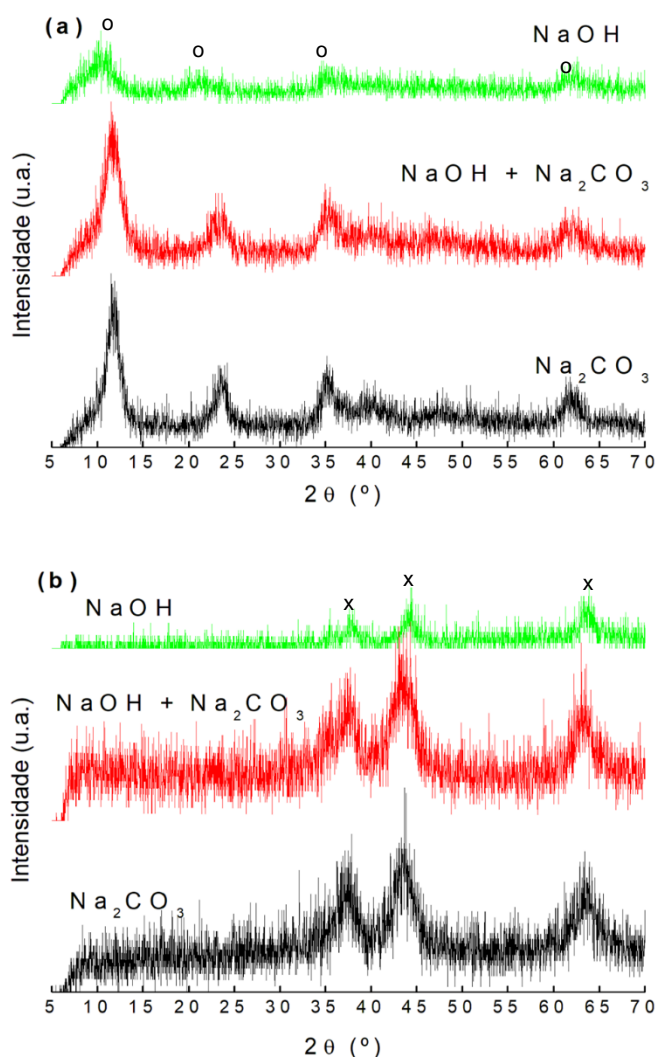


Figura 5.9 Difractogramas das amostras não-calcinadas (a), e calcinadas (b), “o” representa os picos de hidrotalcita e “x” os de óxidos mistos.

Percebe-se que as amostras apresentaram resultados similares, conforme discutido em seção anterior, com a presença da estrutura de HDL antes da calcinação e óxidos mistos de Ni-Al e Co-Al após. Entretanto há um claro declínio de cristalinidade na amostra preparada apenas com NaOH, enquanto as amostras preparadas com Na₂CO₃ possuem resultados parecidos de cristalinidade, o que vai de acordo com os resultados de DRX.

5.4.3 Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 5.10 mostra os perfis obtidos na análise de TPR para as amostras calcinadas.

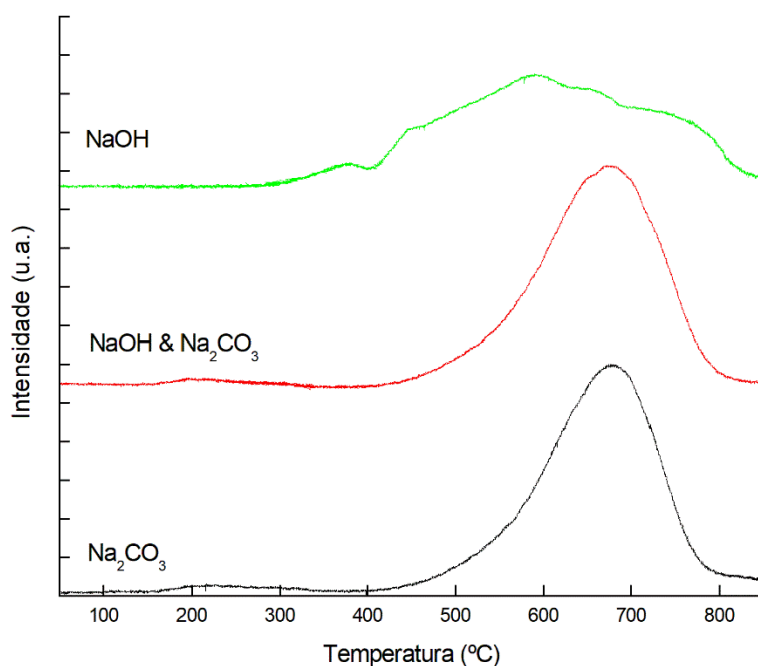


Figura 5.10 Perfis de TPR-H₂ das amostras calcinadas.

