

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS MENDES VIEIRA

REFORMA A VAPOR DO ETANOL COM CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO
UTILIZANDO CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL E CÁLCIO DOPADOS
COM MATERIAIS INERTES

UBERLÂNDIA

2020

LUCAS MENDES VIEIRA

**REFORMA A VAPOR DO ETANOL COM CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO
UTILIZANDO CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL E CÁLCIO DOPADOS
COM MATERIAIS INERTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Carla Eponina Hori.

UBERLÂNDIA

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

V658 2020	<p>Vieira, Lucas Mendes, 1994- Reforma a vapor do etanol com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores à base de níquel e cálcio dopados com materiais inertes [recurso eletrônico] / Lucas Mendes Vieira. - 2020.</p> <p>Orientadora: Carla Eponina Hori. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.654 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 17/2020, PPGEQ				
Data:	30 de setembro de 2020	Hora de início:	8:00	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	11822EQU013				
Nome do Discente:	Lucas Mendes Vieira				
Título do Trabalho:	Reforma a vapor do etanol com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores a base de níquel e cálcio dopados com materiais inertes				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Produção de hidrogênio por reações de reforma de hidrocarbonetos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Christian Gonçalves Alonso - IQ/UFG; Érika Ohta Watanabe - FEQUI/UFU; Sarah Arvelos - FEQUI/UFU e Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/10/2020, às 10:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/10/2020, às 12:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do



[Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.](#)



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Usuário Externo**, em 03/10/2020, às 23:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sarah Arvelos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 05/10/2020, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2289380** e o código CRC **4283E39E**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de chegar até aqui e por todo o Seu sustento e amparo a todo instante.

Aos meus pais e familiares, por todo o apoio emocional e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa, pelo carinho, cuidado, paciência e, por estar ao meu lado e me motivar sempre.

À minha professora e orientadora, pela disponibilidade em sempre ajudar e pela compreensão nas diversas situações.

Aos colegas do laboratório, principalmente aos que estiveram no LNLS, por toda a paciência e amizade durante esse período.

Aos irmãos e amigos da Igreja Cristã Maranata por todo o apoio espiritual e conselhos nas mais diversas situações.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química por me proporcionar as condições necessárias para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

O processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ tem sido estudado devido às suas diversas vantagens dos pontos de vista industrial e sustentável. Para viabilizar esse processo, neste trabalho, foram estudados catalisadores bifuncionais à base de níquel e CaO dopados com Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CeO₂, na reação de reforma a vapor do etanol, visando à produção de hidrogênio. Os suportes CaO e CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ foram sintetizados pelo método sol-gel e o suporte CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃/CeO₂ foi preparado pelo método sol-gel seguido de impregnação seca com nitrato de cério. Em seguida, os suportes foram impregnados com nitrato de níquel e calcinados a 900 °C, obtendo-se os catalisadores: NiCa (Ni/CaO), NiCaAl (Ni/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃) e NiCaAlCe (Ni/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃/CeO₂). Esses materiais foram caracterizados por diferentes técnicas (difração de raios-X, espectroscopia de sorção de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de N₂ e análise termogravimétrica) e avaliados quanto à capacidade de captura de CO₂. Além disso, os catalisadores foram submetidos a 10 ciclos de reação e regeneração, no processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂. As análises de caracterização das amostras revelaram uma relação inversa entre o diâmetro médio de cristalito do CaO e a capacidade de sorção de CO₂. A adição de maienita ao catalisador NiCa reduziu pela metade o diâmetro de cristalito do CaO e aumentou a interação entre a fase ativa e o suporte nas amostras NiCaAl e NiCaAlCe. Foram verificadas maiores estabilidade e atividade catalítica para os catalisadores dopados, sendo esses fatos justificados pela presença dos inertes, que atuaram como barreiras físicas e evitaram a sinterização do CaO. A adição de CeO₂ ao catalisador NiCaAl não trouxe benefícios significativos, embora NiCaAl e NiCaAlCe tenham comprovado suas estabilidades durante os ciclos reacionais pois, não perderam capacidade de captura de CO₂ ao longo dos 10 ciclos. No período de *prebreakthrough*, para todas as amostras, foram obtidas altas frações molares de H₂ (~90 %) em todos os ciclos. Devido à ocorrência de captura de CO₂, essas frações foram superiores às frações da reforma a vapor do etanol convencional, uma vez que o equilíbrio foi deslocado na produção de H₂. No período de *postbreakthrough*, o catalisador NiCaAl apresentou as maiores frações molares de H₂ (em todos os ciclos). Além disso, NiCa e NiCaAlCe tiveram frações de H₂ parecidas no decorrer dos ciclos.

Palavras-chave: hidrogênio, sinterização de partículas CaO, maienita, óxido de cério, ciclos de carbonatação e regeneração, reforma a vapor com captura de CO₂.

ABSTRACT

Ethanol steam reforming process with CO₂ capture has been studied due its several advantages from industrial and sustainable viewpoints. To make this process feasible, in this work, nickel-CaO based bifunctional catalysts was doped with Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mayenite) and CeO₂ were studied in the ethanol steam reforming reaction, aiming the hydrogen production. CaO and CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ supports were synthesized by the sol-gel method and CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃/CeO₂ support was prepared by the sol-gel method followed by dry impregnation with cerium nitrate. Then, the supports were impregnated with nickel nitrate and calcined at 900 °C, obtaining the catalysts: NiCa (Ni/CaO), NiCaAl (Ni/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃) and NiCaAlCe (Ni/CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃/CeO₂). These materials were characterized by different techniques (X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, scanning electron microscopy, N₂ physisorption and thermogravimetric analysis) and were evaluated to the CO₂ capture capacity. In addition, the catalysts were subjected to 10 reaction and regeneration cycles, in the ethanol steam reforming process with CO₂ capture. Samples characterization analyzes revealed an inverse relationship between CaO crystallite average diameter and CO₂ sorption capacity. Mayenite addition into NiCa catalyst reduced by half CaO crystallite diameter and increased the interaction between support and active phase to NiCaAl and NiCaAlCe samples. Greater stability and catalytic activity were verified for doped catalysts and these facts could be justified by the inert materials presence, which acted as physical barriers and prevented CaO sintering. CeO₂ addition into NiCaAl catalyst did not bring significant benefits, although NiCaAl and NiCaAlCe had proved their stability during reaction cycles, because they did not lost CO₂ capture capacity over 10 cycles. In the prebreakthrough period, high H₂ molar fractions (~ 90%) were obtained for all samples to all cycles. Due to the CO₂ capture occurrence, these fractions were superior to the fractions of the conventional ethanol steam reforming, since the equilibrium was shifted to H₂ production. In the postbreakthrough period, NiCaAl catalyst showed the largest H₂ molar fractions (in all cycles). In addition, NiCa and NiCaAlCe had similar H₂ molar fractions during the cycles.

Keywords: hydrogen, CaO sintering particles, mayenite, cerium oxide, carbonation and regeneration cycles, steam reforming with CO₂ capture.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Esquema adaptado: possíveis rotas para a produção de H ₂	17
Figura 2.2. Diagrama de blocos: etapas da reforma a vapor de um hidrocarboneto em escala industrial adaptado.....	19
Figura 2.3. Esquema geral de possíveis reações envolvidas na reforma a vapor do etanol, proposto por VAIDYA <i>et al.</i> (2019), adaptado.....	21
Figura 2.4. Estágios de desativação catalisador Ni/ La ₂ O ₃ - αAl ₂ O ₃ para um sistema de reforma a vapor do etanol.....	22
Figura 2.5. Estabilidade dos catalisadores (a) Ni/SBA-15 (b) 1CeNi/SBA-15.....	24
Figura 2.6. Etapas típicas do processo de reforma a vapor com captura de CO ₂	26
Figura 2.7. a) Estágios do processo de carbonatação e b) Múltiplos ciclos de carbonatação e calcinação.	28
Figura 2.8. a) Estágios do processo de carbonatação e b) Múltiplos ciclos de carbonatação e regeneração dos sorventes.	29
Figura 2.9. Representação do fenômeno de sinterização no sistema CaO (cinza claro) e CaCO ₃ (cinza escuro).....	30
Figura 2.10. Esquema proposto por Sang <i>et al.</i> , (2019): estrutura e possíveis reações para catalisadores à base de Ni-CaO, no processo de reforma do etanol com captura de CO ₂	32
Figura 2.11. Estrutura da maenita: íons metálicos e oxigênios livres.....	32
Figura 2.12. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol a) convencional e b) usando CaO como sorvente de CO ₂	36
Figura 2.13. Teste de estabilidade catalisadores (a) Ni-CaO e (b) Ni-CaO-MgO.....	37
Figura 3.1. Medida do coeficiente de sorção de raios-X na borda K do átomo de cobre.	42
Figura 3.2. Tipos de isothermas de adsorção e dessorção.	45
Figura 3.3. Diagrama do processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂	49
Figura 4.1. Esquema sequencial de apresentação da seção de resultados e discussão.	51
Figura 4.2. DRX dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, à temperatura ambiente.	52
Figura 4.3. DRX in situ redução dos catalisadores a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe.	54
Figura 4.4. Espectros de XANES na borda K do níquel na redução dos catalisadores	57
Figura 4.5. Combinação linear dos espectros de redução obtidos na análise de XANES na borda K do níquel.	58
Figura 4.6. Combinação linear espectros (análise de XANES na borda K do Ni), na reação de reforma a vapor do metano com captura de CO ₂	59

