

Efeito do teor de magnésio como promotor em catalisadores de níquel para produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol

Thais V. S. Lima^{1,*}, Robinson L. Manfro¹ e Mariana M. V. M. Souza¹

¹Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
*viera.thais@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O hidrogênio tem se destacado como vetor energético limpo e renovável, e a reforma a vapor de etanol é uma rota promissora para sua produção sustentável. Neste trabalho, sintetizaram-se três catalisadores – Ni/Al₂O₃ (NiAl) e Ni/MgO- Al₂O₃ com 5 % (Ni5MgAl) e 10 % m/m de MgO (Ni10MgAl) – por impregnação úmida e calcinação a 500 °C. Os ensaios, realizados em reator de leito fixo a 400, 500 e 600 °C (2 h cada) e estabilidade de 30 h a 500 °C, mostraram que ambos os catalisadores promovidos superaram o NiAl em conversão e rendimento de H₂, com Ni5MgAl ligeiramente superior. Contudo, o Ni5MgAl apresentou formação de coque comparável ao NiAl, enquanto o Ni10MgAl exibiu menor deposição de carbono.

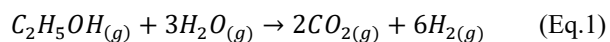
Palavras-chave: hidrogênio, reforma, etanol, catalisadores, níquel.

ABSTRACT - Hydrogen has emerged as a clean, renewable energy vector, and ethanol steam reforming is a promising route for its sustainable production. In this work, three catalysts were synthesized—Ni/ Al₂O₃ (NiAl) and Ni/MgO- Al₂O₃ with 5 % (Ni5MgAl) and 10 % w/w MgO (Ni10MgAl)—by wet impregnation and calcination at 500 °C. Tests conducted in a fixed-bed reactor at 400, 500, and 600 °C (2 h each) and a 30 h stability run at 500 °C showed that both promoted catalysts outperformed NiAl in conversion and H₂ yield, with Ni5MgAl slightly superior. However, Ni5MgAl exhibited coke formation comparable to NiAl, whereas Ni10MgAl showed lower carbon deposition.

Keywords: hydrogen, reforming, ethanol, catalysts, nickel.

Introdução

Atualmente, o hidrogênio surge como uma fonte essencial de energia limpa, desempenhando papel fundamental na transição para um sistema energético sustentável. Sua versatilidade e capacidade de reduzir as emissões de carbono são determinantes para um futuro mais eficiente e ambientalmente responsável (1). Nesse contexto, a reforma a vapor de etanol destaca-se como uma alternativa promissora para a produção sustentável de hidrogênio (2), uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis amplamente disponíveis, como a cana-de-açúcar (3). Esse processo termocatalítico converte o etanol em hidrogênio (Eq. 1), contribuindo para a diversificação da matriz energética.



Os catalisadores convencionais utilizados neste processo, especialmente os sistemas de níquel suportados em alumina, enfrentam desafios significativos (4). A formação excessiva de coque, decorrente de reações paralelas nos sítios ácidos da alumina (5), frequentemente resulta na desativação precoce desses catalisadores. Para contornar essa limitação, a incorporação de promotores com caráter básico no suporte de alumina é uma boa alternativa para reduzir a deposição de coque (6,7), melhorando a estabilidade do catalisador,

além de favorecer a dispersão das partículas de níquel, o que potencializa a atividade catalítica (8).

O principal objetivo deste trabalho consiste em investigar o desempenho dos catalisadores à base de níquel suportados em Al₂O₃ e MgO- Al₂O₃ no processo de reforma a vapor de etanol, com especial atenção ao efeito do teor de magnésio no suporte.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Foram preparados três catalisadores: um Ni/Al₂O₃ (denominado NiAl) e dois Ni/MgO-Al₂O₃ (denominados Ni5MgAl e Ni10MgAl) diferenciando-se somente pelo teor de MgO no suporte, um com 10% (m/m) e outro 5% (m/m).

