

Exsolução de Nanopartículas de Ni⁰ em CeO₂ para Produção de Hidrogênio via Reforma a Vapor do Etanol

Emerson L. S. Veiga^{1*}, Julia P. Rodrigues¹, Dryade F. de Paula¹, Stéfany S. Figueiredo¹, Fernando Piazzolla¹, Fabio C. Fonseca¹.

¹Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares (IPEN-CNEN), 05508-000 São Paulo, SP, Brasil.
e-mail: emerson.lui.veiga@gmail.com

Resumo

RESUMO - Este estudo demonstra o desenvolvimento de catalisadores de CeO₂ com nanopartículas de Ni⁰ geradas por exsolução, para produção de hidrogênio via reforma a vapor de etanol. O material Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_{2-δ} foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, calcinado (500 °C) e reduzido em diferentes temperaturas (600 °C e 800 °C). A difratometria de raios X confirmou inserção de Ni²⁺ na estrutura e formação de Ni⁰ após redução. Micrografias revelaram partículas entre 20–30 nm para a amostra calcinada e o surgimento de pontos claros indicando Ni⁰ na superfície das amostras reduzidas. Testes catalíticos (600 °C, 18 h, H₂O:etanol=3:1) mostraram >90% conversão de etanol e ~70% H₂ para amostra reduzida a 600 °C, contra ~80% conversão e ~63% H₂ para a reduzida a 800 °C. A menor atividade a 800 °C deve-se à redução da área superficial. Além disso, a produção de CO sugere inibição da reação de deslocamento gás-água nas condições reacionais.

Palavras-chave: Exsolução, reforma a vapor do etanol, biocombustíveis, hidrogênio, óxido de cério.

ABSTRACT - This study demonstrates the development of CeO₂ catalysts with Ni⁰ nanoparticles generated by exsolution for hydrogen production via ethanol steam reforming. The Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_{2-δ} material was synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method, calcined (500 °C), and reduced at different temperatures (600 °C and 800 °C). X-ray diffractometry confirmed Ni²⁺ insertion into the structure and Ni⁰ formation after reduction. Micrographs revealed particles between 20–30 nm for the calcined sample and the emergence of bright spots indicating Ni⁰ on the surface of the reduced samples. Catalytic tests (600 °C, 18 h, H₂O:ethanol=3:1) showed >90% ethanol conversion and ~70% H₂ for the sample reduced at 600 °C, versus ~80% conversion and ~63% H₂ for the sample reduced at 800 °C. The lower activity at 800 °C is due to the reduction in surface area. Furthermore, CO production suggests inhibition of the water-gas shift reaction under the reaction conditions.

Keywords: Exsolution, ethanol steam reforming, biofuels, hydrogen, cerium oxide.

Introdução

A crescente demanda energética e os impactos ambientais dos combustíveis fósseis impulsionam alternativas sustentáveis, como o hidrogênio (H₂). A reforma a vapor de etanol (RVE) destaca-se por gerar H₂ de forma renovável, utilizando um biocombustível de grande produção no Brasil (1,2). Contudo, catalisadores duradouros e eficientes são essenciais. Níquel (Ni) é uma alternativa econômica aos metais nobres, mas sofre com desativação durante longos períodos de reação (2). Estratégias como a exsolução de nanopartículas de Ni⁰ em CeO₂ surgem como solução promissora, melhorando dispersão e estabilidade, em comparação aos catalisadores impregnados de maneira tradicional (3).

Este trabalho visa desenvolver um catalisador eficiente de CeO₂ decorado com nanopartículas de Ni⁰ para produção de H₂ via RVE.

Experimental

Síntese e caracterização dos catalisadores.

A composição Ce_{0.9}Ni_{0.1}O_{2-δ} (NCO) foi obtida por via hidrotermal assistida por micro-ondas (SynthWave,

Milestone). Soluções aquosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O foram misturadas (30 min, 25 °C) e o pH ajustado a 10,0 ± 0,2 com NH₄OH (28%). O gel formado foi transferido para reatores de Teflon® a 180 °C por 1 h (pressão interna de ~110 bar). Posteriormente, o material foi seco e calcinado a 500 °C. As amostras calcinadas foram caracterizadas por diferentes técnicas. Parte das amostras passou por redução em H₂ a 600 °C e 800 °C, para gerar nanopartículas metálicas de níquel por exsolução.

Testes catalíticos para a reação de Reforma a Vapor do Etanol

Os ensaios ocorreram em reator de leito fixo de quartzo (Ø 4 mm), utilizando 50 mg de catalisador. Após aquecimento à temperatura de reação sob N₂ (60 mL min⁻¹), manteve-se o sistema por 18 h a 600 °C, utilizando uma razão molar de H₂O:etanol igual a 3:1, via dois fluxos independentes de N₂ (30 mL min⁻¹) em saturadores com temperaturas de 20 °C (etanol) e 60 °C (água). Os efluentes foram analisados em tempo real por cromatografia gasosa. A conversão de etanol, distribuição de produtos e rendimento de H₂ foram calculados a partir dos cromatogramas.