Figura 4.7. DRX in situ para um ciclo de carbonatação-regeneração dos catalisadores.	61
Figura 4.8. Termograma obtido para o pré-tratamento térmico catalisadores.	64
Figura 4.9. 18 ciclos de carbonatação e regeneração, análise termogravimétrica, dos catalisadores.	65
Figura 4.10. Capacidade máxima de captura de CO ₂ para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, 18 ciclos, em massa de CO ₂ a) por massa de catalisador e b) por massa de CaO. 67	
Figura 4.11. Análise termodinâmica - comparação dos dados obtidos pelo <i>software</i> CEA com os dados da literatura.....	70
Figura 4.12. Composição de equilíbrio obtida no <i>software</i> CEA, reforma a vapor do etanol convencional (RC) e reforma melhorada – com captura de CO ₂ (RM).....	71
Figura 4.13. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCa no 1º ciclo	73
Figura 4.14. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCa no 10º ciclo	74
Figura 4.15. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCaAl no 1º ciclo.....	75
Figura 4.16. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCaAl no 10º ciclo.....	75
Figura 4.17. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCaAlCe no 1º ciclo	77
Figura 4.18. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂ para o catalisador NiCaAlCe no 10º ciclo	77
Figura 4.19. Máxima pureza de H ₂ no <i>prebreakthrough</i> e <i>postbreakthrough</i> em cada ciclo da reforma a vapor do etanol com captura de CO ₂	79
Figura 4.20. Quantidade de matéria (mol) de CO ₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCa.	81
Figura 4.21. Quantidade de matéria (mol) de CO ₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCaAl.	81
Figura 4.22. Quantidade de matéria (mol) de CO ₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCaAlCe.	82
Figura 4.23. Variação do percentual mássico dos catalisadores usados NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe durante a gaseificação de carbono por ATG.	84
Figura 4.24. Microscopia Eletrônica de Varredura catalisadores frescos e usados.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Conteúdo energético de diferentes combustíveis.	17
Tabela 2.2. Condições operacionais ideais para a reforma a vapor do etanol e composições molares em base seca.	23
Tabela 2.3. Características de sorventes de CO ₂	27
Tabela 2.4. Temperaturas de fusão e Tammann de alguns materiais sólidos.	30
Tabela 3.1. Composição percentual mássica dos catalisadores após a calcinação.	40
Tabela 3.2. Classificação dos tamanhos de poros segundo a IUPAC.	45
Tabela 3.3. Frações molares utilizadas para a análise termodinâmica das reações de reforma do etanol convencional e com captura de CO ₂	48
Tabela 4.1. Diâmetros médios de cristalito (CaO e Ni ⁰) e dispersão do Ni ⁰ no início da carbonatação e ao final regeneração dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.	62
Tabela 4.2. Perda de capacidade de captura de CO ₂ , para NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, comparando-se 1° e 18° ciclos, dada em massa de CO ₂ por massa de catalisador.	66
Tabela 4.3. Parâmetros obtidos para o modelo exponencial dupla, aplicando-se os dados de ATG, dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.	68
Tabela 4.4. Parâmetros obtidos para o modelo exponencial aplicando-se os dados de ATG, dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.	69
Tabela 4.5. Composição no equilíbrio termodinâmico obtida pelo <i>software</i> CEA.	72
Tabela 4.6. Propriedades texturais dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, frescos e usados, obtidas pela análise de fisissorção de N ₂	82

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. <i>Hidrogênio</i>	16
2.2. <i>Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos para a Produção de H₂.....</i>	18
2.2.1. <i>Reforma a Vapor do Etanol para a Produção de H₂.....</i>	20
2.3. <i>O Processo de Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos com Captura de CO₂.....</i>	25
2.3.1. <i>O Óxido de Cálcio como Sorvente de CO₂.....</i>	27
2.3.2. <i>O Uso de Catalisadores Bifuncionais dopados com Inertes Estabilizantes.....</i>	31
2.3.3. <i>Reforma a Vapor do Etanol com Captura de CO₂.....</i>	34
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. <i>Materiais e Equipamentos Utilizados.....</i>	38
3.2. <i>Síntese dos Catalisadores</i>	39
3.3. <i>Caracterização dos Catalisadores</i>	40
3.3.1. <i>Difratometria de raios-X.....</i>	40
3.3.2. <i>Espectroscopia de Sorção de raios-X (XAS)</i>	42
3.3.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	43
3.3.4. <i>Fisissorção de N₂</i>	44
3.4. <i>Teste de Capacidade de Captura de CO₂ pelos Catalisadores.....</i>	45
3.5. <i>Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor do Etanol com Captura de CO₂</i>	46
3.6. <i>Testes Catalíticos.....</i>	48
3.7. <i>Análise termogravimétrica para a gaseificação do carbono.....</i>	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
5.1. <i>Conclusão.....</i>	87
5.2. <i>Sugestões de trabalhos futuros.....</i>	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE	98

CAPÍTULO 1

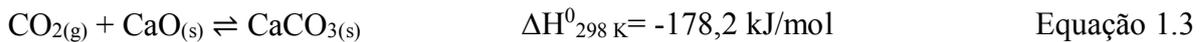
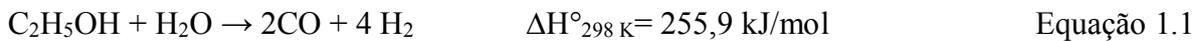
INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da urbanização e da industrialização, a demanda energética mundial tem aumentado sistematicamente nas últimas décadas. Atualmente, a maior parte da energia consumida em todo o mundo é obtida usando fontes não renováveis, tais como, carvão, gás natural e petróleo. Diante disso, novas pesquisas e processos tecnológicos têm sido propostos para diminuir a dependência de fontes não renováveis, visando à diminuição dos seus impactos ambientais. Neste cenário, o hidrogênio tem se mostrado um vetor energético interessante, pois apresenta uma combustão limpa e com alto poder calorífico (ABDALLA *et al.*, 2018; DUTTA, 2014). Existem diversos processos para a produção de H₂ que, de acordo com as matérias-primas utilizadas, podem ser divididos em duas categorias principais: tecnologias convencionais ou renováveis. A primeira categoria processa combustíveis fósseis e inclui os métodos de reforma a vapor de hidrocarbonetos e pirólise. A segunda categoria contempla os métodos de produção a partir de biomassa ou da água (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

Entre as várias matérias-primas disponíveis para a reforma a vapor de hidrocarbonetos, o gás natural é o combustível mais utilizado devido à sua abundância e maior valor calórico quando comparado a outros materiais. No entanto, várias tentativas têm sido feitas por pesquisadores para o uso de biocombustíveis, pois o gás natural é de origem fóssil (ARAIZA *et al.*, 2018; FIUZA *et al.*, 2010; YANCHESHMEH *et al.*, 2017). Sendo assim, a reforma a vapor do etanol tem se destacado na produção de H₂, pois o etanol pode ser produzido a partir de biomassas, que são consideradas como recursos renováveis. O etanol apresenta algumas vantagens como: alta relação H/C, baixa toxicidade, fácil transporte e pode ser reformado em temperaturas menores que outros hidrocarbonetos (DEHKORDI; HORMOZI, 2016). Além disso, o CO₂ produzido durante processo de reforma a vapor desse biocombustível pode ser absorvido durante o crescimento da biomassa. Assim, a reforma a vapor do etanol oferece uma solução promissora na produção de hidrogênio (HE *et al.*, 2010; OGO; SEKINE, 2020).

Diversos estudos têm sido propostos para o aprimoramento do processo de reforma a vapor, que combinam a reação (reforma a vapor) e a separação de um dos produtos (sorção de CO₂), simultaneamente. Trata-se de uma técnica interessante para produzir H₂ de elevada pureza que pode ocorrer em temperaturas inferiores às utilizadas na reforma a vapor convencional. Para a reforma a vapor com captura de CO₂ simultânea são empregados materiais bifuncionais que possuem as propriedades do catalisador e do sorvente (BRODA *et*

al., 2012; DEWOOLKAR; VAIDYA, 2015; MICHELI *et al.*, 2017). Alguns trabalhos relataram o emprego de catalisadores bifuncionais em sistemas de reforma a vapor de hidrocarbonetos com captura de CO₂ nos quais foi possível obter H₂ com alta pureza (CESÁRIO *et al.*, 2015; ZAMBONI *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2016). Geralmente, o níquel tem sido utilizado como fase ativa nas reações de reforma a vapor e o óxido de cálcio utilizado como sorvente de CO₂. No caso da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, as principais reações são: reação de reforma a vapor parcial do etanol (Equação 1.1), reação de deslocamento gás-água (Equação 1.2) e captura de CO₂ pelo CaO (Equação 1.3) (NIMMAS *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2012).



Vários trabalhos reportaram que as partículas de CaO podem sofrer sinterização quando esse material é submetido a ciclos consecutivos de captura e regeneração, durante o processo de reforma a vapor com captura de CO₂ (DEWOOLKAR; VAIDYA, 2015; GIULIANO *et al.*, 2017; MICHELI *et al.*, 2017). A sinterização de partículas e o bloqueio dos poros durante as etapas desse processo, faz com que a capacidade de captura de CO₂ pelo CaO diminua no decorrer dos ciclos. Uma estratégia utilizada para inibir os efeitos de sinterização ou aglomeração de partículas é a adição de inertes que atuam de forma a espaçar, ou seja, evitam o contato entre as partículas de CaO, durante o processo cíclico. Diferentes íons metálicos formados por óxidos (MgO, CeO₂, La₂O₃, Y₂O₃, etc.) ou óxidos mistos (Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Ca₃Al₂O₆, CaZrO₃, Ca₂SiO₄, etc.) têm sido empregados como inertes estabilizantes da capacidade de captura de CO₂ pelo CaO, em processos de reforma a vapor com captura de CO₂ (GUO *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2016; SANG *et al.*, 2019).

Estudos relataram o uso de sorventes à base de CaO, dopados com materiais inertes, para melhorar a estabilidade cíclica do CaO em processos de carbonatação (captura simples de CO₂) e regeneração (ANTZARA *et al.*, 2015; HSU *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2018). O uso de catalisadores bifuncionais dopados, aplicados em processos de reforma a vapor com captura de CO₂, apresenta um comportamento muito distinto da simples captura e que é pouco estudado. Nesse contexto, pode ser concebido um sistema complexo de reações e interações

entre os materiais que apresenta diversos desafios dos pontos de vista operacional e de síntese. No caso da reforma a vapor com captura de CO₂ são reportados poucos trabalhos para o etanol quando comparado ao metano, embora aquele seja um biocombustível que apresenta dados termodinâmicos e experimentais muito distintos dos hidrocarbonetos (OLIVAS *et al.*, 2014; ORTIZ *et al.*, 2015; WANG; WANG, 2008). Além disso, a síntese e a aplicação de inertes tais como Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (maienita) e CeO₂ (óxido de cério), como dopantes em catalisadores bifuncionais de níquel-cálcio, não foram estudadas para a reforma a vapor do etanol com ou sem captura de CO₂, fatos que abrem espaço para o desenvolvimento deste trabalho.

