

Reforma autotérmica do etanol integrada a captura e conversão *in situ* do CO₂ em gás de síntese

Gabriel Santos Viana¹, Karen Abreu Resende¹, Carla Eponina Hori^{1,*}

¹Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, Campus Santa Mônica – Bloco 1K, 38400-902 Uberlândia, MG, Brasil. *cehori@ufu.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores bifuncionais NiCaAl e NiCoCaAl foram avaliados na produção de H₂ e gás de síntese via reforma autotérmica com captura de CO₂ (rAT-cCO₂) do etanol integrada à reação reversa de deslocamento água-gás (rWGS). Os catalisadores foram sintetizados via sol-gel com 15% dos óxidos de Ni ou NiCo (razão mássica Ni/Co = 1) e 75% do CaO m/m, e caracterizados por diferentes técnicas. A reforma foi conduzida a 500 °C, R_{molar} H₂O/EtOH=6 e 15 ml/min de ar sintético; e a rWGS a 800 °C com 10 ml/min de H₂ em Ar durante a regeneração. Resultados de difração de raios X indicaram a presença de picos de CaO e Ni metálico, e uma possível interação entre o Ni e o Co para o catalisador modificado. Testes de captura/regeneração após 20 ciclos mostraram um ganho de massa de 23,6 e 16,9% para o NiCaAl e NiCoCaAl, respectivamente, com menor redução de ganho de massa para o NiCoCaAl, o que indica maior estabilidade. As frações molares de H₂ foram superiores a 95% com tempo de pré-ruptura de 14 min após os 10 ciclos de reação para ambos catalisadores. NiCoCaAl apresentou melhor estabilidade para reação rWGS com conversão de CO₂ (87%) e seletividade em CO (97%), destacando seu potencial tecnológico.

Palavras-chave: Hidrogênio, Etanol, Reforma Autotérmica, Captura e Conversão de CO₂, Gás de Síntese.

ABSTRACT - Bifunctional NiCaAl and NiCoCaAl catalysts were evaluated for H₂ and syngas production via autothermal reforming with CO₂ capture (rAT-cCO₂) of ethanol, integrated with the reverse water-gas shift-rWGS reaction. The catalysts were synthesized using the sol-gel method, with 15 wt% Ni or NiCo oxides (Ni/Co mass ratio = 1) and 75 wt% CaO, and were characterized by different techniques. Reforming was performed at 500 °C with a molar ratio H₂O/EtOH=6 and a air flow rate of 15 ml/min; rWGS reaction was conducted at 800 °C with a H₂ flow of 10 ml/min in Ar during regeneration. X-ray diffraction analysis indicated the presence of CaO and metallic Ni peaks, and suggested a possible interaction between Ni and Co in the modified catalyst. Capture/regeneration tests over 20 cycles showed mass gains of 23.6% and 16.9% for NiCaAl and NiCoCaAl, respectively. NiCoCaAl exhibited a smaller reduction in mass gain, indicating greater stability. H₂ molar fractions exceeded 95%, with a pre-breakthrough time of 14 min after 10 reaction cycles for both catalysts. NiCoCaAl demonstrated superior stability in the rWGS reaction, with CO₂ conversion of 87% and CO selectivity of 97%, highlighting its technological potential.

Keywords: Hydrogen, Ethanol, Autothermal Reforming, CO₂ Capture and Conversion, Syngas.

Introdução

O etanol é uma matéria-prima estratégica na matriz energética Brasileira. Este álcool possui uma aplicação direta como combustível e vem sendo explorado em rotas tecnológicas sustentáveis, para produção de hidrocarbonetos e produtos químicos, além daquelas voltadas à produção de hidrogênio (H₂) e gás de síntese. Entre as rotas de conversão do etanol, a reforma autotérmica (rAT) oferece a vantagem de ser um processo eficiente e sustentável, pois possibilita a geração de hidrogênio e gás de síntese, utilizando um processo em que a energia necessária para a reação é parcialmente fornecida pela própria combustão do etanol. A integração dessas rotas com tecnologias de captura e conversão *in situ* de dióxido de carbono (CO₂) amplia a redução das emissões de gases de

efeito estufa, além de valorizar o CO₂ como matéria-prima promovendo um ciclo mais sustentável e economicamente eficiente (1-2).