Todas as amostras apresentaram pico de redução entre 500 e 800°C, o que, conforme discutido em seção anterior, pode estar relacionado à redução dos óxidos mistos. Entretanto, a amostra preparada com apenas NaOH apresentou diversos picos achatados ao longo de 300-800°C, que podem estar relacionados a diversas substâncias de Ni, Co e Al sendo reduzidas, não apenas os óxidos mistos. Considerando que sua DRX apresentou um comportamento mais amorfo em relação às outras duas amostras, supõe-se que na preparação desse catalisador foram formadas substâncias amorfas que não são detectadas em DRX mas sim em TPR ao serem reduzidas.

5.4.4 Influência da temperatura de reação

Na Figura 5.11 estão presentes os gráficos de seletividade de produtos em relação à temperatura.

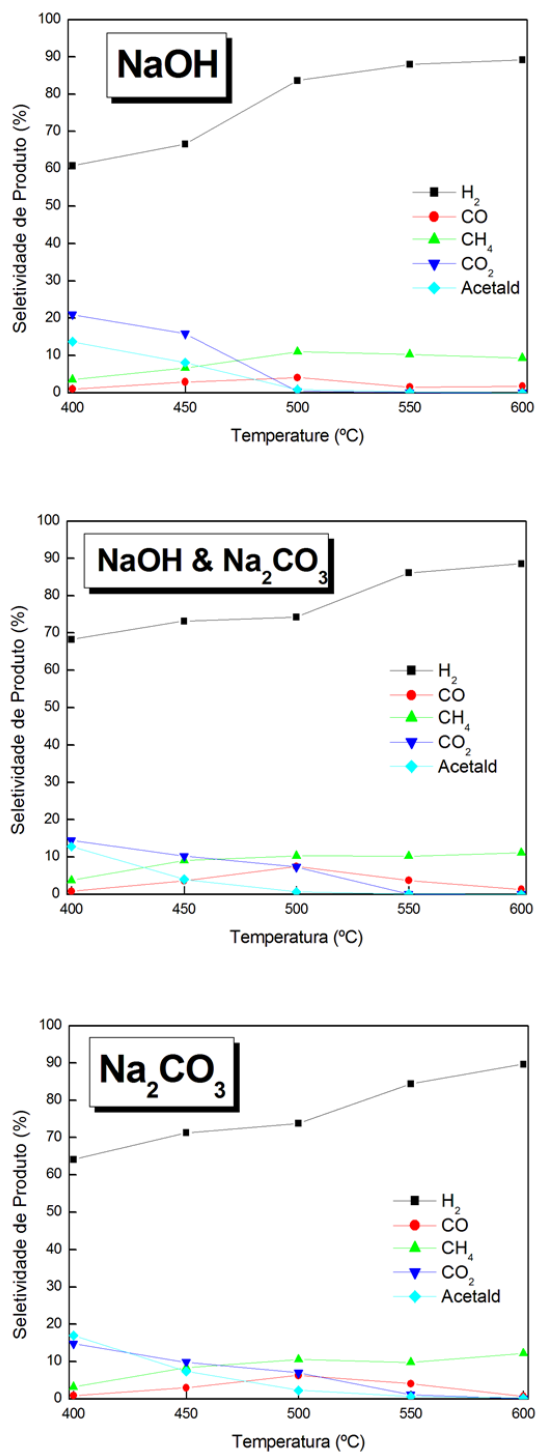


Figura 5.11 Seletividade de produtos em relação à temperatura de reação com os catalisadores calcinados.