Dessa maneira, o objetivo geral dessa dissertação de mestrado é o estudo de catalisadores à base de níquel suportados em CaO, CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃-CeO₂ para a reação de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ visando à produção de H₂. Como objetivos específicos tem-se: sintetizar e caracterizar os catalisadores à base de níquel suportados em CaO, CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃-CeO₂ por diferentes técnicas; avaliar a capacidade de captura de CO₂ desses materiais em ciclos de carbonatação e regeneração; quantificar os produtos obtidos nos testes catalíticos da reação de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, em dez ciclos consecutivos; estudar os efeitos da adição de inertes (Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e/ou CeO₂) na estabilidade cíclica dos catalisadores bifuncionais; comparar o desempenho dos catalisadores e correlacionar a atividade, estabilidade e seletividade obtidas com as propriedades físico-químicas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Hidrogênio

A maior parte da demanda de energia mundial é suprida por combustíveis fósseis. O CO₂ produzido pela queima desses combustíveis contribui para mudanças climáticas, fato que motiva a produção de energia limpa e renovável. Tal produção necessita de uma evolução nas tecnologias de produção, conversão, armazenamento e distribuição de energia. Nesse contexto, o hidrogênio desempenha um papel importante em algumas pesquisas como combustível alternativo (ABDALLA *et al.*, 2018; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). Assim como a eletricidade, o hidrogênio não é uma fonte natural utilizável de energia, mas deve ser gerado a partir de outras fontes, sendo um combustível promissor para o futuro dos setores de geração e transporte de energia (SAEIDI *et al.*, 2017).

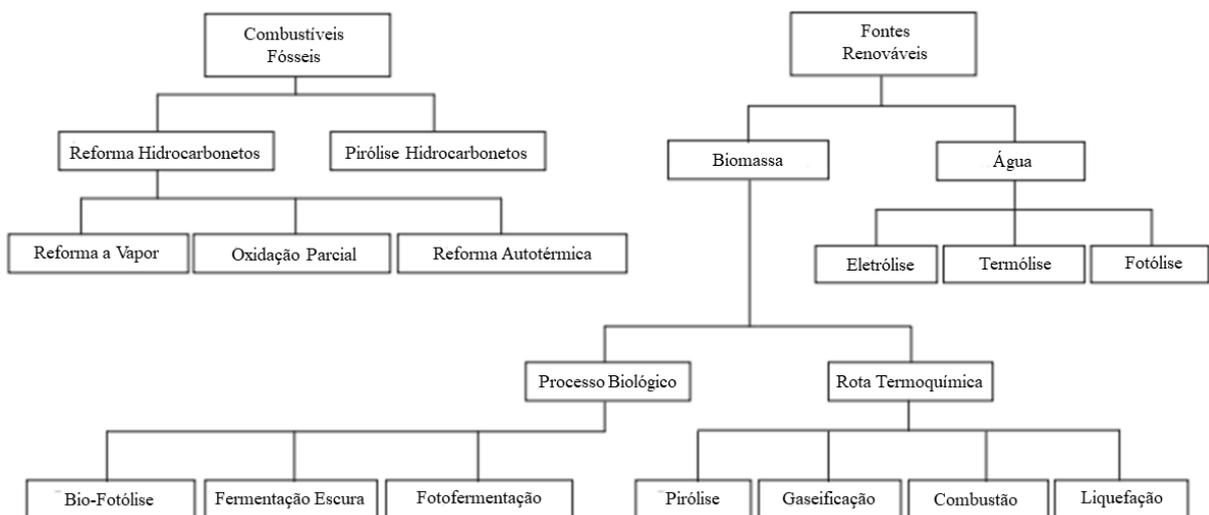
O uso de energias renováveis como hidrogênio, solar, geotérmica, eólica, biomassa entre outras, proporciona uma diversificação dos recursos energéticos. Sendo assim, esse uso diminui a dependência de combustíveis fósseis e as emissões de CO₂ e outros poluentes. O hidrogênio, como vetor energético pode fornecer energia limpa, renovável e eficiente, uma vez que sua combustão libera quantidade significativa de energia produzindo apenas água como subproduto (OLIVAS *et al.*, 2014).

O hidrogênio é o elemento químico mais básico e abundante na natureza, porém ele não é encontrado na forma livre, como H₂. O H₂ é o mais leve entre os gases, apresenta 7 % da densidade do ar e é um gás inodoro, insípido e incolor. Embora o hidrogênio seja um gás inflamável, sua rápida dispersão faz com que ele, raramente, atinja uma concentração de combustão ao ar livre ou em espaços fechados com ventilação. Se for utilizado adequadamente, o H₂ pode ser mais seguro que a maioria dos combustíveis. O gás hidrogênio também pode ser considerado um transportador de energia e pode ser convertido em eletricidade, por meio de células combustíveis. Além disso, o rendimento energético da combustão do hidrogênio é de cerca de 120 MJ/kg, valor este maior que o dobro em relação a alguns hidrocarbonetos, conforme mostrado na Tabela 2.1 (SAEIDI *et al.*, 2017; DUTTA, 2014; VARGAS *et al.*, 2006).

Tabela 2.1. Conteúdo energético de diferentes combustíveis (DUTTA, 2014).

Combustível	Conteúdo energético (MJ/kg)
Hidrogênio	120,0
Gás Natural	54,4
Propano	49,6
Gasolina de aviação	46,8
Gasolina automotiva	46,4
Diesel automotivo	45,6
Etanol	29,6
Metanol	19,7
Carvão	27,0
Madeira (seca)	16,2
Bagaço	9,6

Existem diversos métodos para a obtenção de H_2 , que incluem fontes renováveis e não-renováveis. O processo mais utilizado para produzir H_2 , em larga escala, é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, sendo utilizado principalmente o metano. A eletrólise da água permite a obtenção de hidrogênio de alta pureza, livre de carbono, mas a um custo muito mais alto (OLIVAS *et al.*, 2014; DUTTA *et al.*, 2014). A Figura 2.1 apresenta um esquema com algumas formas de obtenção de H_2 .

**Figura 2.1.** Esquema adaptado: possíveis rotas para a produção de H_2 (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017).

2.2. Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos para a Produção de H₂

A reforma a vapor de hidrocarbonetos é um processo endotérmico de várias etapas e, atualmente, o mais utilizado para atender às necessidades mundiais de hidrogênio. Em geral, a reforma a vapor é um processo catalítico que leva a geração de gás de síntese (CO / H₂ / CO₂). A proporção molar H₂/CO formada varia, dependendo das condições de reação e operação utilizadas. Hidrocarbonetos na presença de um catalisador metálico reagem com vapor de água, em temperaturas elevadas e em determinada pressão, para a produção de uma mistura gasosa constituída principalmente de H₂, CO, CO₂ e CH₄. Industrialmente, esse processo químico ocorre em quatro etapas conforme ilustrado na Figura 2.2 (CHENG *et al.*, 2016; POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2011):

- Na primeira etapa, a matéria-prima (hidrocarboneto) é purificada para a remoção de compostos contendo enxofre, para evitar a desativação catalítica.

- No segundo passo, uma reação endotérmica entre o hidrocarboneto e o vapor d'água ocorre entre 800 e 1000 °C, em uma pressão de aproximadamente 30 bar. Utiliza-se um catalisador sólido, geralmente o metal níquel, suportado em algum óxido e, ocorre a produção, principalmente, de H₂, CO, CO₂ e CH₄. A reação geral de reforma a vapor de hidrocarbonetos pode ser representada pela Equação 2.1.



- Na terceira etapa, o CO formado reage com o vapor de água na presença do catalisador dada pela Equação 2.2. Essa reação é chamada de reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift* - WGS) e resulta na formação de dióxido de carbono e mais produção de hidrogênio. Em certas condições de temperatura, pressão e razão de vapor/carbono, a reação WGS ocorre paralelamente a outras, podendo ser obtidos diversos produtos (desejáveis ou não).



- Na quarta etapa, os produtos da reação WGS passam pela remoção de CO₂ através de um processo de adsorção por oscilação de pressão (PSA), deixando o H₂ com pureza de quase 100 %.

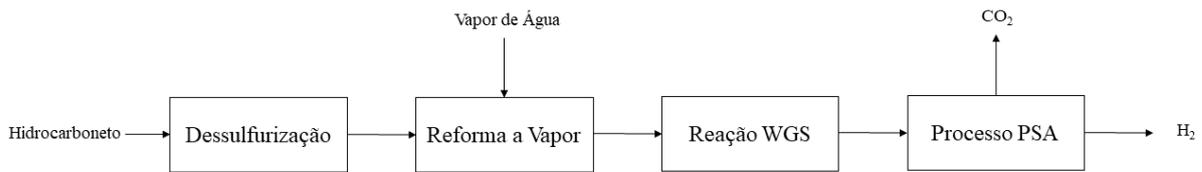


Figura 2.2. Diagrama de blocos: etapas da reforma a vapor de um hidrocarboneto em escala industrial adaptado (CHENG *et al.*, 2016).

Nos processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos, podem ser usados catalisadores à base de metais nobres (Pt, Ru, Pd e Rh) e não-nobres (Ni, Co e Cu), usualmente suportados em óxidos (mistos ou não) (BRODA *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2016; DANG *et al.*, 2016). No entanto, a atividade do catalisador raramente é o fator limitante em um reformador de escala industrial. Como consequência, os esforços em pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de catalisadores à base de metais não-nobres, tais como, Ni e Co. Além disso, o suporte também pode influenciar o processo de reforma a vapor, facilitando a dispersão do metal ativo, e aumentando a resistência à sinterização (VAIDYA *et al.*, 2019).

Catalisadores à base de níquel com diferentes suportes têm sido comercializados para processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Esses catalisadores são mais propensos à sinterização e formação de coque, mas diferentes estratégias têm sido propostas para minimizar esses problemas. Para isso, é necessário o desenvolvimento de catalisadores de níquel altamente dispersos, com forte interação metal-suporte e mobilidade de oxigênio em sua superfície (YANCHESHMEH *et al.*, 2017). Segundo Montero *et al.* (2015), a desativação do níquel por causa do encapsulamento por coque, não pode ser evitada totalmente, mas pode ser atenuada pelas propriedades de determinados óxidos. O aumento da temperatura também pode contribuir para a diminuição da deposição de coque, pelo aumento da gaseificação, mas esta estratégia é limitada pela sinterização das partículas de níquel. O excesso de vapor com relação à razão estequiométrica, para a reação de reforma a vapor, também pode aumentar essa gaseificação.

Alguns óxidos, tais como, TiO₂, ZrO₂ e CeO₂ podem ser utilizados para aumentar a estabilidade de catalisadores para reações de reforma. Estudos têm demonstrado que o CeO₂ é capaz de estabilizar partículas metálicas contra a sinterização térmica devido à forte interação metal-suporte. Essa interação pode ocorrer entre o níquel e a céria, pois ocorrem modificações nas estruturas e propriedades eletrônicas do níquel, o que contribui para alta atividade e estabilidade catalítica (ARAIZA *et al.*, 2018). De acordo com Li *et al.* (2015) catalisadores de

níquel suportados em CeO₂ apresentam baixa atividade para a reação de metanação e alta atividade na reação de deslocamento gás-água, sendo esta reação essencial para alcançar elevada seletividade em hidrogênio via reforma a vapor de hidrocarbonetos.