O processo de reforma com captura de CO₂, SER (*Sorption Enhanced Reforming*) tem despertado grande interesse econômico e ambiental devido a obtenção do H₂ com elevada pureza, menor custo energético e redução das emissões de gases de efeito estufa. Uma alternativa para otimizar esse processo consiste no uso de materiais bifuncionais, composto por catalisador e adsorvente, que podem realizar a captura do CO₂ produzido durante a reação de reforma deslocando o equilíbrio da reação para formação de H₂. Além disso, a tecnologia permite o uso do CO₂ capturado para produção de gás de síntese, via reação reversa de deslocamento água-gás, rWGS (*Reverse Water*

Gas Shift), aumentando a eficiência econômica do processo (3-4).

Apesar de ser um processo promissor, o SER ainda apresenta algumas limitações tecnológicas para ser aplicado comercialmente, sobretudo no desenvolvimento dos catalisadores bifuncionais estáveis. Para a captura de CO₂, materiais a base de Ni e CaO são amplamente empregados devido à relação custo-benefício, mas estão susceptíveis a sinterização do sorvente, o que leva a drástica redução da captura do CO₂ e desativação (3). Além disso, poucos estudos tem destinado uma aplicação ao CO₂ capturado. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi desenvolver catalisadores ativos e estáveis à base de NiCaAl e NiCoCaAl para a produção de H₂, bem como viabilizar a conversão *in situ* de CO₂ em gás de síntese por meio da reação rWGS.

Experimental

Síntese dos materiais bifuncionais

Os catalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel via citrato, utilizando uma razão molar metais/ácido = 1. A composição final foi de 15% de NiO (para o catalisador modificado, a razão mássica Ni/Co = 1), 75% de CaO e 10% de γ -Al₂O₃, em base mássica. Inicialmente, os precursores metálicos foram dissolvidos e homogeneizados em 300 ml de água destilada por 30 minutos. Em seguida, a solução resultante foi aquecida a 90 °C até completa evaporação do solvente e formação do gel. Finalmente, o gel foi seco em estufa a 120 °C por 24 h, seguido de maceração e posterior calcinação a 800 °C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo de ar de 30 ml/min.

Caracterização

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Shimadzu Lab X-XRD-6000, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, empregando radiação Cu K α (λ = 0,15406 nm). As varreduras foram realizadas na faixa de 2 θ entre 10° e 80°, com passo de 0,01° e velocidade de varredura de 0,6°/min, à temperatura ambiente.

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram conduzidas em uma unidade multipropósito e quantificada por um cromatógrafo a gás modelo GC-17A (Shimadzu), equipado com detector de condutividade térmica. Para cada experimento, foram utilizadas 50 mg da amostra previamente tratada a 600 °C por 6 horas. A faixa de temperatura da análise foi de temperatura ambiente até 1000 °C (10 °C/min), sob fluxo contínuo de 30 ml/min de uma mistura gasosa composta por 1,96% de H₂ em Ar.

A capacidade de captura de CO₂ das amostras foi avaliada por termogravimetria, utilizando um analisador Shimadzu TGA-50. Inicialmente, cerca de 5 mg de cada amostra foram tratadas a 800 °C sob fluxo de He (50 ml/min) por 10 minutos, visando à limpeza da superfície. Em seguida, os

ciclos de carbonatação foram conduzidos a 500 °C, com um tempo de exposição de 30 minutos em uma corrente gasosa composta por 15% de CO₂ (obtido pela diluição de 8,8 ml/min de CO₂ em 50 ml/min de He). Após o período de captura, o fluxo de CO₂ foi interrompido, mantendo-se apenas o fluxo de He. A temperatura foi então elevada a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sendo mantida por 10 minutos para promover a decomposição do CaCO₃ em CaO e CO₂. A equação 1 mostra como o cálculo das capacidades de captura (ganho de massa) foram realizados.

$$\text{Ganho de massa (\%)} = \frac{m_t \times 100}{m_i} - 100 \quad (1)$$

onde m_t é a massa do material durante a etapa de carbonatação e m_i é a massa inicial do material após o tratamento térmico.

Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica foi realizada utilizando o software CEA (*Chemical Equilibrium with Applications*) da NASA, aplicando o método de minimização da energia livre de Gibbs onde um sistema fechado e isobárico é simulado para o tratamento de reações não-estequiométricas. As análises foram realizadas considerando uma quantidade fixa de etanol (1 mol) enquanto a quantidade de oxigênio na rAT e na rAT-cCO₂ foram variadas. Os compostos gasosos considerados como resposta foram CH₄, CO, CO₂ e H₂. C sólido (coque) também foi considerado em todos os cálculos, mas não foi observado em nenhuma das análises. A quantidade de CaO considerada foi estequiométrica de acordo com a quantidade de carbono, ou seja, CaO/Etanol = 2. A relação H₂O/etanol=6 foi mantida para garantir melhor comparação com os resultados experimentais.

Testes catalíticos

Inicialmente, 0,5 g do catalisador (material bifuncional) foi introduzido em um reator tubular de quartzo e submetido a redução a 800 °C durante 1 hora, sob fluxo de 100 ml/min de Ar e 10 ml/min de H₂ (10 °C/min). Após a redução, a temperatura do reator foi ajustada para 500 °C, sendo essa a temperatura de operação da reforma. A alimentação líquida, composta por uma solução de etanol e água com razão molar H₂O/etanol=3, foi bombeada, por meio de uma bomba Shimadzu LC-20AT (HPLC) até o evaporador. Após o evaporador, a fase gasosa era composta por 100 ml/min de Ar, 4,5 ml/min de etanol e 27 ml/min de vapor d'água. Durante a reação de reforma, o sorvente foi gradualmente saturado com CO₂. Ao atingir a saturação do adsorvente, o sistema foi submetido à etapa de regeneração. A alimentação foi modificada para 100 ml/min de Ar e 10 ml/min de H₂, enquanto a temperatura foi elevada até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Nessa

etapa, ocorreu a reação rWGS, utilizando o CO_2 dessorvido e o H_2 da alimentação. A temperatura foi mantida em 800 °C por 14 minutos para completa regeneração do sorvente. Em seguida, a temperatura foi reduzida novamente a 500 °C com uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, sob fluxo contínuo de Ar (100 ml/min), reiniciando o ciclo. Todos os catalisadores foram avaliados ao longo de 10 ciclos consecutivos. A Figura 1 ilustra os estágios de redução, reforma e regeneração dos catalisadores.

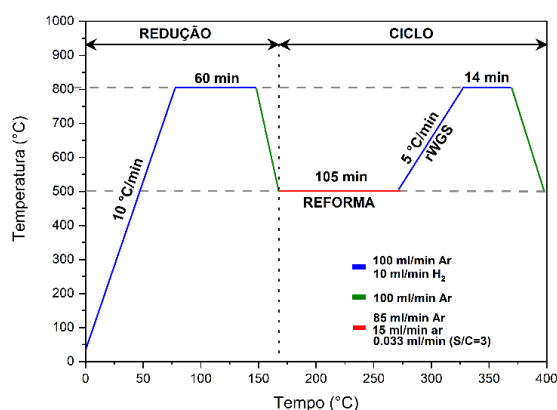


Figura 1. Condições dos estágios do teste catalítico.

Resultados e Discussão

Os difratogramas dos catalisadores reduzidos e passivados são apresentados na Fig. 2. Foram identificadas predominantemente duas fases cristalinas: (i) a estrutura cúbica do óxido de cálcio (CaO), conforme a ficha PDF 77-2010, com picos característicos localizados em $2\theta = 32,16^\circ$, $37,33^\circ$, $53,84^\circ$, $64,15^\circ$ e $67,36^\circ$; (ii) os planos (111) e (200) em $44,51^\circ$ e $51,85^\circ$ da estrutura cúbica de face centrada do Ni^0 no catalisador NiCaAl e o possível surgimento da liga NiCo ($2\theta = 44,31^\circ$ e $51,58^\circ$).

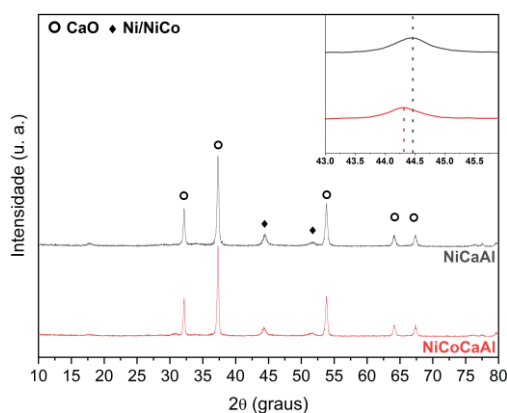


Figura 2. DRX dos catalisadores reduzidos/passivados e ampliação dos picos correspondentes ao plano (111) das fases metálicas. As linhas verticais tracejadas indicam o pico em $2\theta = 44,51^\circ$ do plano (111) do Ni e o deslocamento do pico para $\theta = 44,31$ com a adição de Co.