Resultados e Discussão

A análise dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 1 mostra que o método de síntese foi adequado para a obtenção de materiais com fase única após a calcinação. As reflexões dos planos cristalinos do CeO_2 foram colocadas como referência para comparação. Observa-se um pequeno deslocamento dos picos da amostra NCO calcinada (em vermelho) em direção a ângulos menores, o que é coerente com a inserção de Ni^{2+} na estrutura cristalina, de acordo com a Lei de Bragg.

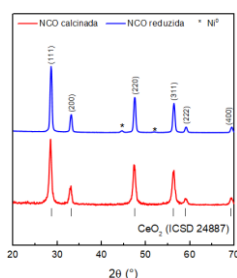


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras NCO calcinada (vermelho) e NCO reduzida a 600 °C (azul).

Para a amostra reduzida (em azul) a 600 °C, são observados dois picos referentes à fase secundária de Ni^0 , o que indica o sucesso do processo de exsolução do níquel na superfície do material. Além disso, verifica-se um deslocamento dos picos em direção a ângulos maiores, evidenciando que a saída do níquel da estrutura afeta os parâmetros de rede da matriz óxida, conforme esperado. O mesmo comportamento foi identificado para a amostra reduzida a 800 °C (não mostrado).

As micrografias obtidas por MET, apresentadas na Figura 2, mostram partículas com tamanho na faixa de 20–30 nm para a amostra calcinada (Figura 2a). Para as amostras reduzidas a 600 °C e 800 °C (Figuras 2b e 2c, respectivamente), observa-se um aumento no tamanho das partículas devido à maior temperatura empregada. Além disso, pontos mais claros são visíveis nas superfícies das amostras, confirmando a formação de Ni^0 após o tratamento redutor.

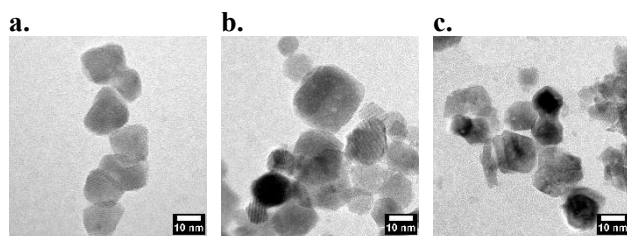


Figura 2. Micrografias de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) das amostras: (a) calcinada, (b) reduzida a 600 °C e (c) reduzida a 800 °C.

Após a caracterização estrutural e morfológica as amostras foram submetidas a ensaios catalíticos para a reação de reforma a vapor do etanol. A conversão de etanol e a distribuição dos produtos obtidos são mostrados na Figura 3:

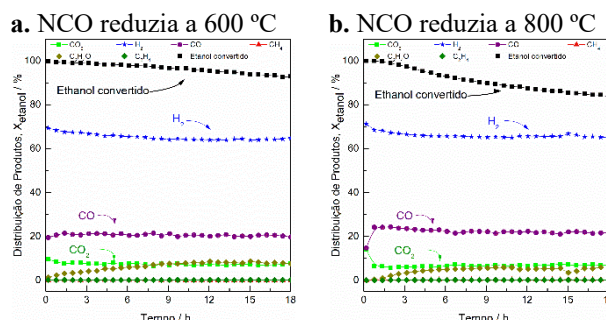


Figura 3. Conversão de etanol e distribuição de produtos da reação RVE a 600 °C com razão molar H_2O /etanol: 3:1

A Figura 3a apresenta os resultados da amostra reduzida a 600 °C. Essa amostra atingiu mais de 90% de conversão de etanol após 18 horas de teste, com produção de ~70% de H_2 (eficiência de 93%) e subprodutos como CO e CO_2 . A elevada concentração de CO indica que a reação de deslocamento gás-água não foi favorecida nessas condições. Analogamente, a amostra reduzida a 800 °C também apresentou conversão significativa de etanol (~80%), com produção de ~63% de H_2 (eficiência de 84%). A menor atividade desta amostra é consequência da redução da área superficial específica (de 25 m^2/g para 10 m^2/g) com o aumento da temperatura de redução.

Conclusões

A exsolução de Ni^0 em CeO_2 produz catalisadores eficientes para reforma a vapor de etanol. Temperaturas de redução mais baixas (600 °C) são suficientes para a formação de níquel metálico na superfície do CeO_2 , maximizando a atividade catalítica. Os resultados demonstram que a exsolução é uma alternativa viável para aumentar a eficiência e durabilidade de catalisadores de níquel.

Agradecimentos

IPEN, CNPq, FAPESP, FUNDEP.

Referências

- Kabeyi MJB, Olanrewaju OA, *Front Energy Res.* **2022**, 9.
- Kovač A, Paranos M, Marciuš D. *Int J Hydrogen Energy* **2021**, 61, 10016–35.
- A.J. Carrillo, L. Navarrete, M. Laquiem, M. Balaguer, J.M. Serra, *Mater. Adv.* **2021**, 2924–2934.