2.2.1. Reforma a Vapor do Etanol para a Produção de H₂

O aumento na demanda por hidrogênio, para aplicações diversas, supõe o desenvolvimento de novos métodos para a produção deste gás, especialmente a partir de matérias-primas renováveis. O uso de biocombustíveis (etanol, glicerol, n-butanol e biometanol) para produção de hidrogênio por diferentes processos (reforma a vapor, oxidação parcial, reforma seca ou autotérmica) têm vantagens significativas. Tratam-se de processos globalmente isentos de CO₂, pois este gás, liberado durante a reação de reforma, pode ser absorvido no crescimento de biomassa pelo processo de fotossíntese. Entre os biocombustíveis líquidos, etanol e glicerol são considerados candidatos promissores como fontes de hidrogênio. Além disso, a reforma a vapor de hidrocarbonetos oxigenados é termodinamicamente favorável em temperaturas mais baixas do que para os não oxigenados (SILVA; MÜLLER, 2011; DANG *et al.*, 2016). Ressalta-se ainda que o etanol pode ser obtido a partir da cana-de-açúcar ou de outros tipos de biomassa, as quais são matérias-primas renováveis que apresentam vantagens do ponto de vista ambiental (MAIA *et al.*, 2007).

Na reforma a vapor do etanol, catalisadores constituídos de metais nobres apresentam altas atividade e seletividade para o hidrogênio e negligenciável formação de carbono, porém possuem custo elevado. Dentre os metais não-nobres, cobre, níquel e cobalto são os metais mais efetivos para a reforma a vapor do etanol. Esses metais têm sido suportados em óxidos tais como: Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, entre outros. Entretanto, a deposição de carbono na superfície desses materiais ainda é um desafio para a consolidação do uso de alguns catalisadores (SHARMA *et al.*, 2017).

A Figura 2.3 mostra diferentes vias de reações catalíticas e produtos que podem ser obtidos durante a reação de reforma a vapor do etanol. Existem diversas reações termodinamicamente possíveis, que dependem das condições operacionais, fase ativa e suporte utilizados. Dados mostraram alta temperatura, baixa pressão e alta razão água-etanol são condições favoráveis para as reações de reforma, pois podem melhorar a conversão do etanol e o rendimento em H₂. Outros fatores, como composição de alimentação, tempo de residência e tipo de reator, também podem influenciar no processo de reforma a vapor do etanol (ALBERTON *et al.*, 2007; VAIDYA *et al.*, 2019). As principais reações que ocorrem

no processo esquematizado são: reforma a vapor parcial do etanol (Equação 2.3), seguida da reação de deslocamento gás-água (Equação 2.2). A reação global da produção de hidrogênio a partir do etanol, pode ser descrita pela Equação 2.4, que resulta na formação de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol, usando uma razão estequiométrica água-etanol igual a 3. Além disso, podem ocorrer outras reações, tais como, desidratação, desidrogenação e decomposição térmica do etanol (OGO; SEKINE, 2020; ARAIZA *et al.*, 2018).

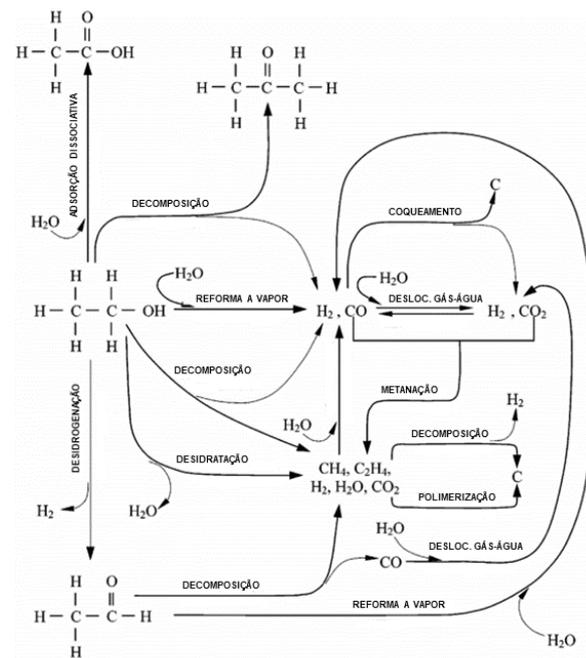
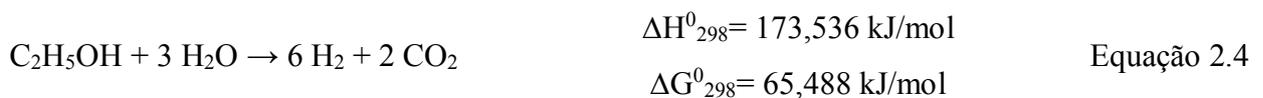


Figura 2.3. Esquema geral de possíveis reações envolvidas na reforma a vapor do etanol, proposto por VAIDYA *et al.* (2019), adaptado.



A reforma a vapor do etanol é um interessante processo para obtenção de hidrogênio. No entanto, podem ser gerados diversos subprodutos indesejáveis, tais como: ácido acético,

acetona, acetaldeído, acetileno e metano, conforme observado na Figura 2.3. Além do mais, essas reações indesejáveis provocam menor seletividade em H_2 . Também são possíveis reações que produzem coque, as quais contribuem para a perda de atividade catalítica (VARGAS *et al.* 2015). A razão água-etanol e a temperatura são cruciais para evitar a deposição de carbono, que ocorre devido à reatividade de produtos intermediários (CH_4 e C_2H_4). Na presença de excesso de água é possível aumentar o rendimento de hidrogênio e reduzir a formação de coque, pois esses hidrocarbonetos indesejáveis podem reagir com a água, formando CO ou CO_2 e H_2 . Além disso, o uso de temperaturas mais altas favorece a reação de deslocamento gás-água, embora aumente o consumo de energia (ALBERTON *et al.*, 2007; ARAIZA *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2017).

A literatura apresenta inúmeros trabalhos de reforma a vapor do etanol que visam à produção de hidrogênio. Sendo assim, foram escolhidos apenas alguns artigos representativos para exemplificar os trabalhos publicados. Montero *et al.* (2015) estudaram o mecanismo de desativação por coque de um catalisador de níquel suportado em $La_2O_3-\alpha Al_2O_3$, na reforma a vapor do etanol. Foi realizado um teste reacional a $500\text{ }^\circ C$ com uma razão água-etanol igual a 3, durante 20 horas. No decorrer do tempo, a conversão do etanol reduziu de 90 para 40 %, e a seletividade em H_2 aumentou de 60 para 67 %. Para esse sistema, os autores propuseram um processo de desativação do Ni em três estágios, no qual, a natureza do coque formado foi correlacionada com a concentração de etanol no sistema durante a reação (Figura 2.4). Altos valores de conversão do etanol originaram carbono filamentososo (Estágio 1), que teve pouco efeito na desativação do níquel. Quando ocorreu a desativação do catalisador, a concentração de etanol foi alta e carbono não-filamentoso foi formado (Estágio 3). Por meio de análises de caracterização, os autores verificaram que uma parte dos cristallitos de níquel foi arrastada pelo carbono filamentososo e outra parte, que permaneceu suportada, foi bloqueada pelo carbono não-filamentoso conforme ilustrado.

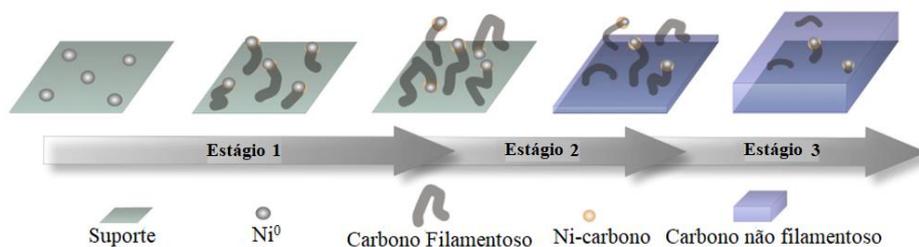


Figura 2.4. Estágios de desativação catalisador Ni/ $La_2O_3-\alpha Al_2O_3$ para um sistema de reforma a vapor do etanol. Condições reacionais: $500\text{ }^\circ C$, razão Água/EtOH = 3, $W/F = 3,98\text{ g}_{cat}\text{ h/mol}_{EtOH}$, $P_{EtOH} = 0,08\text{ bar}$ (MONTERO *et al.*, 2015).

Wang e Wang (2008) estudaram o equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol, pelo método de minimização da energia livre de Gibbs. Os autores estudaram as seguintes faixas de operação: variação da razão molar água-etanol de 0 a 20, temperatura da reação de 400 a 2000 K e pressão de 1 a 60 atm. As melhores condições operacionais para a produção de H₂ estão apresentadas na Tabela 2.2. Nessas condições, houve conversão completa do etanol e não ocorreu a produção de coque. A fração molar de H₂, em base seca, variou entre 61,48 e 71,49 % e, a de CO variou de 9,64 a 24,85 %. Os autores afirmaram também que deve-se trabalhar em temperaturas e proporções água/etanol mais baixas quanto possíveis, para reduzir o consumo de energia. Foi ressaltado que a durabilidade, a atividade e a seletividade do catalisador utilizado devem ser consideradas do ponto de vista prático. Em alguns dos casos simulados foi observada a formação de coque como subproduto, o que também pode ser verificado experimentalmente. Assim, a operação deve evitar regiões de formação de carbono ou os catalisadores utilizados devem resistir à formação do mesmo.

Tabela 2.2. Condições operacionais ideais para a reforma a vapor do etanol e composições molares em base seca (WANG; WANG, 2008).