Para a preparação dos suportes, pesou-se a massa de Mg(NO₃)₂.6H₂O correspondente ao teor desejado em %massa de MgO. Essa massa foi solubilizada em água destilada e adicionada à γ -alumina. A solução ficou por 2h a 100 rpm no rotaevaporador, seguido de secagem a 80 °C até evaporação completa da água. O material seco foi colocado na estufa a 110 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 3 h sob uma vazão de ar de 60 mL.min⁻¹, garantindo a formação do óxido misto MgO-Al₂O₃ antes da introdução do níquel.

Na etapa de impregnação de Ni, pesou-se a massa de Ni(NO₃)₂.6H₂O correspondente ao teor de 20% (m/m) de NiO. Essa massa foi solubilizada em água destilada e

adicionada aos suportes anteriormente preparados seguindo os mesmos passos e parâmetros da etapa anterior.

Para a obtenção do catalisador NiAl o processo foi o mesmo, porém impregnando a massa de nitrato de níquel correspondendo a 20% (m/m) de NiO diretamente na γ -alumina, sem a presença de MgO no suporte.

Caracterização dos catalisadores

As fases cristalinas dos catalisadores no estado calcinado, reduzido (sob as mesmas condições de redução pré-reação), pós-reação de estabilidade e também dos suportes foram analisadas em um difratômetro da marca Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA). O intervalo analisado foi de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo. A atribuição dos picos baseou-se nos padrões JCPDS.

Os perfis de redução foram obtidos por redução à temperatura programada (TPR), onde as amostras foram primeiro pré-tratadas para remoção de umidade, com aquecimento até 150°C sob vazão de Ar ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, fez-se a redução utilizando $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 2 % (v/v) H_2/Ar e aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C , mantendo a mesma taxa de aquecimento. Os gases foram analisados em espectrômetro de massas Pfeiffer QMG-220.

O teor de coque nos catalisadores após os testes de estabilidade foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TA SDT-Q600. As amostras foram aquecidas até 1000°C a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob vazão de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, permitindo quantificar as perdas de massa associadas à oxidação dos depósitos de carbono.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em unidade reacional de fluxo contínuo empregando reator de leito fixo à pressão atmosférica. Sob vazão de hélio de $129\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a solução de etanol 10 % (v/v) foi alimentada à unidade a $0,254\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e vaporizada a 200°C . Utilizou-se 75 mg de catalisador diluídos em 300 mg de SiC em todos os testes. Antes de cada reação os catalisadores foram reduzidos in situ a 800°C durante 30 min, empregando uma mistura redutora composta por 33% H_2/N_2 com vazão de $90\text{ mL}/\text{min}$.

Foram realizados testes catalíticos em diferentes temperaturas (400 , 500 e 600°C , 2 h em cada temperatura) e a estabilidade catalítica foi avaliada durante 30 h a 500°C , para todos os catalisadores. O efluente reacional foi resfriado a 4°C para separação das fases gasosa e líquida. Os produtos gasosos foram analisados on-line por cromatografia gasosa, enquanto os produtos líquidos foram analisados por cromatografia líquida (HPLC).

A análise da fase gasosa foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com coluna Carboxen 1010 acoplada com um detector de

condutividade térmica (TCD) e coluna Rt-QPLOT acoplada com um detector de ionização por chama (FID).

A análise da fase líquida foi realizada em HPLC Shimadzu, modelo Prominence, com detector UV/Vis e coluna Bio-Rad, modelo Aminex HPX-87H ($300 \times 7,8\text{ mm}$). A fase móvel utilizada nas análises foi uma solução de $0,005\text{ M}$ de H_2SO_4 , com vazão de $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Análise dos dados obtidos a partir do CG e HPLC

