

Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores esféricos mesoporosos de Ni/Al₂O₃ para geração de hidrogênio

Humberto V. Fajardo^{1*} (PG), Daniela Z. Mezalira¹ (PG), Giselle B. Nuernberg¹ (PG), Rusiene M. de Almeida¹ (PG), Luiz F. D. Probst¹(PQ). hfajardo@qmc.ufsc.br

1. Laboratório de Catálise Heterogênea – Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis – SC.

Palavras Chave: Hidrogênio, etanol, catálise.

Introdução

O H₂ terá um papel de destaque no futuro cenário da economia mundial, por ser um combustível limpo, renovável e eficiente. Uma rota alternativa que vem se mostrando promissora na produção de H₂ é a reforma a vapor do etanol, que pode ser produzido diretamente via fermentação de biomassa, sendo interessante para os países da América Latina, em particular o Brasil, por ser um dos grandes produtores mundiais de cana-de-açúcar, e conseqüentemente deste álcool [1]. Em adição, tal processo aparenta ser promissor no controle da produção de CO₂, uma vez que o CO₂ gerado no processo de reforma é consumido pela biomassa, fechando um ciclo, não contribuindo para o agravamento do efeito estufa [2]. Sabendo que a reforma a vapor do etanol é factível do ponto de vista termodinâmico [1,2], o objetivo do presente trabalho é, portanto, aplicar novos e efetivos catalisadores esféricos a base de Ni/Al₂O₃ para geração de H₂ com elevada seletividade, via reforma a vapor do etanol. O método de síntese desenvolvido [3], consiste na obtenção de uma esfera híbrida composta de hidróxido de alumínio e o biopolímero quitosana. Através da eliminação do polímero pelo tratamento térmico, uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial é obtida. As aluminas obtidas foram impregnadas com Ni (4%p/p), calcinadas em 550 e 700°C (Ni/Al550# e Ni/Al700#) e utilizadas para promover a reforma a vapor do etanol (relação molar H₂O:C₂H₅OH = 3:1) sob pressão atmosférica na faixa de temperatura de 450-650°C, com 100mg do catalisador, sob fluxo da mistura reacional de 30mLmin⁻¹, durante 5h. O N₂ foi utilizado como gás de arraste e padrão interno; os produtos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

As isotermas de adsorção/dessorção (Autosorb-1C) dos materiais obtidos apontam para material mesoporoso. O perfil da curva de redução em temperatura programada para a amostra Ni/Al550# apresentou dois picos de consumo máximo de H₂, o primeiro (~530°C) devido ao Ni mais exposto (NiO) e o segundo em temperatura mais elevada (~800°C) devido ao Ni presente no interior dos poros e

possuindo uma maior interação com o suporte (NiAl₂O₄). Para Ni/Al700# um pico de consumo máximo de H₂ foi observado em 830°C, indicando uma maior interação metal-suporte, característico da fase NiAl₂O₄. Os resultados de difração de raios-X (Philips X'Pert) indicam a presença da fase γ -Al₂O₃ para as amostras puras, já para o material impregnado, picos de difração relacionados às fases NiO e NiAl₂O₄ foram observados. Ambos catalisadores se mostraram bastante ativos frente à reação de reforma, com valores de conversões médias do etanol maiores que 95%. O catalisador Ni/Al700# em 450°C apresentou somente a formação de eteno (produto da desidratação do etanol) devido, sobretudo, à ação dos sítios ácidos presentes no suporte (γ -Al₂O₃), uma vez que este catalisador apresentou forte interação metal-suporte. Já para Ni/Al550#, na mesma temperatura reacional, verificou-se a presença de H₂ (61.5%), CH₄ (0.5%), CO₂ (1.4%), C₂H₄ (34.6%) e acetaldeído (2%), evidenciando a ação da fase ativa (Ni), favorecendo a quebra da ligação C-C. Em adição, Ni/Al550# apresentou o maior valor de seletividade em H₂, 89%, na temperatura reacional de 650°C. Observou-se, para ambos catalisadores, um aumento na seletividade em H₂, com o aumento da temperatura reacional, sugerindo a ocorrência da reforma do eteno que é favorecida pelo excesso de H₂O no sistema.

Conclusões

Os catalisadores se mostraram ativos frente a reação de reforma e produziram uma mistura gasosa rica em H₂. Em todos os casos não foi detectada a presença de CO sugerindo que os catalisadores possam ser considerados para produção de H₂ para aplicações em células combustíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq.

¹ Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G. e Laborde, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 665.

² Comas, J.; Mariño, F.; Laborde, M. e Amadeo, N. *Chem. Eng. Journal* **2004**, *98*, 61.

³ Fajardo, H.V.; Martins, A.O.; de Almeida, R.M.; Noda, L.K.; Probst, L.F.D.; Carreño, N.L.V.; Valentini, A. *Mat. Lett.* **2005**, *59*, 3963.