

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR SELETIVO À REAÇÃO DE REFORMA DO METANO

Fernanda Ayumi Ukuma (PIC/CNPq/FA/UEM), Pedro Henrique Viana Pichitelli Vitor, Marcos de Souza (Orientador), Isabela Dancini Pontes (Coorientadora), Aline Domingues Gomes. E-mail: ra118492@uem.br.

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

**Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química/ Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química.**

**Palavras-chave:** produção de hidrogênio; reforma do etanol; Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### RESUMO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a poluição tornou necessária a busca por fontes de energia limpas, a exemplo do hidrogênio, produzido a partir reforma do bioetanol com vapor d'água. Este trabalho visa analisar a ação do catalisador 13% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de reforma a vapor do metano, que é uma das prováveis reações da rota reacional da reforma do etanol com vapor d'água, a depender do catalisador. Foram realizadas três caracterizações, além do teste reacional. Ao final do teste reacional, o catalisador não promoveu a reação esperada, apesar dos testes de vazões mássica do líquido e volumétrica do gás expressarem resultados satisfatórios, com erros percentuais médios de 6,05% e 2,80%, respectivamente.

### INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e com a poluição tem impulsionado a busca por soluções energéticas mais sustentáveis. Nesse contexto, o hidrogênio é considerado uma excelente fonte de energia renovável e a sua obtenção por meio da reforma a vapor catalítica do bioetanol se destaca ao considerar as vantagens em termos de manuseio e transporte do etanol. O presente estudo visa a produção de H<sub>2</sub> a partir da reforma do etanol com vapor d'água, que não ocorre diretamente. Em vez disso, ocorre uma sequência de reações simultâneas com diferentes velocidades, formando intermediários estáveis. Isso pode levar à presença de produtos de etapas intermediárias na saída do sistema reacional. Além disso, dependendo dos parâmetros reacionais e do catalisador utilizado, podem surgir rotas reacionais que não produzem os produtos desejados (DANCINI-PONTES, 2017). Diversas rotas reacionais estão envolvidas na reforma com vapor d'água seguido por reação de deslocamento água-gás, todavia, o caminho reacional mais aceito é composto pela desidrogenação do etanol, decomposição do acetaldeído, reforma de metano com vapor d'água e reação de deslocamento água-gás (DANCINI-PONTES, 2017). Visando contribuir com o

desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol com vapor d'água, especificamente, na redução da produção de produtos indesejáveis, este trabalho teve por objetivos, pesquisar sobre catalisadores seletivos à produção de hidrogênio pela reação de reforma do metano e sintetizar o melhor catalisador de acordo com a revisão bibliográfica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### *Parâmetros da reação*

Com base em estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, estabeleceu-se alguns dos parâmetros reacionais. A massa de 1,5 g de catalisador, as razões molares de  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  de 8,0 e 2,5 respectivamente, a temperatura de 450 °C, a pressão ambiente e a velocidade espacial de 70  $\text{dm}^3/(\text{h g})$  (parâmetros calculados nas condições da reação de reforma do etanol com vapor d'água) foram condições empregadas nos ensaios catalíticos. Como resultado, na alimentação utilizaram-se 0,3515 g/min de água deionizada. As programações de temperatura do forno e do evaporador obedeceram a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até alcançarem 450 °C e 280 °C, respectivamente, sendo mantidas essas temperaturas durante toda a reação. As amostras das frações leves e pesadas dos produtos foram coletadas a cada intervalo de 1 h durante a realização da reação. A reação foi realizada em um período de 4 h.

### *Síntese do catalisador*

O catalisador suportado foi sintetizado por impregnação úmida, sendo calcinado posteriormente até 500 °C por 8 h. O catalisador foi pastilhado e moído até a faixa de granulometria requerida (0,35 mm - 0,85 mm) para ser introduzido no reator. As pastilhas foram feitas com grãos de catalisador já pronto, 4 g de material foram colocados em um pastilhador de diâmetro de 20 mm e ficaram sob pressão de 152,9  $\text{kgf/cm}^2$  por cerca de um minuto. As pastilhas foram moídas e separadas em peneiras.

### *Caracterização do catalisador*

Para a caracterização do catalisador suportado  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram aplicadas as seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX) de amostra seca e calcinada, Redução à Temperatura Programada (RTP) e Dessorção à Temperatura Programada de  $\text{NH}_3$ . Antes das análises de Redução à Temperatura Programada e Dessorção à Temperatura Programada de  $\text{NH}_3$ , a amostra foi submetida a um tratamento com  $\text{N}_2$  por 1 h a 300 °C com fluxo de gás de 20  $\text{cm}^3/\text{min}$  para secagem, remoção e/ou limpeza de possíveis materiais adsorvidos durante a manipulação da amostra.

Difração de Raios X (DRX): a análise de difração de raios X de todos os catalisadores e suportes foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. A fonte de radiação de emissão foi de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $1^\circ/\text{min}$  na varredura, 40 kV e 30 mA).

Redução à Temperatura Programada (RTP): as análises foram feitas com 0,11168 g de catalisador em um reator de quartzo com leito sinterizado. O reator foi alimentado com uma mistura de gás redutor contendo 1,75% de  $\text{H}_2$  e 98,25% de argônio a uma vazão de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ . A velocidade de aquecimento foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde a temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica, da vazão do gás depois de passar pela amostra e da temperatura in situ.