Os dados foram tratados da seguinte forma: a conversão a gás foi obtida pela razão entre o fluxo molar de carbono nos produtos gasosos e o fluxo molar de carbono na alimentação; a conversão global de etanol, pela diferença entre os fluxos molares de etanol de entrada e saída normalizada pelo fluxo de alimentação; o rendimento de H_2 , pela relação entre o fluxo molar de hidrogênio gerado e o fluxo molar de etanol alimentado multiplicado por seis; e a seletividade dos subprodutos (CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_4) foi calculada como a fração do fluxo molar de carbono de cada substância em relação ao total de carbono nos gases formados.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X dos suportes (Fig. 1-3), exibiram picos em $2\theta = 46,8^\circ$ e $66,7^\circ$ (JCPDS 86-1410), correspondentes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sem detecção de picos associados ao MgO nos sistemas Ni5MgAl e Ni10MgAl, o que indica uma boa dispersão do MgO no suporte. Após calcinação, todos os catalisadores apresentam picos referentes ao NiO em $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $63,3^\circ$, $75,5^\circ$ e $79,5^\circ$ (JCPDS 47-1049), que desaparecem após redução em H_2 , dando lugar aos picos de Ni metálico em $2\theta = 44,5^\circ$, $51,8^\circ$ e $76,4^\circ$ (JCPDS 04-0850), comprovando a conversão completa de NiO em Ni⁰. No pós-reação, um pico em $2\theta = \sim 26^\circ$ evidencia a deposição de carbono — mais acentuada em NiAl e Ni5MgAl — ao passo que a ausência de picos de NiO confirma a estabilidade da fase metálica. A atenuação dos picos de Ni⁰ nas amostras pós-reação de estabilidade reflete o recobrimento ou diluição da fase ativa por depósitos de coque.

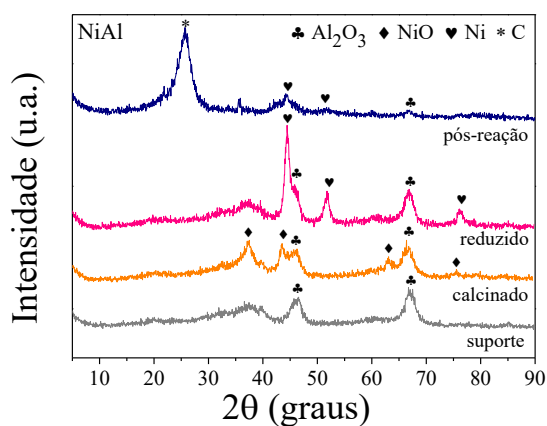


Figura 1. Difratomogramas do catalisador NiAl.

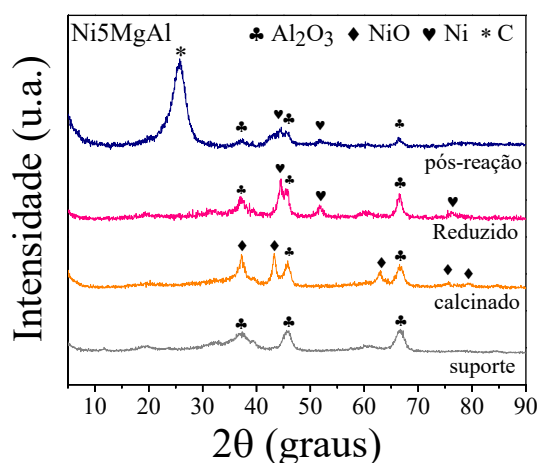


Figura 2. Difratomogramas do catalisador Ni5MgAl.

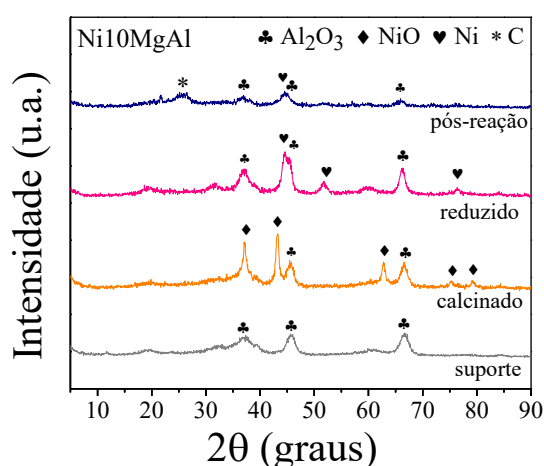


Figura 3. Difratomogramas do catalisador Ni10MgAl.