Assim como nos testes anteriores, o hidrogênio foi o principal produto da reação em toda a faixa de temperatura para todos os catalisadores, tendo sua seletividade aumentada com a temperatura. Em todas as amostras a produção de CO_2 e acetaldeído diminui com a temperatura, enquanto a de CO apresenta um pico em 500 °C e após diminui. Até 500 °C a produção de metano aumenta com a temperatura e estabiliza a partir dessa temperatura para as mais altas em todas as amostras. Estes resultados indicam que em temperaturas mais altas a decomposição do etanol (reação (3.13)) em CO, metano e hidrogênio é favorecida, junto com a reforma a vapor de metano (reação (3.14)), conforme verificado nas análises anteriores. Além disso, indica que a reação WGS (reação (3.4)) não acontece em temperaturas superiores a 550°C, portanto, o CO_2 não é formado acima de 550°C conforme discutido em seção anterior.

Apesar das diferenças estruturais vistas nas análises de caracterização, as amostras apresentaram comportamento similar nos testes de atividade em função da temperatura, sendo a principal diferença a maior seletividade de H_2 em 500 °C para a amostra preparada com NaOH. A conversão de etanol foi de 100% entre 450 - 600°C para todas as amostras

5.4.5 Teste de estabilidade

Na Figura 5.12 são apresentados os resultados de seletividade dos produtos obtidos durante os ensaios de estabilidade a 600°C, durante 8 h para todos os catalisadores.

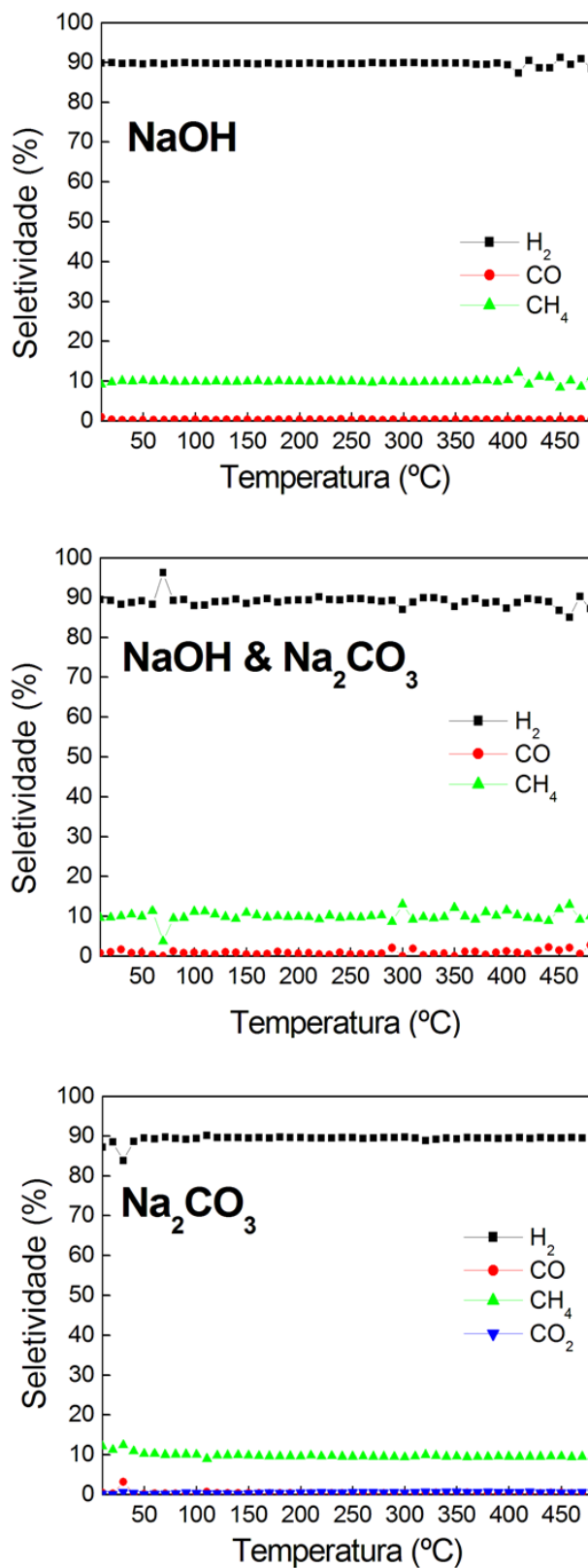


Figura 5.12 Seletividade de produtos em função do tempo de reação a 600°C para os catalisadores calcinados.