-	Dados Termodinâmicos
Temperatura (K)	900 – 1200
Pressão	1 atm
H ₂ O/Etanol	3 – 6
Conversão Etanol (%)	100
Composição H ₂ (%)	61,48 - 71,49
Composição CO (%)	9,64 - 24,85
Composição CH ₄ (%)	0,00 - 6,92

Ma *et al.* (2016) preparam um catalisador Ni-Al₂O₃ pelo método de auto-montagem induzida por evaporação, contendo 7 % (massa) de níquel. A esse catalisador foram impregnadas diferentes quantidades de La(NO₃)₃·6H₂O, para se obter de 0 a 12 % (massa) de La₂O₃. Após a síntese, os autores avaliaram o desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do etanol, sendo eles denominados xLaNiAl, onde x representa a porcentagem mássica de La₂O₃. Os testes reacionis foram realizados a pressão atmosférica, em um reator de leito fixo, relação água-etanol igual a 8 e temperatura de 873 K. Nos testes foram avaliadas a conversão do etanol e a seletividade dos produtos, sendo obtidas as seguintes espécies: H₂,

CO₂, CO, e CH₄. Nos testes de atividade catalítica, a conversão do etanol e a seletividade em H₂ aumentaram com o aumento da temperatura. Nos testes de estabilidade, o catalisador mais estável foi o que continha 3 % de La₂O₃. Demais catalisadores desativaram, reduzindo a conversão e a fração molar de H₂, ao longo do tempo de reação. Os autores também mencionam que a deposição de carbono foi a principal razão para a desativação dos catalisadores.

Li *et al.* (2015) preparam dois catalisadores à base de níquel suportado em sílica nanoestruturada SBA-15 e dopados com céria, que foram utilizadas na reforma a vapor do etanol. Os catalisadores continham 3 % (massa) de níquel e, as relações atômicas Ce/Ni foram iguais 0 (catalisador Ni/SBA-15) e 1 (catalisador 1CeNi/SBA-15). A Figura 2.5 ilustra os desempenhos catalíticos durante 50 h de reação, sendo perceptível as diferenças nos comportamentos de desativação para as duas amostras. Para o catalisador Ni/SBA-15 (Figura 2.5a), a conversão do etanol diminuiu e seletividade do acetaldeído aumentou, indicando a uma perda na capacidade de quebra de ligações C-C. Tanto a seletividade de CO quanto a de CH₄ foram altas e atribuídas à baixa atividade da reação WGS e alta metanação, respectivamente. Com a adição de CeO₂, a amostra 1CeNi/SBA-15 mostrou grande melhora na estabilidade catalítica, manteve 90 % de conversão do etanol e apenas traços de subproduto C₂ (Figura 2.5b). O catalisador 1CeNi/SBA-15 exibiu produção de H₂ estável durante a reação, enquanto o catalisador Ni/SBA-15 produziu menos H₂ e mais subproduto de C₂, devido à perda de atividade. Os autores também justificaram que a perda de atividade apresentada pelos catalisadores pode ter sido devido à sinterização da fase ativa ou à deposição de coque.

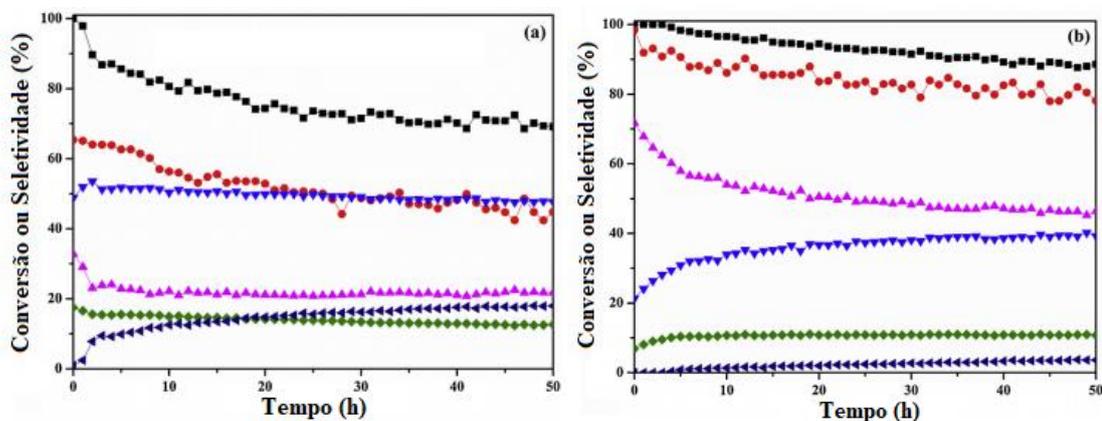


Figura 2.5. Estabilidade dos catalisadores (a) Ni/SBA-15 (b) 1CeNi/SBA-15.

Condições: razão molar H₂O/EtOH = 8, 923K, 1 atm, razão W/F = 1,5 g·h/mol, alimentação 4,5 % (vol) de etanol. Legenda: ■ CH₃CH₂OH ● H₂ ▲ CO₂ ▼ CO ◆ CH₄ ◀ CH₃CHO

2.3. O Processo de Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos com Captura de CO₂

O processo de reforma a vapor com sorção ou captura de CO₂ tem sido utilizado para obter H₂ de alta pureza, por meio da separação *in situ* do CO₂, para mudar o equilíbrio da reação de reforma na direção da produção de hidrogênio. Já foi provado que esse processo é capaz de aumentar eficientemente o rendimento e a pureza do H₂ nos processos de reforma a vapor do metano, podendo-se obter concentrações de hidrogênio acima de 95 % (XIE *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2016). A reforma a vapor com captura de CO₂ reduz o custo da produção de hidrogênio de alta pureza, reduzindo o número de etapas necessárias para capturar o CO₂, e melhora a eficiência térmica do processo de reforma. O fator mais importante na aplicação bem-sucedida desta tecnologia se encontra no uso de sorventes de CO₂ e catalisadores adequados, os quais podem operar de forma eficiente em condições severas (DEWOOLKAR; VAIDYA, 2015; YANCHESHMEH *et al.*, 2017).

Atualmente, o principal processo de produção H₂ em larga escala é a reforma a vapor do metano, embora seja necessária uma etapa adicional, após a reação química, para separar o CO₂ do hidrogênio. A separação pode ser feita pela adsorção por oscilação de pressão (PSA - *Pressure Swing Adsorption*) ou processo de sorção de CO₂ por uma solução de aminas. No entanto, para obter maior eficiência nesse processo, pesquisas têm sido conduzidas para viabilizar a separação do CO₂, em altas temperaturas, durante a reação de reforma. Para isso, foram desenvolvidos diversos sólidos, sorventes de CO₂, com propriedades específicas, que apresentam vantagens na purificação do H₂. Estudos relacionados à reforma do metano combinada com captura de CO₂ foram realizados e relataram conversões de metano de até 82 %, pureza de 96 % para o H₂ e concentrações de CO e CO₂ inferiores a 50 ppm (ORTIZ *et al.*, 2015).

Giuliano e Gallucci (2018) descreveram o processo completo de reforma a vapor com captura de CO₂ subdividido em três etapas (Figura 2.6):

- Período de *Prebreakthrough*: Nesse período, o material sorvente, presente no catalisador, está disponível para capturar o CO₂ *in situ*. As reações de reforma a vapor do hidrocarboneto (Equação 2.1), deslocamento gás-água (Equação 2.2) e captura de CO₂ pelo sorvente ocorrem simultaneamente. Assim, a fração molar de H₂ aumenta além dos níveis de equilíbrio obtidos pela reforma a vapor convencional. Nessa etapa, tanto o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água, quanto da reação de reforma a vapor são deslocados para seus produtos, devido à retirada de CO₂ da fase gasosa (princípio de Le Châtelier).

- Período de *Breakthrough*: Essa etapa se inicia quando a saturação do sólido sorvente começa a ocorrer e assim, a taxa de captura de CO₂ diminui. Dessa maneira, verifica-se uma transição da operação de reforma a vapor com captura de CO₂ para a reforma a vapor convencional.

- Período de *Postbreakthrough*: O material sorvente se encontra praticamente saturado, de modo que ocorrem apenas as reações de reforma a vapor (Equação 2.1) e deslocamento gás-água (Equação 2.2), ou seja, a reforma a vapor convencional.

A Figura 2.6 representa o comportamento típico de um processo de reforma a vapor com captura de CO₂, sendo utilizado o metano, dividido em três etapas: *prebreakthrough*, *breakthrough* e *postbreakthrough*. A estabilidade de um catalisador de níquel suportado em CaO e dopado com Ca₁₂Al₁₄O₃₃, na produção de H₂, foi avaliada em 5 ciclos por Phromprasit *et al.* (2016). Os resultados mostraram que a conversão do CH₄ foi superior a 90 % durante o período de *prebreakthrough*, para os 5 ciclos. Porém, durante o período de *postbreakthrough*, a conversão do CH₄ diminui de 85 % para 75 %, no 1° e 5° ciclos, respectivamente. Os autores relataram que a diminuição da conversão do metano foi devido à redução da concentração do níquel superficial no catalisador, devido ao bloqueio dos poros pelo CaCO₃.

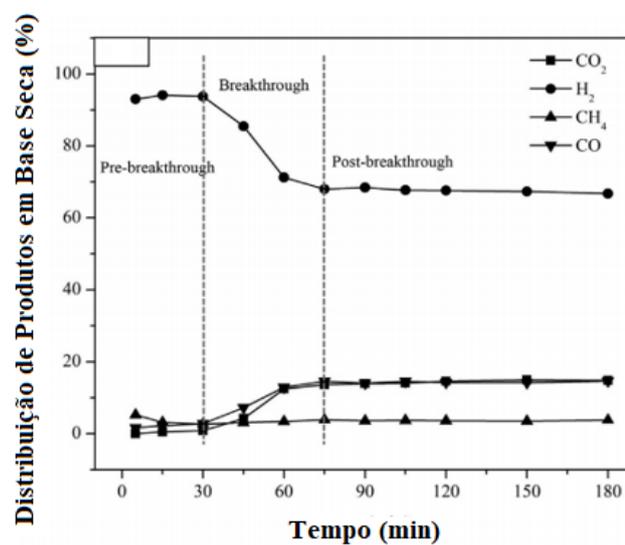


Figura 2.6. Etapas típicas do processo de reforma a vapor com captura de CO₂.

Condições operacionais: relação molar H₂O/CH₄ = 3, T_{reação} = 600 °C,

T_{regeneração} = 800 °C, 1 atm (PHROMPRASIT *et al.*, 2016).

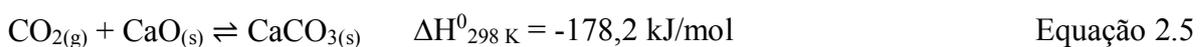
2.3.1. O Óxido de Cálcio como Sorvente de CO₂

Vários sorventes sólidos que suportam altas temperaturas têm sido reportados na literatura para o uso em processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos com captura de CO₂ simultânea, incluindo sorventes à base de CaO, zirconatos de lítio, ortosilicatos de lítio, zirconatos de sódio e outros materiais cerâmicos à base de lítio. A Tabela 2.3 mostra as características de alguns materiais sorventes de CO₂ (PHROMPRASIT *et al.*, 2016; VENEGAS *et al.*, 2007). Yancheshmeh *et al.* (2017) afirmaram que as seguintes propriedades são desejáveis para um sorvente de CO₂ no processo de “reforma a vapor melhorada”: boa estabilidade térmica, alta capacidade de sorção, rápida cinética de sorção/dessorção, resistência mecânica adequada e custo razoável.