A Tabela 1 apresenta os tamanhos médios de cristalito de Ni, calculados com base no pico em $2\theta = 51,5^\circ$, escolhido por apresentar menor interferência da fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para os catalisadores reduzidos, os resultados indicam que a

adição de magnésio promoveu a redução do tamanho de cristalito de níquel, sugerindo maior dispersão metálica nos catalisadores com MgO em comparação ao NiAl. Essa maior dispersão pode ser atribuída à interação mais forte entre as partículas de Ni e o suporte promovido. No entanto, após 30 h de reação, observou-se um aumento no tamanho de cristalito do catalisador Ni5MgAl, evidenciando a sinterização da fase ativa, possivelmente correlacionada à sua desativação parcial. Para os catalisadores NiAl e Ni10MgAl, não foi possível determinar com confiabilidade os tamanhos de cristalito pós-reação devido ao elevado nível de ruído nos difratogramas e à intensa diluição do material catalítico pelo coque formado, impossibilitando a avaliação da ocorrência de sinterização nessas amostras.

Tabela 1. Tamanho de cristalito de Ni⁰.

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm)	
	Após redução	Após reação
NiAl	$8,4 \pm 2,0$	-
Ni5MgAl	$5,2 \pm 0,8$	$7,8 \pm 3,0$
Ni10MgAl	$5,6 \pm 1,6$	-

Os perfis de TPR (Fig. 4) evidenciam diferenças claras entre os catalisadores: o Ni10MgAl exibe um amplo pico de redução de 470 a 960 °C (máximo em ~758 °C), sugerindo a presença de NiO fortemente ligado ao suporte e/ou formação de aluminato de níquel; já o Ni5MgAl apresenta três picos bem definidos — em 383 °C (NiO bulk), 647 °C (espécies NiO com forte interação com o suporte) e 879 °C (aluminato de Ni). O NiAl, por sua vez, mostra um perfil semelhante ao do Ni10MgAl, com faixa de 400 a 960 °C e picos em 633 °C e 725 °C. A ausência de picos de aluminato de níquel nos difratogramas sugere que essa fase está extremamente dispersa ou em forma amorfa.

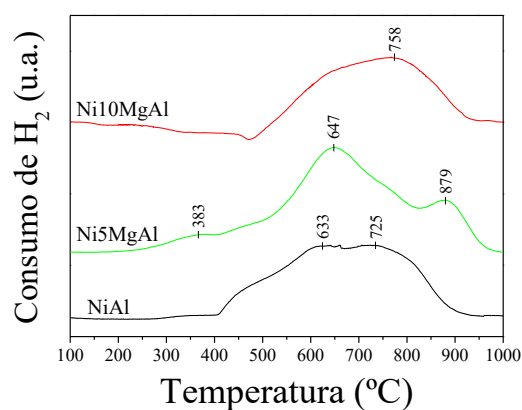


Figura 4. Perfis de redução dos catalisadores.

Testes Catalíticos

Os produtos gasosos obtidos durante os testes foram H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_2H_4 , enquanto o único produto líquido foi o etanol não convertido, nos casos onde não houve conversão total. As conversões de background foram 4,1% (total) e 0,2% (a gás), com traços de CO observados no CG.

Os resultados dos testes de temperatura indicaram um aumento nas conversões global e a gás (Fig. 7), bem como no rendimento de H_2 (Fig. 8), com o aumento da temperatura para todos os catalisadores, o que é esperado devido ao caráter endotérmico da reação de reforma a vapor do etanol. Observou-se que os catalisadores promovidos com magnésio apresentaram desempenho superior ao catalisador sem promotor em todas as temperaturas avaliadas, evidenciando o efeito positivo do MgO na atividade catalítica. Embora o catalisador com 5% de MgO tenha apresentado conversão ligeiramente inferior ao de 10%, seu rendimento em H_2 foi maior.