Novamente os resultados concordam com os dos ensaios de atividade em função da temperatura, em que a reação (3.13) de decomposição do etanol é favorecida a 600°C, e o CO₂ é formado apenas em pequenas quantidades na amostra produzida com apenas Na₂CO₃. Todas as amostras permaneceram estáveis durante o teste de 8h, com seletividade de H₂ ~ 90% em média, demonstrando apenas pequenas oscilações. As amostras, assim como nos testes com variação de temperatura, apresentaram comportamento similar umas com as outras, tendo poucas variações como a presença de CO₂ na amostra preparada com Na₂CO₃. A conversão de etanol permaneceu 100% durante todo o período, visto que o etanol não foi detectado em nenhum momento.

5.4.6 Difração de raios X após a reação

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas obtidos após análise de DRX das amostras de catalisadores utilizadas nos ensaios de atividade tanto em função da temperatura quanto de estabilidade.

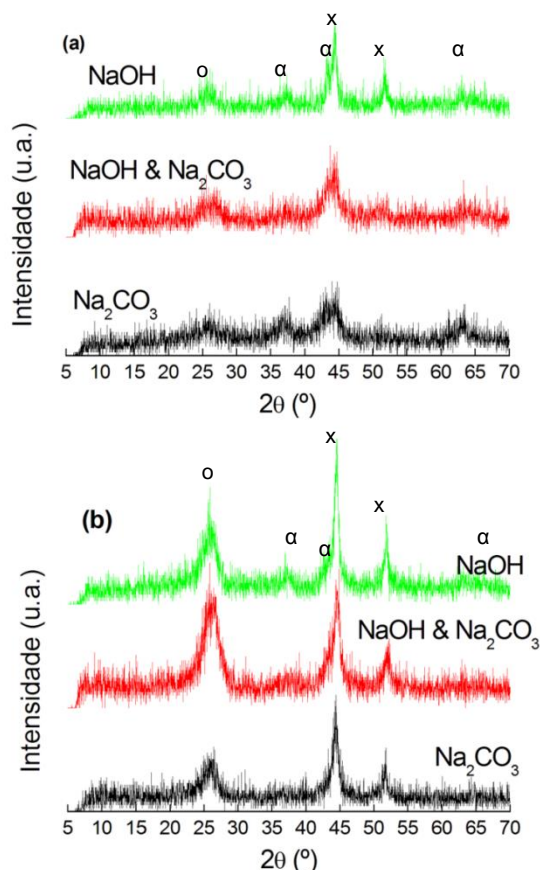


Figura 5.13 Difratomogramas das amostras de catalisador após reação variando a temperatura (a), e após reação de estabilidade a 600 °C durante 8 h (b), sendo “o” os picos relacionados a depósitos de carbono, “α” os picos relacionados aos óxidos e “x” os relacionados as fases metálicas.

Na Figura 5.13(a) estão presentes os difratogramas obtidos para as amostras de catalisadores após seu uso nos ensaios de atividade em função da temperatura. Assim como discutido em seção anterior, é possível identificar a presença de depósitos de carbono na superfície de todos os catalisadores. Há a presença de óxidos mistos em todas as amostras, e de metal reduzido nas duas amostras preparadas com NaOH, principalmente naquela preparada apenas com esse agente precipitante, indicando que ele produz um catalisador mais facilmente redutível pelo H₂ produzido na reação, o que vai de acordo com a TPR da amostra produzida apenas com NaOH que começa a ser reduzida em temperaturas mais baixas.

Na Figura 5.13(b), estão presentes os difratogramas obtidos para as amostras de catalisadores após seu uso nos ensaios de estabilidade a 600°C durante 8h. Observam-se os mesmos picos das amostras após o teste variando a temperatura

com a diferença de que os picos de metal reduzido e de carbono são mais intensos, enquanto os de óxidos são diminutos conforme discutido em seção anterior. Entretanto, na amostra preparada apenas com Na_2CO_3 os picos de óxidos tornam-se praticamente inexistentes, indicando uma redução quase completa do catalisador pelo H_2 produzido. Essa amostra também apresentou um menor pico de carbono, podendo indicar menos depósitos de carbono grafite e nanotubos. A amostra preparada com a mistura equimolar de Na_2CO_3 e NaOH apresentou os maiores picos relacionados a presença de carbono grafite e nanotubos

5.4.7 Oxidação à temperatura programada

A Figura 5.14 mostra os perfis de TPO/DTA dos catalisadores após os ensaios de atividade.