Tabela 2.3. Características de sorventes de CO₂ (PHROMPRASIT *et al.*, 2016).

Grupo	Membro representativo	Capacidade de sorção	Estabilidade	Cinética de captura
Óxidos metálicos	CaO	Alta	Baixa	Boa
Hidrotalcitas	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ [CO ₃] ₂ · 4H ₂ O / K ₂ CO ₃	Baixa	Alta	Baixa
Óxidos mistos	Li ₄ SiO ₄	Razoável	Razoável	Boa

Entre os sorventes disponíveis para a captura de CO₂ em alta temperatura, os sorventes à base de CaO apresentam bom potencial para aplicação nesse processo, pois possuem capacidade satisfatória de sorção de CO₂ (capacidade teórica – 0,79 gCO₂/gCaO); carbonatação entre 600 e 700 °C e em pressão atmosférica (condições compatíveis com uma reação catalítica de reforma a vapor); e decomposição entre 800 e 950 °C e à pressão atmosférica (temperaturas na faixa da regeneração do catalisador). A reação reversível entre CaO e o CO₂ é apresentada na Equação 2.5 (GIULIANO *et al.*, 2017 FELICE *et al.*, 2019).



Em um processo cíclico de carbonatação e regeneração, materiais à base de CaO reagem com o CO₂ presente no sistema, resultando na formação de CaCO₃. Essa reação pode ser dividida em dois estágios: (i) um estágio inicial rápido, controlado pela cinética da reação

química, seguido por (ii) um processo lento, que é limitado pela difusão do CO_2 através da camada de produto CaCO_3 . O mecanismo de duas etapas para a reação de carbonatação é mostrado na Figura 2.7a, que mostra a conversão do sorvente em função do tempo de reação, obtido em um analisador termogravimétrico. Nessa Figura, X_N é a conversão molar do CaO em cada ciclo, X_K é a conversão molar sob o regime da reação rápida e X_D é a conversão molar sob regime controlado pela difusão. A Figura 2.7b mostra os estágios de carbonatação e calcinação para um sistema com múltiplos ciclos (ERANS *et al.*, 2016; YOON; LEE, 2019).

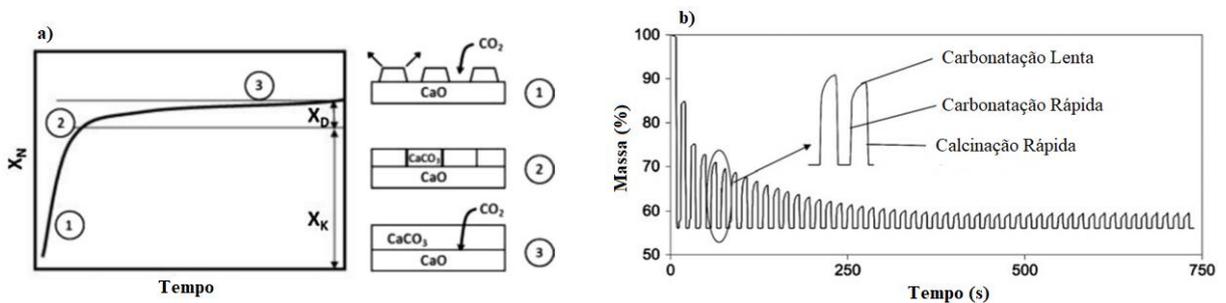


Figura 2.7. a) Estágios do processo de carbonatação e b) Múltiplos ciclos de carbonatação e calcinação (ERANS *et al.*, 2016).

Xie *et al.* (2018) avaliaram a capacidade de sorção de CO_2 de amostras à base de CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ preparadas na proporção de molar de 3:1 por diferentes métodos. O procedimento de aquecimento utilizado pelos autores, durante a análise termogravimétrica, é mostrado na Figura 2.8a. Inicialmente, as amostras passaram por um pré-tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com nitrogênio como gás inerte, para remover umidade e CO_2 . O processo de carbonatação foi realizado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por meio de uma corrente com vazão de 50 mL/min contendo 100% de CO_2 . Em seguida, o gás de entrada foi trocado por N_2 e a temperatura foi aumentada até $825\text{ }^\circ\text{C}$, para realizar a regeneração das amostras de sorventes. Enfim, a temperatura foi reduzida até $700\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de N_2 , e os procedimentos anteriores foram repetidos. Dentre todas as amostras, a preparada pelo método sol-gel apresentou a melhor capacidade de sorção de CO_2 . Essa amostra também mostrou uma excelente estabilidade ao longo de 8 ciclos, com pequena perda na sua capacidade de captura de CO_2 . A estabilidade dessa amostra foi atribuída à presença do inerte $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, que inibiu a sinterização e desativação do CaO . Quanto ao CaO puro, houve uma tendência decrescente na capacidade de carbonatação com o aumento do número do ciclo, conforme observado na Figura 2.8b.

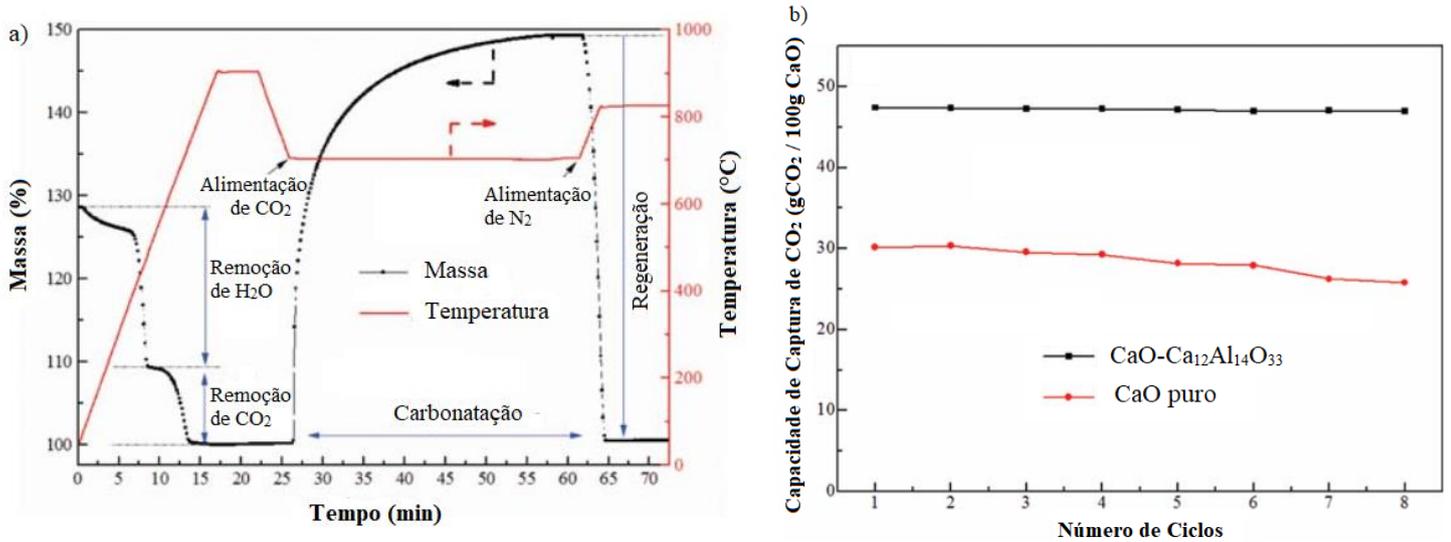


Figura 2.8. a) Estágios do processo de carbonatação e b) Múltiplos ciclos de carbonatação e regeneração dos sorventes (XIE *et al.*, 2018).

Em processos cíclicos de carbonatação e regeneração, as partículas de óxido de cálcio podem sofrer sinterização. A sinterização ocorre pela aglomeração progressiva das partículas de CaO, causando deformação e diminuição dos poros e isso faz com que haja uma queda na capacidade de captura de CO₂, conforme ilustrado na Figura 2.8b. À medida em que os ciclos ocorrem, a sinterização das partículas de CaO adjacentes gera uma rede rígida e interconectada. Isso faz com que apenas a camada externa do CaO seja carbonatada, enquanto o núcleo interno de CaO atua como suporte para o invólucro externo. Esse fenômeno é favorecido tanto por altas temperaturas, quanto pelo tempo de exposição à temperatura, sendo acelerado pela presença de CO₂ e H₂O (ANTZARA *et al.*, 2015; GIULIANO; GALLUCCI, 2018). A Figura 2.9 ilustra o processo de sinterização sofrido pelas partículas de CaO.

Segundo Xu *et al.* (2016), a sinterização ocorre abaixo da temperatura de fusão da matéria sólida. Quando um sólido atinge a sua temperatura Tammann, que geralmente é de 50 a 75 % da sua temperatura de fusão, a difusão de íons é iniciada; consequentemente, ocorre a integração das partículas. A temperatura de fusão e a temperatura Tammann de alguns materiais são mostradas na Tabela 2.4. Observa-se que a temperatura Tammann do CaCO₃ é 533 °C e é inferior à temperatura das reações de reforma a vapor. Assim, a sinterização de partículas de CaCO₃ pode reduzir a porosidade e da capacidade de captura de CO₂ pelo CaO.