As diferenças de desempenho entre os catalisadores com 5% e 10% de MgO foram pequenas, sugerindo que a adição de apenas 5% de MgO já é suficiente para promover um aumento significativo na atividade da reforma a vapor do etanol.

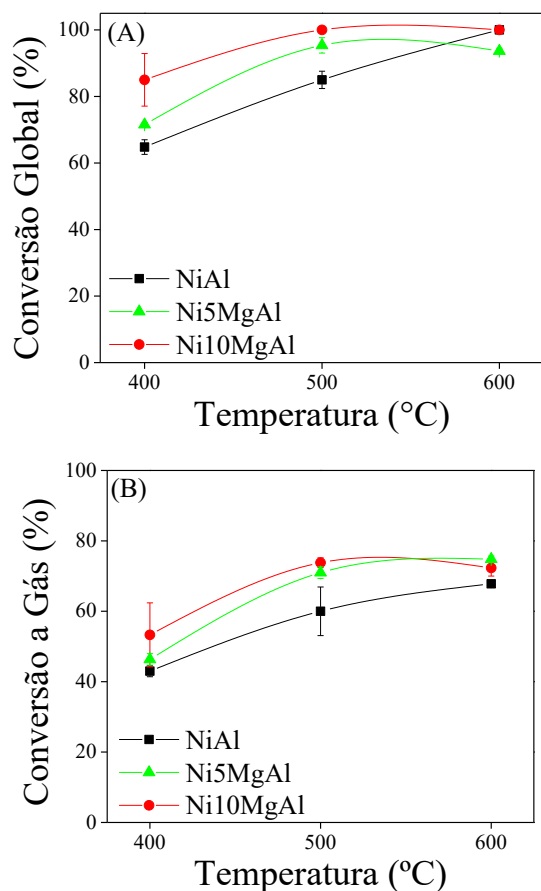


Figura 7. Conversão (A) global e (B) a gás em função da temperatura.

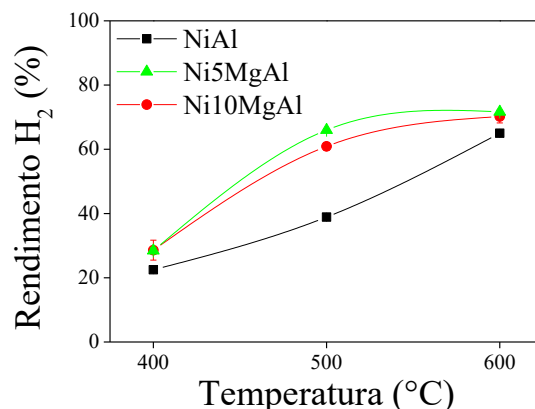
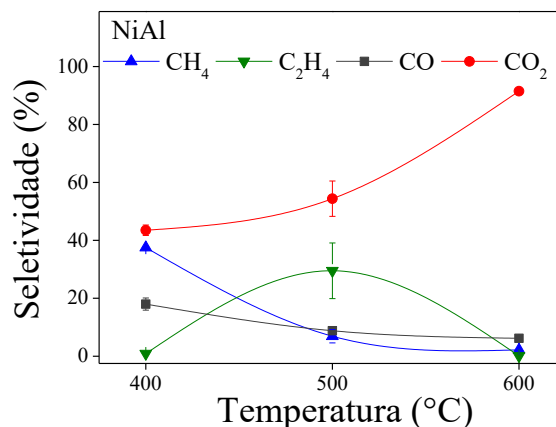


Figura 8. Rendimento de H_2 em função da temperatura.

