TESTES CATALÍTICOS DA FORMAÇÃO DE ACETALDEÍDO A PARTIR DA DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL

Júlia Leite Ribeiro (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marco Antonio de Almeron Bueno (Coautor), Isabela Dancini Pontes (Coautora), Pedro Henrique Viana Pichitelli Vitor (Coorientador), Marcos de Souza (Orientador). E-mail: ra135655@uem.br (bolsista) Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharias / Engenharia Química (Tecnologia Química – Processos Catalíticos).

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Produção de hidrogênio; Desativação catalítica.

RESUMO

A crescente demanda energética e a busca por fontes renováveis motivam o estudo da reforma do etanol com vapor d'água para produção de hidrogênio, cujo caminho reacional se inicia com a formação de acetaldeído. Este trabalho teve por objetivo testar e avaliar um catalisador para essa primeira etapa e otimizar os parâmetros reacionais. Empregou-se um reator tubular de leito fixo (PBR) aquecido em forno com controle programável, alimentado com mistura de água e etanol e mantido sob fluxo de nitrogênio. O catalisador de óxido de zinco suportado em sílica (ZnO/SiO_2) foi ativado por rampa térmica e avaliado ao longo de quatro horas, com coleta de amostras líquidas e gasosas analisadas por cromatografia. Os resultados mostraram desempenho inicial insatisfatório, com conversão em torno de 13%, seguida de desativação severa que levou o sistema à inatividade prática em quatro horas. A detecção de eteno confirmou a atividade dos sítios ácidos da sílica na desidratação do etanol. No entanto, após três horas de reação, os únicos produtos observados foram acetaldeído e hidrogênio em baixa quantidade, evidenciando a desativação seletiva desses sítios ácidos em comparação aos sítios desidrogenantes de óxido de zinco. Conclui-se que o ZnO/SiO_2, nas condições testadas, apresenta baixa estabilidade, atribuída à deposição de coque e à possível sinterização, indicando a necessidade de otimizar temperatura e vazão e de aprimorar a dispersão da fase ativa de zinco e a formulação do catalisador nas etapas seguintes. Os dados obtidos fornecem base técnica concreta para o ajuste dos parâmetros e a busca por um sistema catalítico mais eficiente e estável.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a modernização de diversos setores elevaram a demanda por energia, cenário que tende a se agravar e a intensificar a dependência de fontes não renováveis e a emissão de gases de efeito estufa. Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de alternativas renováveis, entre as quais se destaca a reforma do etanol, processo que produz hidrogênio a partir de reações catalíticas tendo o etanol como matéria-prima de caráter sustentável, considerada neutra em relação ao ciclo do carbono (Haryanto *et al.*, 2005).

A reforma do etanol com vapor d'água é um processo endotérmico que converte etanol e vapor d'água, na presença de catalisador, em hidrogênio e outros

subprodutos, como dióxido de carbono. Trata-se, porém, de um sistema complexo, no qual ocorrem reações paralelas indesejáveis, tais como a desidratação do etanol, a decomposição do acetaldeído e a formação de coque, que dependem fortemente da temperatura, da razão molar etanol/água e, sobretudo, do catalisador empregado (Mattos *et al*., 2012; Punase; Rao; Vijay, 2019).

Para favorecer a rota desejada, seleciona-se um catalisador seletivo à formação de acetaldeído — primeira etapa do caminho reacional — evitando grande parte dos subprodutos indesejáveis (Ogo; Sekine, 2020; Tormena; Pontes, 2019). Este trabalho concentra-se na avaliação do óxido de zinco suportado em sílica (ZnO/SiO_2), material de reconhecida estabilidade térmica e seletividade para o acetaldeído em temperaturas intermediárias, tomado como sistema de referência frente a catalisadores à base de cobre, cuja elevada atividade é limitada pela suscetibilidade à sinterização (Liu *et al*., 2022). O objetivo geral é testar e avaliar o catalisador para a produção de acetaldeído e otimizar os parâmetros reacionais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos em um reator tubular de leito fixo (PBR) posicionado verticalmente no interior de um forno elétrico com controle programável de temperatura. Para simular as condições iniciais de uma reforma a vapor, a alimentação foi uma mistura líquida de água e etanol, a qual foi realizada por bomba, garantindo vazão constante até o vaporizador, onde a mistura foi aquecida e combinada ao fluxo de nitrogênio antes de atingir o leito catalítico. Como gases auxiliares, empregaram-se nitrogênio (N_2) como gás de arraste e argônio e ar comprimido para operação do sistema cromatográfico. Utilizou-se 1 g de óxido de zinco suportado em sílica (ZnO/SiO_2), acomodado no centro do reator e suportado por pó de vidro para evitar o arraste de sólidos.

A ativação do catalisador foi realizada por programação térmica controlada, com rampa de 50 °C até a isoterma de reação, incluindo patamares intermediários a 100 °C e 200 °C. Na fase reacional, mantida a 300 °C sob fluxo constante de nitrogênio, monitorou-se horariamente a vazão de produtos líquidos e coletaram-se amostras das fases líquida e gasosa para análise de composição por cromatografia. Ao todo, foi realizado um único teste catalítico, sob condições reacionais estabelecidas, com o catalisador ZnO/SiO_2, avaliado ao longo de quatro horas, o que permitiu avaliar a atividade inicial e a estabilidade do catalisador frente à desativação, além de sua conversão e seletividade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O perfil de conversão em função do tempo (Figura 1) do teste reacional do catalisador ZnO/SiO_2 revelou desempenho inicial insatisfatório, na faixa de 13%, seguido de desativação severa e acelerada ao longo da operação contínua, culminando em inatividade prática próxima a 0% na quarta hora. A baixa atividade inicial sugere que as condições reacionais — temperatura, vazão dos reagentes ou dispersão da fase ativa no suporte — não foram plenamente favoráveis à conversão desejada, enquanto o declínio acentuado indica fenômenos de bloqueio ou degradação do material, como deposição de coque ou sinterização térmica do zinco.

