

Hidrogênio como Vetor Energético: Estudo da Bi-Reforma a Vapor de Etanol e Metano em Catalisadores Ni/Al₂O₃

Tamara S. Moraes^{1*}, Leandro R. Novaes¹, Patricia V. Rodrigues¹, Jeiveison G. S. S. Maia¹, Alexandre M. Teixeira²

¹ Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras - FIRJAN, Parque Tecnológico, Rio de Janeiro, CEP 21941-857, Brasil

² Repsol Sinopec Brasil, Rio de Janeiro, CEP 22250-040, Brasil

* TSMoraes@firjan.com.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O hidrogênio desponta como uma alternativa promissora na transição para uma matriz energética mais limpa, podendo ser obtido por meio da reforma a vapor de metano (MSR) e de etanol (ESR), processos que ainda enfrentam limitações relacionadas à estabilidade dos catalisadores utilizados. A bi-reforma, que combina esses dois processos em um único sistema, pode favorecer maior eficiência e redução na formação de coque. Catalisadores Ni/Al₂O₃ são amplamente empregados devido à boa atividade e baixo custo, apesar da ocorrência de sinterização e deposição de carbono. Neste estudo, o catalisador Ni/Al₂O₃ foi preparado por impregnação e caracterizado por DRX, identificando-se as fases NiO e NiAl₂O₄. As reações foram conduzidas a 700 °C e 1 bar, com diferentes razões molares H₂O/C e WHSV de 28 h⁻¹. Os resultados evidenciaram alta conversão e formação predominante de H₂, CO e CO₂, indicando o favorecimento das reações de reforma e reação de deslocamento água/gás. A bi-reforma apresentou menor formação de coque e desempenho ligeiramente superior às reformas individuais, sugerindo sinergia entre os mecanismos de reforma.

Palavras-chave: Hidrogênio, Bi-Reforma, Produção de Hidrogênio, Níquel Suportado em Alumina, Transição Energética.

ABSTRACT - Hydrogen stands out as a promising alternative in the transition toward a cleaner energy matrix and can be produced via steam reforming of methane (MSR) and ethanol (ESR), although both processes still face challenges related to catalyst stability. Bi-reforming, which combines MSR and ESR in a single system, may enhance efficiency and reduce coke formation. Ni/Al₂O₃ catalysts are widely used due to their good activity and low cost, despite issues such as sintering and carbon deposition. In this study, a Ni/Al₂O₃ catalyst was prepared via incipient wetness impregnation and characterized by X-ray diffraction (XRD), with the identification of NiO and NiAl₂O₄ phases. The catalytic tests were carried out at 700 °C and 1 bar, under different H₂O/C molar ratios and a WHSV of 28 h⁻¹. The results showed high conversion and predominant formation of H₂, CO, and CO₂, indicating the occurrence of steam reforming and water-gas shift reactions. Bi-reforming led to lower coke formation and slightly better performance compared to the individual reforming routes, suggesting a synergistic effect between the methane and ethanol reforming mechanisms.

Keywords: Hydrogen, Bi-Reforming, Hydrogen Production, Nickel Supported on Alumina, Energy Transition.

Introdução

Diante do aumento da demanda global por energia e da necessidade de reduzir as emissões de carbono, o hidrogênio surge como uma alternativa promissora na transição para uma matriz energética mais limpa⁽¹⁾. A produção de hidrogênio via reforma a vapor de metano e etanol é tecnologicamente consolidada, mas enfrenta desafios quanto à estabilidade e à atividade dos catalisadores⁽²⁾.

A bi-reforma, que combina a reforma de metano e etanol em um único sistema, desponta como uma rota inovadora por permitir o uso simultâneo de fontes renováveis e fósseis, como o etanol de biomassa e o metano do gás natural ou biogás. Essa abordagem oferece maior eficiência, flexibilidade operacional e potencial redução na formação de coque, além de favorecer reações complementares que aumentam a produção de hidrogênio.

Catalisadores de Ni suportados em Al₂O₃ são amplamente

utilizados por sua boa atividade e baixo custo, embora sejam ainda limitados pela sinterização do metal e formação de coque⁽³⁾.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a bi-reforma a vapor de etanol e metano empregando catalisadores Ni/Al₂O₃, avaliando desempenho catalítico, seletividade para H₂, estabilidade e formação de coque, visando o desenvolvimento de rotas mais sustentáveis para a produção de hidrogênio.

Experimental

O catalisador Ni/Al₂O₃ foi preparado por impregnação incipiente com nitrato de níquel hexahidratado, seguido de secagem (120 °C, 12 h) e calcinação (800 °C, 5 h). As fases cristalinas foram analisadas por Difração de Raios-X (DRX) (Panalytical Aeris) com radiação Cu-Kα (λ = 0,15406 nm), operando a 40 kV e 7,5 mA, na faixa de 2θ de 5–90°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 200 s. Análises

Termogravimétricas (ATG) dos catalisadores pós-reação foram realizadas em atmosfera oxidante (80% N₂, 20% O₂), de temperatura ambiente até 1000 °C, a 10 °C/min (Hitachi STA7300). As reações de reforma de etanol, metano e bi-reforma foram conduzidas em reator de leito fixo a 700 °C e 1 bar, utilizando 0,10–0,15 g de catalisador previamente reduzido a 800 °C sob fluxo de H₂. As razões molares H₂O/C foram 3 (etanol), 2 (metano) e 5 (bi-reforma), sendo esta última realizada com quantidades equimolares de etanol e metano. Os produtos gasosos foram analisados em linha por cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

A análise por DRX revelou a presença de NiO e da fase NiAl₂O₄, cuja formação está relacionada à interação do Ni com a alumina durante a calcinação.