Através dos gráficos de seletividade dos subprodutos gasosos (Fig. 9) é possível observar que a 500 °C o catalisador NiAl apresentou uma alta seletividade para a formação de eteno, indicando o favorecimento da desidratação do etanol. O eteno é conhecido como um precursor de coque, contribuindo para a desativação do catalisador ao longo do tempo (9). Os catalisadores contendo MgO não apresentaram formação de eteno, indicando que a desidratação do etanol é favorecida pela acidez da alumina (9). Além disso, os catalisadores promovidos mostraram perfis de seletividade bastante semelhantes, reforçando que a adição de MgO favorece a seletividade para os produtos desejados.

Para garantir uma comparação consistente entre os catalisadores, os testes de estabilidade catalítica foram conduzidos a 500 °C. Essa temperatura foi escolhida para evitar que a operação próxima da conversão de 100% (observada a 600 °C) mascarasse eventuais diferenças no desempenho ao longo do tempo.



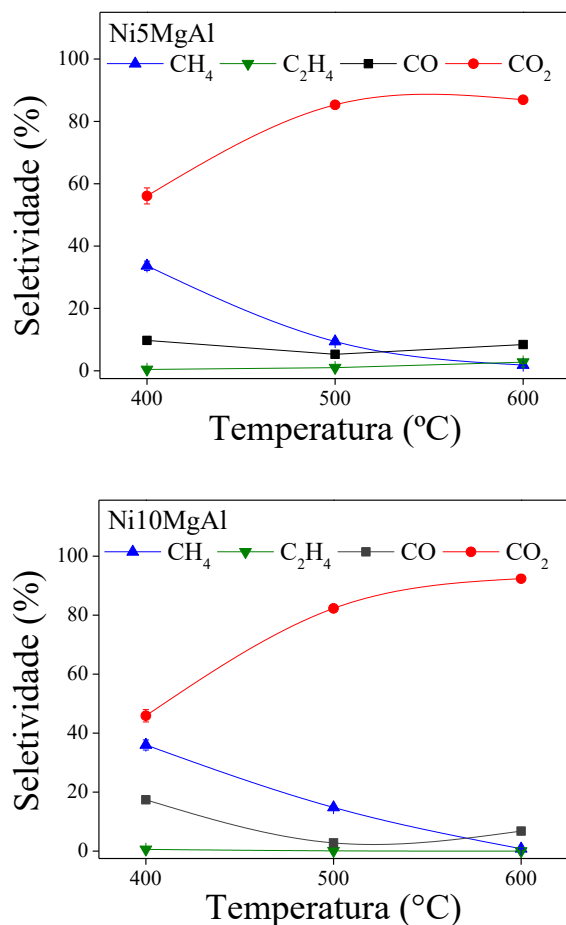


Figura 9. Seletividade dos subprodutos para cada catalisador em função da temperatura.

No teste de estabilidade catalítica, observou-se que as conversões global e a gás (Fig. 10) para o catalisador NiAl aumentaram progressivamente ao longo do tempo, resultando em uma conversão global superior à dos catalisadores promovidos. Ao final das 30 h, a conversão a gás do NiAl ficou similar à do Ni5MgAl e foi superior à observada para o Ni10MgAl. Entretanto, o aumento da conversão do NiAl não foi acompanhado por uma melhora no rendimento de H₂ (Fig. 11), e o balanço de carbono se manteve estável (Fig. 12), enquanto a seletividade para eteno aumentou com o tempo, ultrapassando a formação de CO₂ (Fig. 12). Esses resultados indicam que o aumento na conversão do NiAl não decorre de um favorecimento da reação de reforma, mas da intensificação de reações paralelas, como a desidratação do etanol.