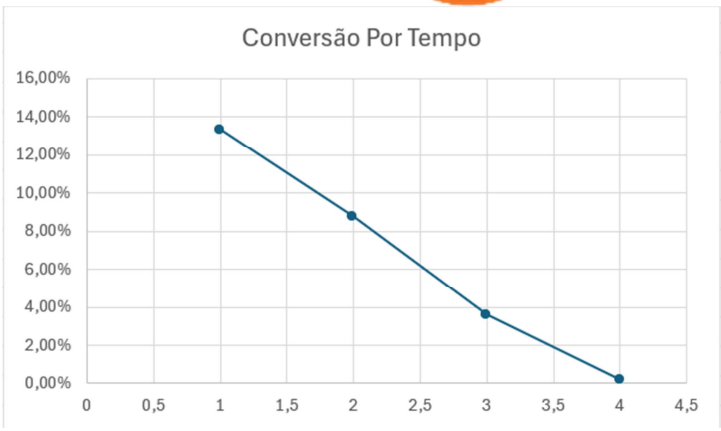


Figura 1 – Perfil de conversão em função do tempo.

A análise da vazão molar de saída dos gases (Figura 2) mostrou o hidrogênio (H_2) e o monóxido de carbono (CO) como produtos majoritários, acompanhados de eteno. A presença de eteno evidencia a via de desidratação, confirmando a atividade de sítios ácidos do suporte de sílica. Observa-se queda acentuada e em estágios na produção de todos os gases: a formação de eteno e CO cessa por volta da terceira hora, enquanto o H_2 persiste em níveis reduzidos, sugerindo desativação seletiva, com os sítios ácidos e de formação de CO sofrendo coqueificação mais rápida que os sítios da fase ativa de desidrogenação.

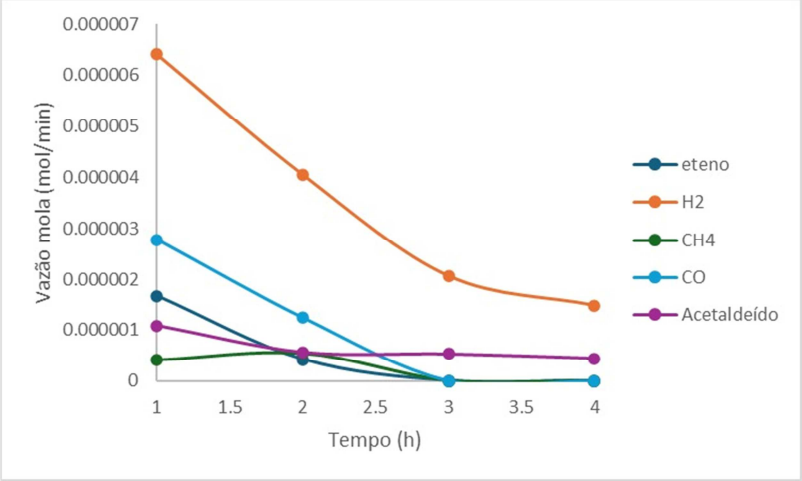


Figura 2 – Perfil da vazão molar dos produtos em função do tempo.

O perfil de seletividade confirma a ocorrência simultânea de múltiplas rotas nas duas primeiras horas, com o eteno apresentando a maior seletividade inicial, acompanhado de CO e acetaldeído. A partir da terceira hora, a seletividade ao acetaldeído e H_2 torna-se total, concomitantemente à supressão da formação de eteno, CO e metano. Esse comportamento corrobora a hipótese de desativação seletiva: a via de formação do acetaldeído torna-se a única rota ativa nas horas finais, ainda que sob conversão global já reduzida, tendendo à inatividade prática.

CONCLUSÕES

Os dados experimentais evidenciaram desempenho inicial insatisfatório do ZnO/SiO_2, com conversão em torno de 13%, seguida de desativação severa que levou o sistema à inatividade prática em quatro horas, indicativo de deposição de coque ou sinterização da fase ativa. A detecção de eteno confirmou que a acidez do suporte de sílica promove rotas paralelas indesejadas, como a desidratação do etanol, o que demanda ajustes futuros na composição do suporte ou na dispersão do metal. Apesar dos desafios de estabilidade, os resultados fornecem base técnica concreta para otimizar os parâmetros reacionais — especialmente temperatura e vazão — e para aprimorar a estabilidade da fase ativa de zinco — mitigando a deposição de coque e a sinterização — nas próximas etapas, em busca de um sistema mais eficiente e estável.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à Fundação Araucária, pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/FA), e à Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura e apoio à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.

LIU, Q.; ZHOU, H.; JIA, Z. Hydrogen production by ethanol reforming on supported Ni–Cu catalysts. *ACS Omega*, v. 7, n. 5, p. 4577-4584, 2022.

MATTOS, L. V. *et al.* Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 4094-4123, 2012.

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

PUNASE, K. D.; RAO, N.; VIJAY, P. A review on mechanistic kinetic models of ethanol steam reforming for hydrogen production using a fixed bed reactor. *Chemical Papers*, v. 73, n. 5, p. 1027-1042, 2019.

TORMENA, M. M. L.; PONTES, R. M. A DFT/EDA study of ethanol decomposition over Pt, Cu and Rh metal clusters. *Molecular Catalysis*, v. 482, p. 110694, 2019.