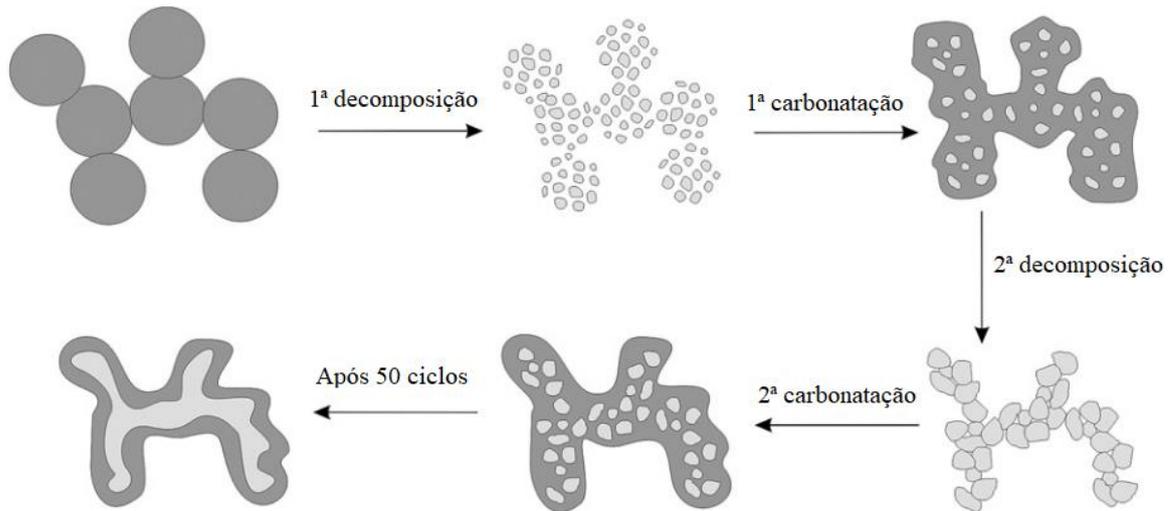


Figura 2.9. Representação do fenômeno de sinterização no sistema CaO (cinza claro) e CaCO₃ (cinza escuro). (GIULIANO; GALLUCCI, 2018).

Tabela 2.4. Temperaturas de fusão e Tammann de alguns materiais sólidos (XU *et al.*, 2016).

Material	Tempera de Fusão (°C)	Temperatura Tammann (°C)
CaO	2572	1313
CaCO ₃	1339	533
ZrO ₂	2709	1218
Y ₂ O ₃	2410	1200
MgO	2852	1188
La ₂ O ₃	2217	1013
Al ₂ O ₃	2000	990
CeO	2400	1064
BaO	1923	982
ZnO	1975	710
Fe ₂ O ₃	1565	698
CoO	1830	779

Nesse contexto, o CaO sofre um declínio na capacidade de captura de CO₂ após vários ciclos de carbonatação e regeneração, principalmente devido à baixa temperatura Tammann do CaCO₃ (FENG *et al.*, 2017). Uma das alternativas para aumentar a estabilidade do CaO é o uso de outros óxidos como aditivos que melhoram a resistência à sinterização e estabilizam a atividade de captura de CO₂ dos sorventes à base de CaO. A partir da Tabela 2.4, observa-se que a temperatura Tammann do CaO é a mais alta entre os materiais, seguida pelo ZrO₂. No

entanto, as temperaturas Tammann do ZnO, Fe₂O₃ e CoO estão todas abaixo da temperatura de regeneração (geralmente acima de 800 °C). Isso pode explicar a maior estabilidade de sorção cíclica de CO₂ de materiais como: CaO-ZrO₂, CaO-Y₂O₃, CaO-MgO, CaO-La₂O₃ e CaO-Al₂O₃. Já outros materiais com temperatura Tammann menor, como CaO-ZnO, CaO-Fe₂O₃ e CaO-CoO mostram um desempenho inferior no processo cíclico de captura de CO₂ (HSU *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2016).

2.3.2. O Uso de Catalisadores Bifuncionais dopados com Inertes Estabilizantes

Diferentes estudos comprovaram a viabilidade da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, em sistemas formados pela mistura física do catalisador e partículas de sorvente (BATINI *et al.*, 2017). A fim de evitar a resistência à difusão inter-partículas e intra-partículas e para permitir uma compensação entre as reações endotérmicas e exotérmicas, são usados materiais que atuam como catalisadores e sorventes simultaneamente (catalisadores bifuncionais). Esse tipo de material contém uma fase que atua na sorção de CO₂ e uma fase cataliticamente ativa para reforma a vapor do hidrocarboneto. Além disso, o uso de catalisadores bifuncionais ao invés da mistura física (catalisador + sorvente) pode reduzir a retenção de sólidos no reator (GIULIANO *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2016).

Embora os sorventes à base de CaO sejam amplamente aplicados na captura de CO₂, em diferentes processos, sua estabilidade ainda precisa ser melhorada para torná-los candidatos ideais ao processo de reforma a vapor com captura. Entre as diferentes estratégias de estabilização, a incorporação de óxidos metálicos (materiais inertes e resistentes a altas temperaturas) na estrutura do sorvente é uma das maneiras mais eficazes para aumentar a estabilidade cíclica dos catalisadores bifuncionais à base de CaO (YANCHESHMEH *et al.*, 2017).

Sang *et al.* (2019) estudaram o desempenho de catalisadores à base de Ni-CaO modificados com MgO, que foram sintetizados pelo método de co-precipitação e, utilizados reforma a vapor do etanol com captura de CO₂. Os catalisadores continham 5 % (massa) de níquel e de 0 a 30 % (massa) de MgO. Os resultados mostraram que a introdução do MgO aumentou a dispersão do CaO, em todas as amostras, através da formação do precursor MgCa(CO₃)₂. Para esses catalisadores, os autores propuseram uma estrutura na qual o Ni e o MgO ficaram dispersos sobre as partículas de CaO, conforme ilustrado na Figura 2.10. Segundo os autores, o MgO evitou a aglomeração e a sinterização das partículas de CaO, atuando como uma barreira física e estabilizou a capacidade de sorção do CaO. Além disso, o

MgO também impediu o crescimento e a sinterização das partículas de Ni metálico, devido à forte interação metal-suporte. Sendo assim, a adição do MgO favoreceu tanto a fase ativa, quanto o sorvente de CO₂, para todas as amostras sintetizadas pelos autores.

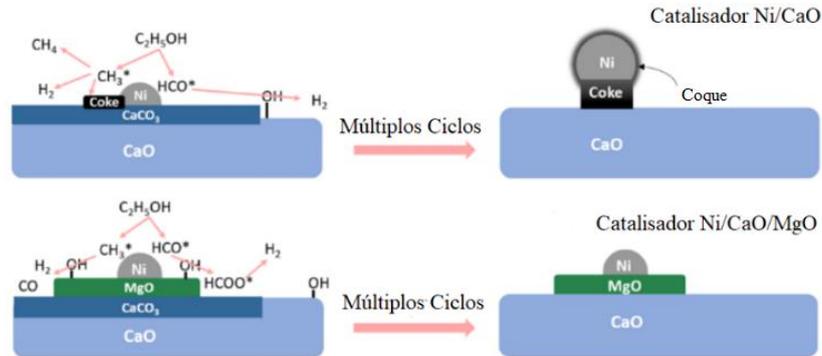


Figura 2.10. Esquema proposto por Sang *et al.*, (2019): estrutura e possíveis reações para catalisadores à base de Ni-CaO, no processo de reforma do etanol com captura de CO₂.

A maienita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) e outros aluminatos de cálcio (por exemplo, Ca₉Al₆O₁₈, Ca₃Al₂O₆) também podem ser empregados como “desaglomeradores” das partículas de CaO (GIULIANO *et al.*, 2017). A maienita tem sido utilizada como suporte para catalisadores, tem uma excelente resistência à formação de coque, uma vez que tem capacidade para armazenar oxigênio e com isso, pode gaseificar o carbono depositado na superfície do catalisador. Estudos mostraram que a estrutura cristalina da maienita apresenta íons O²⁻ e O₂⁻, referidos na literatura como oxigênios livres, conforme ilustrado na Figura 2.11 (LI *et al.*, 2009). Os oxigênios livres, geralmente apresentam-se como radicais hidróxidos, peróxidos e superóxidos. Os radicais superóxidos podem ser transferidos para os sítios do níquel para gaseificar o carbono depositado e, então, produzir CO ou CO₂. A presença desses íons faz da maienita um excelente material como suporte para catalisadores de níquel. Além disso, os precursores da maienita são econômicos e facilmente disponíveis (SAVUTO *et al.*, 2017).

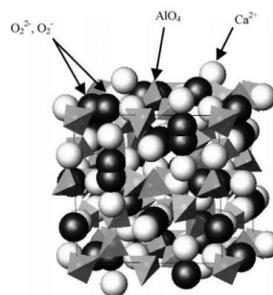


Figura 2.11. Estrutura da maienita: íons metálicos e oxigênios livres (LI *et al.*, 2009).

Giuliano *et al.* (2017) realizaram testes com o catalisador bifuncional Ni-CaO-Maienita e com o sorvente CaO-Maienita para a reação de reforma a vapor de metano com captura de CO₂. Os múltiplos ciclos de carbonatação e regeneração, durante a análise termogravimétrica, demonstraram uma tendência de estabilização da capacidade de sorção após o 20º ciclo, para as duas amostras. Os autores também constataram que o catalisador bifuncional apresentou menor capacidade de sorção do que o sorvente original. Essa diferença foi atribuída à impregnação úmida do níquel, que removeu uma pequena quantidade de CaO do sorvente original. Xie *et al.* (2018) avaliaram um catalisador do tipo Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e verificaram melhor atividade catalítica para essa amostra do que para o catalisador Ni/Al₂O₃, no processo de reforma a vapor de 1-etilnaftaleno (C₁₁H₁₀). Além disso, foi observada uma excelente resistência à formação de coque, para aquele catalisador.

Dang *et al.* (2019) utilizaram o catalisador Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃, em um sistema que acoplou as reações de reforma a vapor do glicerol com captura de CO₂ e reforma seca do metano, em reatores distintos. A maienita foi utilizada como inerte para impedir a sinterização das partículas de CaO, sendo realizados 10 ciclos de reação-regeneração. Devido à alta atividade e estabilidade desse catalisador, foi obtida composição molar de 98,53 % para o hidrogênio na reação de reforma do glicerol com captura de CO₂. Para a reação com o metano com captura de CO₂ foi obtida alta conversão (95,3 %), além de uma razão molar de H₂/CO menor que 2, que é adequada para o processo de Fischer-Tropsch. Os autores destacaram a importância dos catalisadores bifuncionais e o desenvolvimento de processos eficientes para a produção de hidrogênio de elevada pureza e com baixas emissões de carbono.

Conforme citado, óxidos inertes geralmente atuam como barreiras que impedem a aglomeração das partículas de CaO. Nesse contexto, existem alguns estudos que relatam o efeito da vacância de oxigênio em óxidos na estabilidade cíclica de sorventes à base de CaO. O CeO₂ demonstrou ser um candidato eficaz, embora o mecanismo pelo qual esse óxido estabiliza os catalisadores não esteja completamente elucidado. Já foi relatado na literatura que o CeO₂ pode se comportar como uma barreira física adequada para evitar a sinterização de partículas de CaO em altas temperaturas. Também foi verificado que o sorvente CaO dopado com CeO₂ apresentou uma capacidade de captura de CO₂ estável devido à sua capacidade de armazenamento de oxigênio (YANCHESHMEH *et al.*, 2017). Assim como a maienita, o CeO₂ apresenta propriedades oxidantes bastante interessantes. Assim, a excelente resistência à formação de coque em catalisadores do tipo Ni-CaO-CeO₂, pode ser atribuída à

sua capacidade de armazenamento de oxigênio (POLYCHRONOPOULOU *et al.*, 2011; SAVUTO *et al.*, 2017).