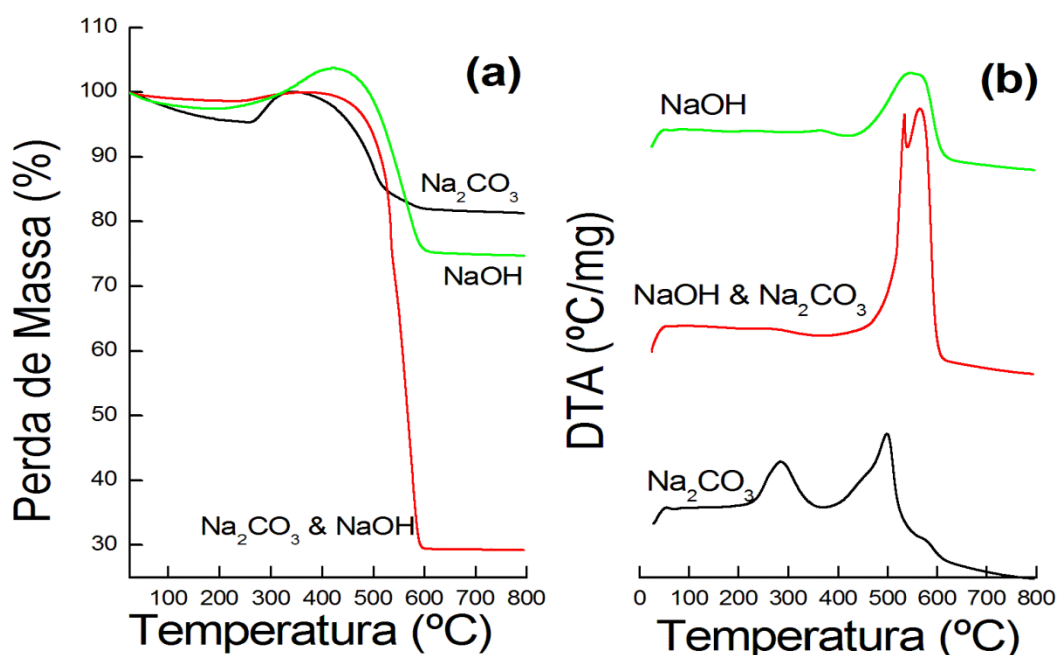


Figura 5.14 Perfis de TPO das amostras após o teste de estabilidade a 600 °C durante 8 h, perda de massa (a) e DTA (b).

A Figura 5.14(a) mostra a perda de massa para todas as amostras, que ocorreu principalmente entre 300 e 600 °C, assim como as amostras do teste anterior. A amostra preparada com a mistura equimolar de Na_2CO_3 e NaOH

apresentou perda de massa de 71%, a maior entre as amostras, o que está provavelmente relacionado à produção de carbono ao longo da reação. A amostra produzida apenas com Na_2CO_3 apresentou a menor perda de massa, indicando menor quantidade de depósitos de carbono, o que condiz com seu padrão de DRX. Os picos de DTA na Figura 5.14(b) foram classificados em três faixas de temperatura da mesma maneira que na seção anterior: entre 150 e 400 ° C para carbono amorfo, 400–550 ° C para nanotubos de carbono e superior a 550 °C para carbono grafítico. A amostra preparada com a mistura equimolar de Na_2CO_3 e NaOH apresentou maior teor de carbono grafítico e nanotubos, o que está de acordo com seu padrão de DRX e com a perda de massa. A amostra preparada apenas com NaOH também apresentou uma mistura de nanotubos de carbono e grafite, mas em menor quantidade, assim como a presença de carbono amorfo indicada por um pequeno “ombro” no perfil de DTA.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares compostos de Ni-Al, contendo Co ou não em diferentes proporções substituindo o Ni. Foram avaliadas as suas propriedades químicas e texturais e atividade para a reação de reforma a vapor do etanol para produção de H₂.

A área superficial específica para as amostras foi dependente da quantidade de Co. A amostra com maior teor de Co apresentou a maior área específica. Verificou-se que não há efeito significativo na área específica até a amostra Co22, que teve um aumento em sua área.

A caracterização por DRX das amostras não calcinadas mostrou que foram obtidas estruturas tipo hidróxido duplo lamelar. Entretanto, após tratamento térmico, foram formados óxidos com baixa cristalinidade. Conforme aumentou a quantidade de Co, também diminuiu a cristalinidade.