Os testes catalíticos e os perfis de ATG dos catalisadores após as reações são apresentados na **Figura 1**.

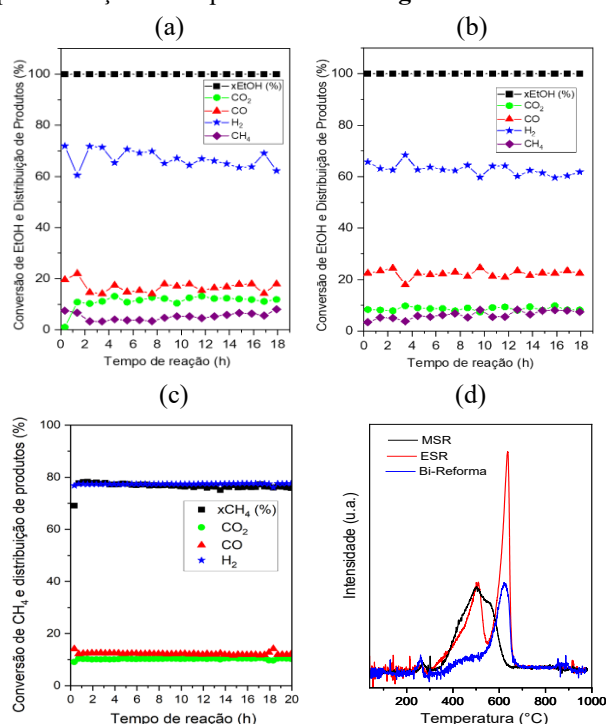


Figura 1. Resultados obtidos nas reações de: (a) bi-reforma de etanol e metano, (b) reforma do etanol, (c) reforma do metano e (d) perfis de análises termogravimétricas (ATG) dos catalisadores após as reações, indicando a formação de coque.

Os catalisadores apresentaram elevada conversão nas reformas do etanol, do metano e na bi-reforma, com predominância na formação de H₂, CO e CO₂. Indicando que as reações favorecidas foram a reforma do etanol, a reforma do metano e a decomposição do etanol, nas rotas de reforma do etanol e bi-reforma. Além disso, o desempenho da bi-reforma foi ligeiramente superior ao observado nas rotas

isoladas, sugerindo uma possível sinergia entre os mecanismos de reforma do etanol e do metano.

A análise pós-reação indicou menor deposição de carbono no catalisador da bi-reforma em relação às reformas individuais (**Tabela 1**), sugerindo menor formação de coque. As curvas de oxidação térmica revelaram diferentes perfis de queima do carbono, apontando a presença de espécies distintas. A reforma do metano apresentou um único pico de perda de massa em torno de 500 °C, enquanto as reformas do etanol e bi-reforma mostraram dois picos, próximos a 500 °C e 600 °C, indicando a formação de carbono filamentar e grafítico, respectivamente ⁽⁴⁾.

Tabela 1. Quantidade relativa de carbono depositado nos catalisadores após as reações, com base nas ATG.

| Reação | mgC/gcat.h | mgC/gcat.h.molC _{entrada} |
|-----------|------------|------------------------------------|
| MSR | 7,32 | 4,57 |
| ESR | 11,53 | 12,00 |
| MSR + ESR | 4,32 | 4,00 |

Conclusões

A bi-reforma de etanol e metano em catalisadores Ni/Al₂O₃ mostrou-se promissora para a produção de hidrogênio, com alta conversão, menor formação de coque e maior estabilidade em comparação às reformas isoladas.

A conversão total observada em algumas condições pode indicar proximidade com o limite termodinâmico, o que está sendo objeto de avaliação complementar. Ressalta-se ainda que os dados de desativação estão restritos ao curto tempo de reação avaliado neste trabalho.

Agradecimentos

Este projeto foi apoiado pela Repsol Sinopec Brasil, pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e pela Firjan.

Referências

1. I. Staffell; D. Scamman; A. V. Abad; P. Balcombe; P. E. Dodds; P. Ekins; N. Shah; K. R. Ward, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 463–491.
2. J. R. Rostrup-Nielsen; J. Sehested; J. K. Nørskov, *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. *Adv. Catal.* **2002**, 47, 65–139.
3. P. Osorio-Vargas; N. A. Flores-González; R. M. Navarro; J. L. G. Fierro; C. H. Campos; P. Reyes, *Catal. Today* **2016**, 259 (Part 1), 27–38.
4. T. S. Moraes; R. C. R. Neto; M. C. Ribeiro; L. V. Mattos; M. Kourteles; X. Verykios; F. B. Noronha, *Top. Catal.* **2015**, 58, 281–294.