A Fig. 2 também mostra uma ampliação do padrão de raios X na faixa de 43 e 46° para avaliação dos picos da fase metálica em relação ao plano (111) em catalisadores reduzidos. Para o catalisador bimetalico, o pico de difração é deslocado para valores de 2θ mais baixos, indicando uma possível formação de liga de NiCo. O deslocamento observado pode ser consequência de uma alteração da distância interplanar do plano (111) da fase metálica do Ni devido à possível substituição parcial por Co (5), entretanto uma investigação mais profunda é necessária para atingir essa conclusão final. A Fig. 3 ilustra os perfis de consumo de H_2 obtidos por RTP. Para o catalisador NiCoCaAl, para $T < 350^\circ\text{C}$, um único pico foi observado, o que pode estar relacionado à redução de Co^{3+} para Co^{2+} (6). Enquanto, para a amostra NiCaAl nenhum pico foi observado nessa faixa de temperatura. A região com temperatura entre 350 - 500°C corresponde principalmente a redução do óxido de níquel. Nessa região, para ambos catalisadores, um ombro é observado a 500°C , o que pode ser atribuído à redução de partículas de Ni com interação moderada com o suporte. Os principais picos de consumo de H_2 foram observados a 753 e 711°C para os catalisadores NiCaAl e NiCoCaAl, respectivamente. O deslocamento desse pico de redução para temperaturas mais baixas com a adição de Co pode ser um indicativo de uma interação mais fraca entre Ni e o suporte devido a presença do cobalto. Outra alternativa, seria um possível aumento de defeitos na rede cristalina do níquel, o que facilitaria a redução do catalisador. Alterações na rede cristalina do níquel devido a presença de Co que também foram observadas nos dados de DRX.

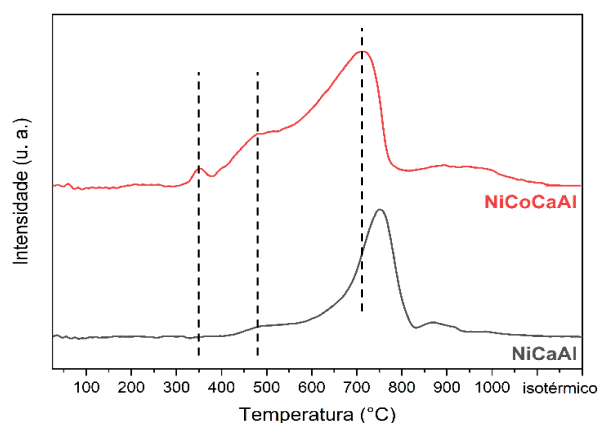


Figura 3. RTP dos catalisadores de 25 a 1000 °C a 10 °C/min com 1,96% de H_2 em atmosfera de Ar.

Ambos catalisadores apresentaram um pequeno pico entre 850 e 1000°C , geralmente atribuído à redução de Ni/Co da fase espinélio ou com forte interação com CaO (7-8). A análise de DRX não apresentou picos relacionados às fases de aluminato de níquel ou cobalto, o que indica que essa fase provavelmente é amorfa ou existe em pequenas quantidades. A capacidade de captura de CO_2 e a

estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por meio de sucessivos ciclos de carbonatação e regeneração, conforme ilustrado na Fig. 4. Ambos os catalisadores apresentaram uma redução inicial no ganho de massa já no primeiro ciclo de carbonatação, sendo estabilizado após o 15º ciclo. A queda observada para o NiCoCaAl foi de 36%, entre o início e o fim, enquanto para o NiCaAl foi de 43.2%, o que indica uma menor perda no ganho de massa para a amostra NiCoCaAl durante a captura de CO₂. A principal causa dessa queda no desempenho é atribuída à sinterização do CaO, que promove a redução da área superficial, volume de poros e crescimento das partículas (9). O mecanismo de carbonatação do CaO ocorre em duas etapas distintas: (i) uma fase cinética, caracterizada por uma reação superficial rápida e formação de uma camada de produto (CaCO₃) com espessura de até 50 nm, e (ii) uma fase difusional, na qual o CO₂ deve atravessar a camada de CaCO₃ formada para alcançar o núcleo de CaO. À medida que as partículas aumentam de tamanho, as limitações de difusão tornam-se mais acentuadas, o que leva a uma menor eficiência na captura de CO₂ (9), justificando a queda da estabilidade.