Os ensaios de atividade catalítica das amostras calcinadas demonstraram que todas as amostras apresentaram alta seletividade para o H₂, principalmente as amostras com maior quantidade de Co. Com o aumento da temperatura a seletividade para o H₂ também aumenta. Nas maiores temperaturas a reação de decomposição do etanol foi favorecida.

Nos ensaios de estabilidade a 600 °C durante 8 h, todas as amostras mantiveram alta seletividade de H₂, acima de 90%. A amostra mais estável foi Co11, mantendo sua seletividade de H₂ ~90% ao longo do tempo de análise.

A caracterização após a reação revelou que todas as amostras exibiram a fase metálica de Ni no padrão DRX, assim como Co metálico nas amostras com Co. Entretanto, as duas amostras com maior teor de Ni ainda apresentaram fases óxidas não reduzidas, indicando que quanto maior a presença do Co promoveu a redução dos óxidos. Todas as amostras apresentaram depósitos de carbono em sua superfície.

Analisando os resultados de TPO/DTA, a amostra de Co22 mostrou uma perda de massa maior do que as outras amostras, enquanto a amostra de Co11 teve a menor perda indicando menor formação de depósitos de carbono, o que condiz com o resultado de DRX.

Todos os catalisadores foram ativos para a reação de reforma do etanol, principalmente aqueles com maior quantidade de Co, apresentando alta atividade,

seletividade e estabilidade para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do etanol, sendo o catalisador Co11 aquele com maior estabilidade e menor deposição de carbono.

Quanto aos resultados adicionais, percebe-se que apesar de diferenças estruturais (principalmente no catalisador produzido apenas com NaOH), os catalisadores Co11 produzidos com diferentes agentes precipitantes apresentaram resultados de seletividade e estabilidade similares, sendo o catalisador original, produzido apenas com Na_2CO_3 ainda aquele com menor deposição de carbono.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são dadas algumas sugestões para trabalhos vindouros acerca da produção de H_2 a partir da ESR com catalisadores derivados de HDL:

- Verificar a influência na atividade e seletividade do catalisador ao realizar algum tipo de ativação como redução sob atmosfera de H_2/N_2 antes da reação;
- Preparar catalisadores promovidos com outros metais ou óxidos metálicos, tais como cálcio, zinco, magnésio, para obtenção de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis;

REFERÊNCIAS

ABDELSSADEK, Z.; BACHARI, K; SAADI, A; CHERIFI, O; HALLICHE, D. Study of the catalytic activity of calcined hydrotalcites for Friedel-Crafts reactions. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, p. 1757–1764, 2015.

ANDONOVA, S.; DE ÁVILA, C. N.; ARISHTIROVA, K; BUENO J. M. C; DAMYANOVA, S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, p. 346–360, 2011.

ARMOR, J. N. Striving for catalytically green processes in the 21st century. *Applied Catalysis A: General*, v. 189, p. 153-162, 1999.

AUPRÊTE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*, v. 3, p. 263 - 267, 2002.

BEPARI, S; BASU, S; PRADHAN, N. C; DALAI, A. K. Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts. *Catalysis Today*, v. 291, p. 47–57, 2017.

BERNDT, F. M. Estudo de regeneração de catalisador Cu-Co-Al para a produção de hidrogênio a partir do gás natural. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BOLSHAK, E.; ABELLÓ, S.; MONTANÉ, D. Ethanol steam reforming over Ni-Fe-based hydrotalcites: Effect of iron content and reaction temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 5594–5604, 2013.

BRITISH PETROIL. Full report – Statistical Review of World Energy 2021. BP p. l. c., 70^a ed., 2021.

BREEN, J. P.; BURCH, R.; COLEMAN, H. M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 65-74, 2002.

CALGARO, C. O.; PEREZ LOPEZ, O. W. Decomposition of methane over Co_{3-x}Al_xO₄ (x=0–2) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 29756–29772, 2017.

CAVANI, F.; TRIFIRB, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.

CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTER, G. A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 18835–18853, 2014.

COMPANHIA NACIONAL DO ABASTECIMENTO Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, v. 8 – Safra 2021-22, n. 3- Terceiro levantamento, p. 1-63 Novembro 2021.