Dessorção à Temperatura Programada de  $\text{NH}_3$ : foram usados 0,1166 g de amostra no interior de um reator de quartzo em “U”, e a análise foi feita no equipamento de marca Quantachrome modelo Chembet-3000. Em seguida, tanto os catalisadores como as amostras foram submetidos à redução. Nessa etapa uma mistura gasosa  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (5% vol. de  $\text{H}_2$ ) foi alimentada ao reator de quartzo em forma de “U”, contendo a amostra, por uma hora sob uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  da temperatura ambiente até  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e então permaneceu nessa temperatura por 1 h. Depois desses tratamentos, a adsorção de  $\text{NH}_3$  foi realizada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min com vazão de  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$  da mistura  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (5% vol de  $\text{NH}_3$ ). E então foi realizada a purga no sistema por 2 h com fluxo de  $\text{N}_2$  com vazão de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , ainda a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, houve a termodessorção de  $\text{NH}_3$ , ainda sob o mesmo fluxo de  $\text{N}_2$  descrito acima, com uma rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . A quantificação da amônia consumida leva à quantidade de sítios ácidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de Dessorção de Amônia com Temperatura Programada (DTP- $\text{NH}_3$ ) realizada para o catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 1) observou-se a variação da intensidade dos picos em relação à temperatura. A acidez correspondente foi observada a uma temperatura de  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  com um valor de  $2,326 \text{ mmol}$  de  $\text{NH}_3/\text{g}$ . Na análise de Redução à temperatura programada (RTP) do catalisador (Figura 2) notou-se duas reduções do  $\text{NiO}$ , uma à  $472 \text{ }^\circ\text{C}$ , e outra à  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  referente à redução de  $\text{NiO}$  mais fortemente aderido ao suporte (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2013). No difratograma do catalisador fresco obteve-se a presença de cristais de  $\text{NiO}$  em  $2\theta = 37,11^\circ$ ,  $2\theta = 43,18^\circ$  e  $2\theta = 63,13^\circ$ . Também foi identificada a presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $2\theta = 19,63^\circ$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  em  $2\theta = 45,54^\circ$  e  $2\theta = 65,79^\circ$ , sendo estes últimos picos indicativos da forte interação entre o metal, Ni, e o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ARCOTUMAPATHY *et al.*, 2014). No teste catalítico com duração de 4 h, percebeu-se que a reação não ocorreu, uma vez que, pelo balanço de massa, a vazão de entrada foi igual à de saída. Contudo, a adaptação do módulo foi bem sucedida, já que os erros dos testes de vazão do líquido e do gás apresentaram desvios

percentuais de 6,05% e 2,80% respectivamente, indicando não haver vazamentos significativos no módulo. Por fim, um dos motivos que pode ter levado a não ocorrência da reação é o fato do NiO não ter sido reduzido a Ni<sup>0</sup> antes da reação.

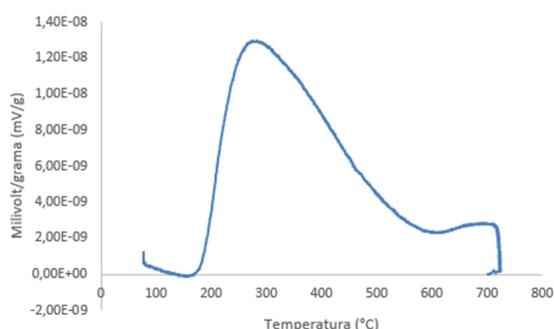


Figura 1 – Análise de DTP-NH<sub>3</sub> do catalisador

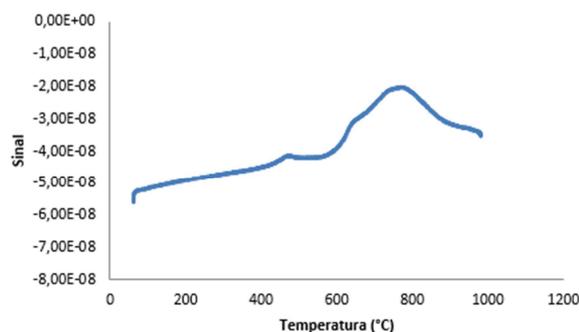


Figura 2 – Análise RTP do catalisador

## CONCLUSÕES

A partir da realização do presente trabalho, não foi possível avaliar a atividade e a seletividade do catalisador escolhido, visto que a reação não ocorreu conforme o esperado. No entanto, os resultados obtidos tiveram a sua importância, uma vez que sugerem que há a necessidade da ativação do catalisador *in situ*, previamente a realização dos testes catalíticos, a qual será realizada em experimentos futuros. Dentre os experimentos realizados, os testes de vazões mássica do líquido e volumétrica do gás expressaram resultados satisfatórios, com erros percentuais médios de 6,05% e 2,80%, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

DANCINI-PONTES, I. **Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017. Disponível em: <http://www.peq.uem.br/dissertacoes-teses>. Acesso em: 22 jun. 2022.

ARCOTUMAPATHY, Viswanathan *et al.* **Catalyst design for methane steam reforming**. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 479, p. 87-102, 16 abr. 2014. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez79.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926860X14002257?via%3Dihub>. Acesso em: 14 abr. 2023.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, Cristina *et al.* **Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures**. *Applied Catalysis A: General*, [s. l.], v. 466, p. 9-20, 13 jun. 2013. Disponível em: <https://www->

32º Encontro Anual de Iniciação Científica  
12º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



23 e 24 de Novembro de 2023

[sciedirect.ez79.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926860X13003475?via%3Dihub](https://sciedirect.ez79.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926860X13003475?via%3Dihub). Acesso em: 20 abr. 2023.