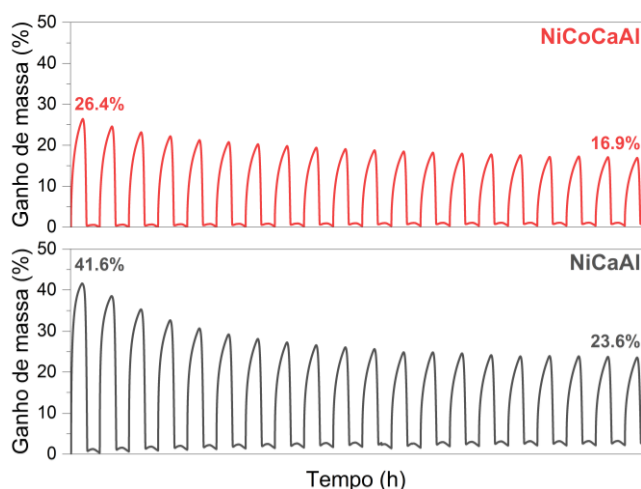


Figura 4. Ganho de massa dos catalisadores ao longo de 20 ciclos de carbonatação a 500 °C com atmosfera de 15% de CO₂ em He e de regeneração a 800 °C por 10 min sob fluxo de He.

O modelo da exponencial dupla, Eq. 1, foi aplicado para avaliar o processo de carbonatação do CaO e estimar os parâmetros cinéticos e de difusão da reação.

$$y(\text{wt}\%) = -Ae^{-k_1 t} - Be^{-k_2 t} + C \quad (1)$$

onde y é a porcentagem de massa do ganho de massa, k_1 e k_2 são as constantes de primeira ordem de adsorção de CO₂ na superfície e difusão na camada de carbonato, respectivamente, t é o tempo de reação, A e B são os fatores

pré-exponenciais e C é a capacidade máxima de CO₂ capturado. Os resultados dos ajustes estão na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos (k_1) e de difusão (k_2) obtidos pelo ajuste ao modelo exponencial duplo.

Catalisador	Ciclo	$k_1(\text{s}^{-1})$	$k_2(\text{s}^{-1})$	k_1/k_2	R^2
NiCaAl	1º	1,25	0,09	12,96	0,998
	20º	0,57	0,04	13,21	0,997
NiCoCaAl	1º	0,75	0,06	12,76	0,999
	20º	0,98	0,06	17,38	0,999

Os valores de R^2 mostram que o modelo se ajustou bem em todos os casos estudados com $R^2 > 0,99$. Os resultados confirmam, que como $k_1 > k_2$, a taxa de adsorção de CO₂ na superfície adsorvente é maior do que sua difusão no sólido, sendo a difusão a etapa limitante da reação (10).

Em seguida os catalisadores foram testados para a reforma autotérmica do etanol (rAT) com captura de CO₂ (rAT-cCO₂) integrada à reação reversa de deslocamento água-gás (rWGS). Inicialmente, para escolher as condições otimizadas para testar os materiais realizou-se uma análise termodinâmica. A Fig. 5 mostra os resultados termodinâmicos, em termos da fração de H₂ realizada para rAT e rAT-cCO₂.