Já os catalisadores promovidos apresentaram o comportamento esperado, iniciando com conversões elevadas (Fig. 10) que sofreram uma redução ao longo do tempo, mantendo uma tendência linear. No final das 30 h, o Ni5MgAl apresentou conversões superiores às do Ni10MgAl. De forma semelhante, ambos os catalisadores

exibiram diminuição de rendimento de hidrogênio ao longo do tempo (Fig. 11), com valores consistentemente mais altos para o catalisador com 5% de MgO. Quanto à seletividade dos subprodutos, os perfis foram muito semelhantes, destacando uma alta e constante seletividade para CO₂, o que confirma o favorecimento da reação de reforma pelo promotor.

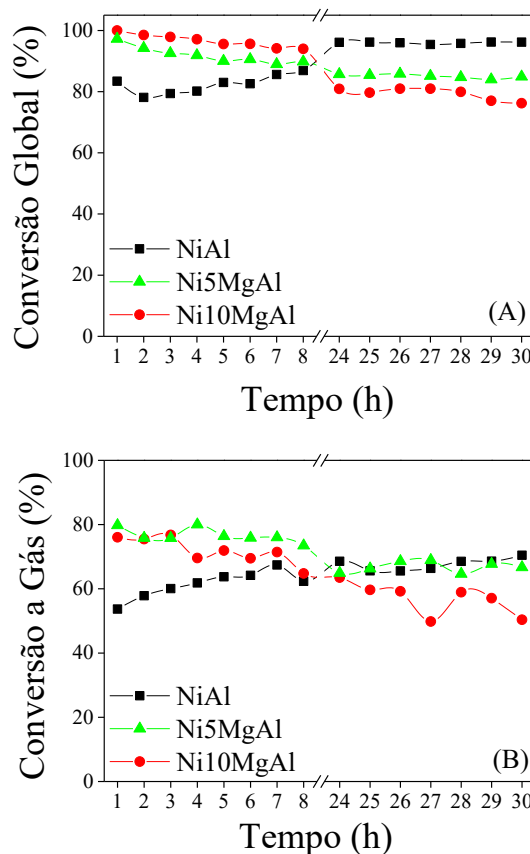


Figura 10. Conversão (A) global e (B) a gás a 500 °C em função do tempo.

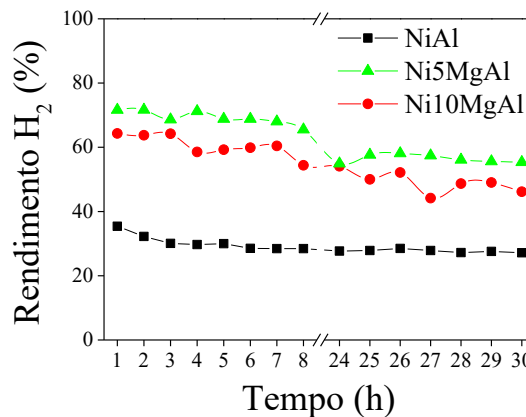


Figura 11. Rendimento de H₂ a 500 °C em função do tempo.

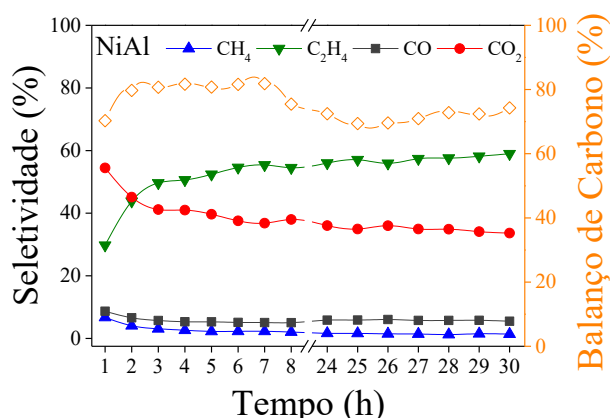


Figura 12. Seletividade dos subprodutos e balanço de carbono para NiAl a 500 °C em função do tempo.