CONTRERAS, J. L.; FIGUEROA, A.; ZEIFERT, B.; SALMONES, J.; FUENTES, G. A.; VÁZQUEZ, T.; ANGELES, D.; NUÑO, L. Production of hydrogen by ethanol steam reforming using Ni–Co-ex-hydrotalcite catalysts stabilized with tungsten oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 6474–6493, 2021.

DE SOUZA, G.; ÁVILA, V.C.; MARCÍLIO, N.R.; PEREZ LOPEZ, O. W. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol over M-Ni-Al hydrotalcite-type catalysts; M = Mg, Zn, Mo, Co. *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1805-1815, 2012.

ESCOBAR, C.; PEREZ LOPEZ, O. W. Hydrogen production by methane decomposition over Cu-Co-Al mixed oxides activated under reaction conditions. *Catalysis Letters*, v. 144, p. 796–804, 2014.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, v. 42, p. 1343-1368, 2008.

GOULA, M. A.; KONTOU, S. K.; TSIKARAS, P. E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 49, p. 135–144, 2004.

GUIL-LÓPEZ, R.; NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 1512–1523, 2011.

HERMES, N. A.; LANSARIN, M. A.; PEREZ LOPEZ, O. W. Catalytic decomposition of methane over M-Co-Al catalysts (M = Mg, Ni, Zn, Cu). *Catalysis Letters*, v. 141, p. 1018–1025, 2011.

IEA. The Future of Hydrogen: seizing today's opportunities. Disponível em: <iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. Acesso em: dez 2021.

IOANNIDES, T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, v. 92, p.17-25, 2001.

KWAK, B. S.; KIM, J.; KANG, M. Hydrogen production from ethanol steam reforming over core-shell structured Ni_xO_y -, Fe_xO_y -, and Co_xO_y -Pd catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 11829–11843, 2010.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catalysis Today*, v.164, p.436-442, 2011.

LI, M; WANG, X; LI, S; WANG, S; MA, X. Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel-based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6699–6708, 2010.

LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 43, p. 345–354, 2003.

LIMA, D. DOS S. Conversão catalítica do glicerol. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

LIMA, D. DOS S.; DIAS, Y. R.; PEREZ LOPEZ, O. W. CO_2 methanation over Ni-Al and Co-Al LDH-derived catalysts: The role of basicity. *Sustainable Energy and Fuels*, v. 4, p. 5747–5756, 2020.

LLORCA, J; HOMS N; SALES, J; DE LA PISCINA, P. R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 306–317, 2002.

MATTOS, L. V; JACOBS, G; DAVIS, B. H; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 4094-4123, 2012.

MAXIMILLIAN, J; BRUSSEAU, M. L; GLENN, E. P; MATTHIAS, A, D. Pollution and Environmental Perturbations in the Global System. *Environmental and Pollution Science*, 3^a ed., p. 457–476, 2019.

MOVASATI, A.; ALAVI, S. M.; MAZLOOM, G. CO_2 reforming of methane over Ni/ZnAl₂O₄ catalysts: Influence of Ce addition on activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 16436–16448, 2017.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. *Fuel Processing Technology*, v.199, p.106-238, 2020.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 303, p. 234–244, 2006.

ROSSET, M.; Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ROSSET, M.; FÉRIS, L. A.; PEREZ LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming using Ni–Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 20359–20376, 2021.

SALAM, M. A.; SUFIAN, S. Hydrogen adsorption capacity investigation of Ni-Co-Al mixed oxides. *Advanced Materials Research*, v. 917, p. 360-364, 2014.

SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 19851-19868, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUES-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

U. S. ENERGY DEPARTMENT. Hydrogen Production: Biomass Gasification. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>>. Acesso em dez, 2021.

VIDAL, F. Produção e Mercado de Etanol. *Caderno Setorial ETENE*, n. 121, Banco do Nordeste, 2020.

VIZCAÍNO, A. J.; LINDO, M.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 1985-1992, 2012.

ZANCHET, D.; SANTOS, J. B. O.; DAMYANOVA, S.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C. Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming. *ACS Catalysis*, American Chemical Society, v. 5, p. 3841-3863, 2015.

ZARDIN, L.; PEREZ LOPEZ, O. W. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the

catalyst activation with H₂ or CH₄. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 7895–7907, 2017.