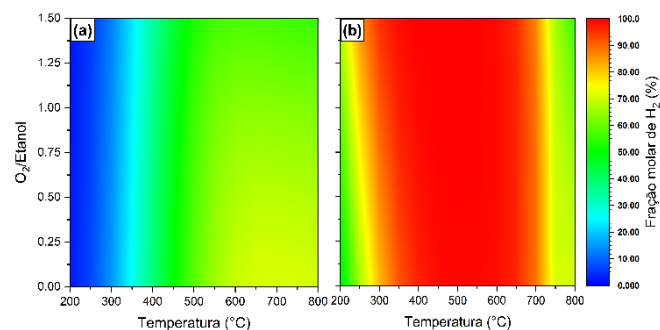
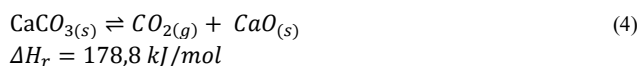
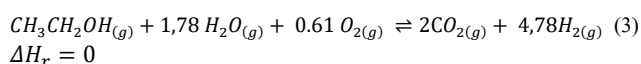
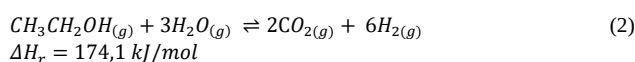


Figura 5. Análise termodinâmica da reforma autotérmica do etanol (a), e da reforma autotérmica com captura de CO₂ (b). Os resultados são expressos em fração molar de H₂ em uma base seca e livre de inertes em uma função da temperatura e da razão molar O₂/etanol mantendo a razão molar S/C=3.

Na rAT, Fig. 5(a), a maior fração molar obtida de H₂ é de 71,60% a 700 °C com O₂/etanol=0. Se comparada com a reforma a vapor do etanol (Eq. 2), o número de mols de H₂ na rAT (Eq. 3) é menor, e esse valor diminui com o aumento da razão O₂/etanol. Entretanto, embora o rendimento de H₂ seja menor na rAT, a neutralidade térmica da reação supera as limitações da reforma a vapor convencional, que é altamente endotérmica. Na rAT-cCO₂, Fig. 5(b), com a inserção do CaO observou-se um aumento na fração de H₂ no produto final em temperaturas menores que as da rAT

convencional com máximo 99,93% obtida a 500 °C e razão O_2 /etanol = 1,5. O CaO captura o CO_2 formado durante a reação de reforma, Eq. 4 fazendo com que o equilíbrio da reação seja deslocado para formação de H_2 . Quando se aumenta a temperatura ocorre uma diminuição na fração molar de H_2 , o que é resultado do consumo de H_2 na rWGS e da descarbonatação do CaO que aumenta a concentração de CO_2 no produto final e, consequentemente, a pureza do H_2 é reduzida.



Finalmente, o desempenho dos materiais para produção de H_2 e na conversão *in situ* de CO_2 em gás de síntese foi avaliada. Baseando-se na análise termodinâmica a temperatura de 500 °C e razão molar O_2 /etanol = 0,6 foram escolhidos como condições ótimas para realizar o teste experimental.

Os materiais foram submetidos a rAT-c CO_2 do etanol e rWGS durante a regeneração do adsorvente. H_2 , CO_2 , CO e CH_4 foram identificados e quantificados como produtos das reações e suas respectivas frações molares são ilustradas na Fig. 6. Para ambos os catalisadores a conversão de etanol foi superior a 99% e os gráficos mostraram perfis característicos de SER com três estágios diferentes (pré-ruptura, ruptura e pós-ruptura).

O primeiro estágio (pré-ruptura) é marcado pela fração molar máxima de H_2 (preto) e máxima captura do CO_2 produzido na reforma (azul). À medida que a reação avança, no segundo estágio (ruptura), o adsorvente começa a saturar, e a taxa de captura é menor que a taxa de formação de CO_2 . Durante esse período, a carbonatação do CaO passa do regime cinético e inicia o regime de difusão. Assim, há um aumento na fração molar de CO (vermelho) e CO_2 no sistema enquanto H_2 diminui. Por fim, no terceiro estágio (pós-ruptura), o adsorvente está totalmente saturado e a reforma ocorre convencionalmente (11).

Com o catalisador NiCaAl a fração molar de H_2 no pré-ruptura foi de 96,19% com duração de 28 min (1º ciclo), permanecendo praticamente constante até o 10º ciclo (H_2 =95,21%). Entretanto, houve redução no tempo de pré-ruptura para 14 min. O catalisador NiCoCaAl apresentou similar fração molar média de H_2 95,4% entre os ciclos, porém não houve queda do tempo de pré-ruptura. Para ambas as amostras, não houve diferença significativa entre as composições de saída durante o período de pré-ruptura

entre os ciclos para ambos os catalisadores, mostrando a estabilidade do material.