Caracterização dos catalisadores pós-reação

Nas análises de TGA/DTA, a perda de massa até 150 °C foi atribuída à remoção de umidade, enquanto a perda subsequente correspondeu à oxidação do coque depositado. Os catalisadores NiAl e Ni5MgAl exibiram perdas de massa de ~88 % e 81,9 %, respectivamente, em contraste com apenas 17,8 % para o Ni10MgAl, o que indica que este último acumulou quase cinco vezes menos coque. Nos perfis de DTA, picos exotérmicos em torno de 578 °C foram associados à oxidação do carbono depositado; o Ni5MgAl apresentou dois picos sobrepostos, sugerindo a presença simultânea de coque amorfo e grafítico.

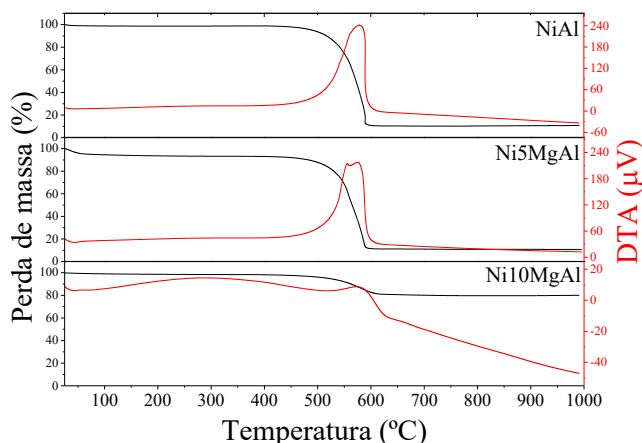


Figura 13. Análise termogravimétrica e termodiferencial dos catalisadores pós-reação.

A Tabela 2 apresenta as taxas de formação de coque por mol de carbono convertido nas 30h de reação. Os catalisadores NiAl e Ni5MgAl acumularam coque a uma taxa muito superior à do Ni10MgAl ao longo de 30 h, mesmo o NiAl não apresentando redução imediata de atividade. Esse comportamento evidencia a baixa resistência do NiAl e Ni5MgAl à deposição de carbono, o que, em

operações prolongadas, pode provocar desativação gradual e até obstrução total do leito catalítico.

Tabela 2. Taxa média de formação de coque nos catalisadores pós-reação de 30h.

Catalisadores	Taxa de formação de coque (mmolC.gc ⁻¹ .h ⁻¹ .molC _{conv} ⁻¹)
NiAl	21,99
Ni5MgAl	19,09
Ni10MgAl	0,63

Conclusões

O teor de MgO adicionado a catalisadores de Ni/Al₂O₃ exerce grande influência na atividade catalítica para a reforma a vapor de etanol. O Ni5MgAl apresentou conversões ligeiramente superiores e menor desativação que Ni10MgAl, comprovando que a adição de 5 % de MgO já melhora a atividade catalítica. Contudo, seu elevado acúmulo de coque, semelhante ao NiAl, mostra que esse teor de MgO não inibe adequadamente a deposição de carbono. Em contraste, o catalisador Ni10MgAl exibiu menor formação de coque, indicando que 10 % de MgO é o teor mínimo necessário para reduzir significativamente o acúmulo de carbono e garantir estabilidade a longo prazo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências

1. K. Shi; et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, 47, 39404–39428.
2. N. Sanchez, R. Ruiz, V. Hacker, M. Cobo, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 11923–11942.
3. S. Bepari; D. Kuila, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 45, 18090–18113.
4. J. M. Silva; M. A. Soria; L. M. Madeira, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 42, 1187–1213.
5. J. Sehested, *Catalysis Today* **2006**, 111, 103–110.
6. J. Chen; J. Sun; Y. Wang, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2017**, 56, 4627–4637.
7. A. Iriondo; V. L. Barrio; J. F. Cambra; P. L. Arias; M. B. Gumez; R. M. Navarro, *Topics in Catalysis* **2008**, 49, 46–58.
8. V. V. Thyssen; F. Georgetti; E. M. Assaf, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 16979–16990.
9. G.L. Cordeiro, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, **2015**.