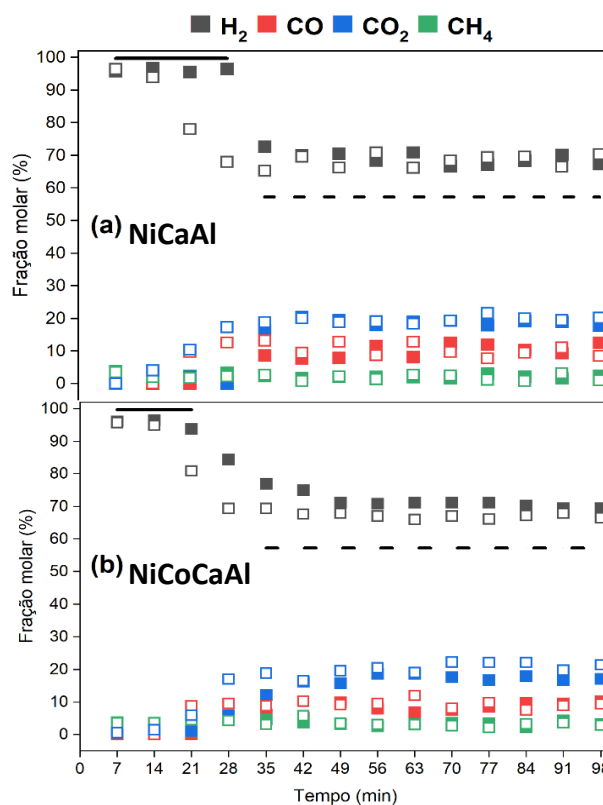


Figura 6. Fração molar dos produtos da rAT-c CO_2 em base seca e livre de inertes para os catalisadores (a) NiCaAl e (b) NiCoCaAl (1º ciclo = quadrados fechados e 10º ciclo = quadrados abertos). A linha preta sólida representa a fração molar de H_2 no equilíbrio durante o período pré-ruptura, ou seja, considerando o processo com captura de CO_2 . A linha tracejada preta refere-se à fração molar de H_2 no equilíbrio em um sistema convencional sem captura de CO_2 (pós-ruptura).

A redução do tempo de pré-ruptura ao longo dos ciclos é atribuída à sinterização das partículas adsorventes, o que leva a uma menor capacidade de captura de CO_2 (9). Essa redução foi perceptível tanto nos ensaios catalíticos quanto nos ciclos de carbonatação/regeneração, conforme foi observado na Fig. 4. Os resultados relatados por Oliveira e Hori (12) corroboram os dados encontrados neste trabalho. Os autores testaram catalisadores de Ni/CaO modificados com Mg e Al na reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 . Os autores atribuíram a redução do tempo de pré-ruptura devido à baixa temperatura de Tammann do $CaCO_3$ (533 °C), que leva a um aumento no tamanho das partículas do adsorvente, limitando a adsorção de CO_2 durante a reação de reforma.

Durante a etapa de regeneração do catalisador, Fig. 7, a temperatura do reator foi elevada para 800 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com fluxo de Ar = 100 ml/min e H₂ 10 ml/min. Até 600 °C a composição de saída do reator foi basicamente composta por H₂ devido a baixa cinética de descarbonatação do CaCO₃ a essa temperatura. A hidrogenação do CO₂ a CH₄ foi observada entre 500-650 °C com fração molar de CH₄ < 3,25%, e com valores desprezíveis a partir desta temperatura, para ambas as amostras. À medida que a temperatura aumentou, a conversão de CO₂ em CO também aumentou, uma vez que a reação rWGS é endotérmica e favorecida em temperaturas mais altas. Para ambas as amostras, a conversão de CO₂ foi superior a 80% em todos os ciclos com seletividade superior a 95%. A maior produção de CO foi obtida a 710 °C para ambos os catalisadores, em torno de 40% para o NiCaAl e de 50% para o NiCoCaAl. O NiCoCaAl manteve uma maior estabilidade para CO após 10 ciclos (quadrado aberto vermelho) do que o NiCaAl. A dissociação do CO₂ em CO* + O* sob cobalto é mais estável quando comparado com níquel, além disso Co é um metal mais oxofílico do que o Ni (13). Para o NiCoCaAl, a proximidade entre Co²⁺ e Ni⁰, comprovada por DRX e RTP, aliada à presença de uma atmosfera redutora, possivelmente evita o acúmulo de O* na superfície metálica. Isso, por sua vez, leva a uma maior quantidade de sítios metálicos disponíveis a 710 °C para atuar como sítios ativos na reação de rWGS, favorecendo a estabilidade da amostra.

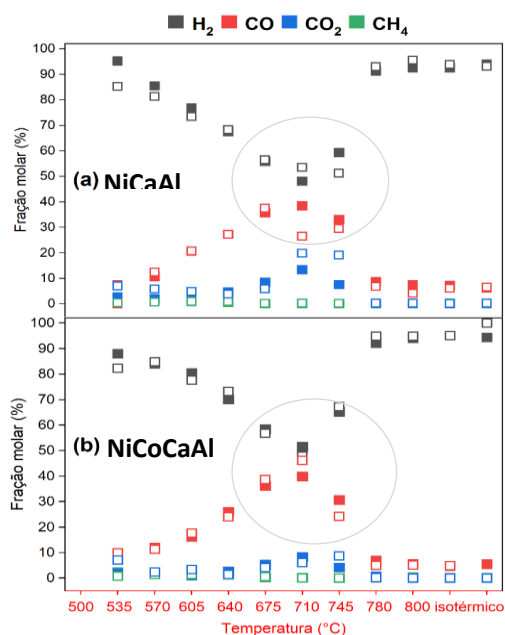


Figura 6. Fração molar dos produtos da rWGS em base seca e livre de inertes do (a) NiCaAl e (b) NiCoCaAl (quadrados fechados do 1º ciclo e quadrados abertos do 10º ciclo).

Sun et al. (14) testaram catalisadores de Ni/Ca modificados com CeO₂ na captura e conversão de CO₂ em CO. A 650 °C, os catalisadores apresentaram conversão e seletividade de 49 e 99%, respectivamente, o que comprova a importância da proximidade de óxidos redutíveis ao níquel para promover a captura e conversão de CO₂. Dai et al., (13) também desenvolveram catalisadores de Ni e Co suportados em CeO₂ para a reação rWGS. Embora a conversão de CO₂ a 400 °C usando catalisadores à base de Ni (69,21%) seja maior do que a de catalisadores à base de Co (34,91%), a seletividade de CO do catalisador contendo Co (67%) foi maior em relação ao catalisador de Ni (< 28%), o que suporta os resultados do presente trabalho.

Conclusões

Ambos os catalisadores apresentaram similar desempenho para reforma autotérmica do etanol (rAT) com conversão de etanol maior que 99% e um tempo de pré-ruptura de 14 min após 10 ciclos. Durante a rAT-cCO₂, os catalisadores de NiCaAl e NiCoCaAl apresentaram uma fração molar de H₂ maior, superior a 95%. Entretanto, o catalisador NiCoCaAl apresentou melhor desempenho na conversão de CO₂ (87%) e seletividade em CO (97%) após os 10 ciclos rAT-cCO₂, o que provavelmente está relacionado com a interação do Co com o Ni, como observado nos dados de caracterização. Dessa forma, prova-se que o material dopado com Co é um potencial catalisador tanto para a produção de H₂ quanto para a conversão de CO₂ em gás de síntese via reação rWGS capaz de integrar o desenvolvimento técnico, econômico e sustentável.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG e FEQUI/UFU.

Referências

1. Yan T. et al. *Sci China Chem*, **2024**, 67, 3588–3613.
2. Chen W. et al. *Fuel*, **2023**, 342, 127871.
3. Farooqi A. S. *CCST*, **2025**, 15, 100336.
4. Shen Y. et al. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 512, 162440.
5. Liu X. *Sol. RRL*, **2021**, 5, 2100185.
6. Shao B. *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 2012, 1-11.
7. Song Q. et al. *J CO₂ UTIL.*, **2023**, 68, 102387.
8. Gou Y. et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 305, 122455.
9. Krodel M. et al. *Chem. Sus. Chem.*, **2020**, 13, 6259 – 6272.
10. Mu Y; Zhang M; Guo M. *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 352, 128268.
11. Chen C; Yu C. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 2412e2422.
12. Oliveira C. C; Hori C. E. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, 48, 30263e30281.
13. Dai B. et al. *Can. J. Chem. Eng.*, **2017**, 95, 634–642.
14. Sun S. et al. *R. Soc. Open Sci*, **2023**, 10, 230067.