Segundo Savuto *et al.* (2018) relataram que devido à mobilidade do oxigênio na estrutura do CeO_2 , este atua como um doador de oxigênio na superfície do catalisador, promovendo a reação entre CO_2 e C e, ajudando a reduzir a deposição de carbono por meio da reação de Boudouard no sentido inverso. Ashok e Kawi (2013) prepararam óxidos mistos de Ca-Al e Ca-Al-Ce, pelo método de co-precipitação, com composição molares de Ca:Al:Ce = 1:(1-x):x, onde x variou de 0 a 0,3, sendo as amostras denominados Ni-Ca-Al-Ce(x). Os catalisadores suportados, à base de níquel Ni (10 % em massa), foram preparados pelo método de impregnação úmida e avaliados na reforma a vapor do tolueno com captura de CO_2 . O catalisador Ni-Ca-Al-Ce(0,2) apresentou desempenho superior e estável devido à sua maior quantidade superficial de Ni^0 e menor taxa de deposição de carbono, dentre as amostras. Os autores também observaram melhor comportamento em termos de atividade, supressão da deposição de coque e estabilidade, para os catalisador Ni-Ca-Al-Ce, em comparação ao Ni-Ca-Al.

2.3.3. Reforma a Vapor do Etanol com Captura de CO_2

Ortiz *et al.* (2015) realizaram experimentos de reforma a vapor de etanol com captura de CO_2 , empregando o sorvente Na_2ZrO_3 e um catalisador Ni/ Al_2O_3 . O zirconato de sódio foi sintetizado por meio da reação em estado sólido, com razão molar entre Na_2CO_3 e ZrO_2 de 1:1, e calcinado a 900 °C. O catalisador Ni/ Al_2O_3 (25 % em massa de níquel) foi sintetizado por impregnação e, também calcinado a 900 °C. Para a reação foram utilizadas as seguintes condições operacionais: razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ de 6:1:2,5, 600 °C e velocidade espacial de 414 h^{-1} . O sorvente foi regenerado 900 °C em atmosfera inerte. Nessas condições, as frações molares dos produtos foram próximas de 91,3 % de H_2 , 5,2 % de CO_2 , 1,2 % de CO e 2,2 % de CH_4 , por mais de 125 min de reação, em cada um dos 10 ciclos consecutivos realizados pelos autores. Esses resultados demonstraram que o Na_2ZrO_3 foi estável em processos cíclicos, produzindo hidrogênio de alta pureza.

Wang *et al.* (2019) prepararam catalisadores à base de Ni usando três métodos de síntese: sol-gel, impregnação e co-precipitação e, os utilizaram na reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 . As caracterizações e os resultados dos testes de atividade catalítica revelaram que a técnica sol-gel produziu os catalisadores promissores, com 80 % de seletividade em H_2 . Então, diferentes resíduos foram utilizados como fonte de sílica para

preparar sorventes contendo Li_4SiO_4 , para captura de CO_2 . Os testes cíclicos de carbonatação e regeneração mostraram que o sorvente Li_4SiO_4 foi capaz de aumentar seu peso, no máximo, em 36,57 % (referente a sorção do CO_2) e apresentou estabilidade cíclica. Além disso, foram realizados 10 ciclos de carbonatação e regeneração e foram obtidas seletividade estável e alta composição molar de H_2 (> 93 %).

Conforme observado, diferentes sorventes de CO_2 podem ser utilizados na reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 , no entanto, o mais empregado são os baseados em CaO , como usado por He *et al.* (2010). Com base em análise termodinâmica, esses pesquisadores verificaram que o etanol pode ser reformado em temperaturas relativamente baixas (500 – 600 °C), ainda produzindo H_2 de alta pureza, graças à captura do CO_2 . Outra grande vantagem do acoplamento da captura de CO_2 ao processo de reforma, é a baixa deposição de carbono na superfície catalítica. O teste catalítico foi realizado, com materiais do tipo hidrotalcitas (HTIs) contendo cobalto e níquel (Co-Ni/HTIs), sendo adicionada dolomita calcinada (CaO). A razão água-etanol foi igual a 6 e a temperatura de reforma variou de 500 a 650 °C. Esse sistema de reação foi capaz de produzir H_2 com pureza próxima da previsão teórica. O melhor resultado obtido pelos autores foi a 550 °C, onde a corrente de produto tinha a seguinte composição molar: 99,3 % de H_2 , 0,4 % de CH_4 , 0,1 % de CO e 0,2 % de CO_2 .

Olivas *et al.* (2014) também realizaram um trabalho que avaliou a produção de H_2 por meio da reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 simultânea. Os autores fizeram mistura física entre um sorvente sólido (CaO , $\text{CaO}*\text{MgO}$ ou Na_2ZrO_3) e um catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os cálculos termodinâmicos apresentaram resultados relevantes para o CaO (sorvente), na faixa de 500 a 700 °C, e razões molares ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) maiores que 4. Sendo assim, nos testes reacionais, os autores utilizaram razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ igual a 6, velocidade espacial de 414 h^{-1} e temperatura de 600 °C. O catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se seletivo para a produção de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . A adição do sorvente ao processo possibilitou um aumento da produção de H_2 , à medida em que em que houve a captura do CO_2 . A produção de H_2 na reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 , ficou próxima dos valores determinados pelo equilíbrio termodinâmico, alcançando valores máximos de 97, 96,2 e 96,5 % (base seca), para os sorventes CaO , $\text{CaO}*\text{MgO}$ e Na_2ZrO_3 , respectivamente. Para todas as amostras, preparadas pela mistura física descrita anteriormente, as frações molares de CO_2 obtidas ficaram abaixo de 3,5 %. Nessas mesmas condições, as frações de molares de CO e de CH_4 ficaram abaixo de 4,6 % e 1,5 %, respectivamente. A Figura 2.12 mostra uma comparação entre o processo de reforma a vapor convencional do etanol (utilizando o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Figura 2.12a) e a

reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ (utilizando a mistura física entre Ni/Al₂O₃ e CaO – Figura 2.12b).

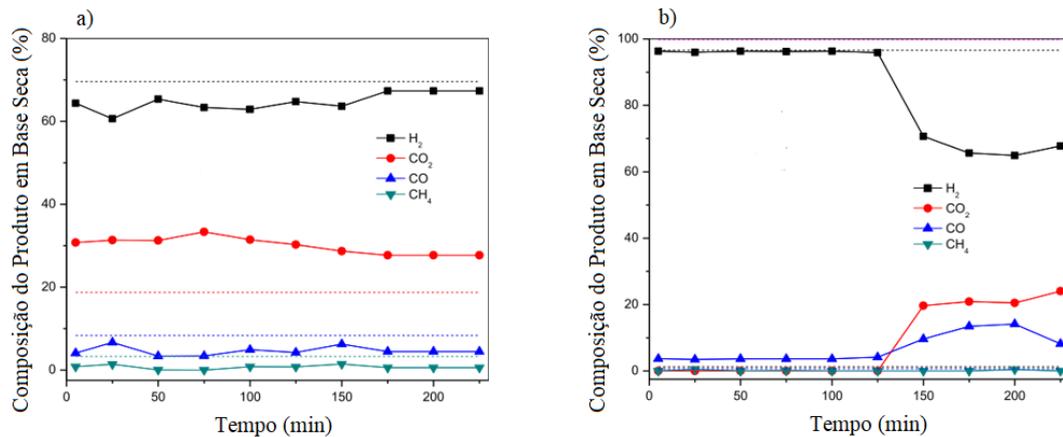


Figura 2.12. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol a) convencional e b) usando CaO como sorvente de CO₂. Condições reacionais: razão molar H₂O/EtOH= 6, 600 °C, 1 atm, catalisador: Ni/Al₂O₃ (OLIVAS *et al.*, 2014).

Menendez *et al.* (2018) estudaram o processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, empregando uma hidrotalcita do tipo Ni-Mg-Al (utilizada como catalisador) e CaO (sorvente). Os autores avaliaram a configuração catalisador-sorvente no reator de leito fixo, o efeito da razão mássica catalisador-sorvente e a temperatura da reação. Foram avaliadas duas configurações catalisador-sorvente: disposição multicamadas e mistura homogênea. Eles verificaram que na configuração de mistura homogênea (MH), o período de *postbreakthrough* foi atingido mais rapidamente quando comparada à configuração multicamadas (MC). Esse comportamento foi explicado devido à maior interação entre os reagentes e o catalisador-sorvente e, conseqüentemente a rápida saturação do sorvente, na configuração MC. Também foi verificado que a configuração MH resultou em maior pureza de hidrogênio (> 95 % molar) e menor concentração de CO₂, no período de *prebreakthrough*.

Os catalisadores bifuncionais Ni-CaO e Ni-CaO-MgO foram avaliados, ao longo de 10 ciclos, por Sang *et al.* (2019), na reforma a vapor do etanol com captura de CO₂. A conversão do etanol em ambas as amostras foi mantida em 100 %, durante todos os ciclos. No entanto, a pureza do H₂ diminuiu com o aumento do número de ciclos para o catalisador Ni-CaO, possivelmente devido à diminuição na atividade catalítica da reação de reforma a vapor do metano. O aumento da concentração de CH₄ (Figura 2.13a) evidencia esse fato. Para o catalisador Ni-CaO-MgO (Figura 2.13b), a elevada pureza do hidrogênio se manteve durante os 10 ciclos, com uma pequena variação de 97,2 % vol. (1º ciclo) para 96,0 % vol. (10º ciclo).

A duração do *prebreakthrough* reduziu para ambos os catalisadores, de 50 min no 1º ciclo para 35 min no 10º ciclo. Segundo os autores, isso pode estar relacionado à redução na capacidade de sorção de CO₂ das amostras ao longo dos ciclos. Os resultados da captura de CO₂ e dos testes catalíticos mostraram que a adição do inerte MgO melhorou o desempenho catalítico, promoveu maior estabilidade durante os ciclos e a reduziu a deposição de coque. A Figura 2.14 mostra os resultados dos testes catalíticos obtidos pelos pesquisadores durante o período *prebreakthrough*.

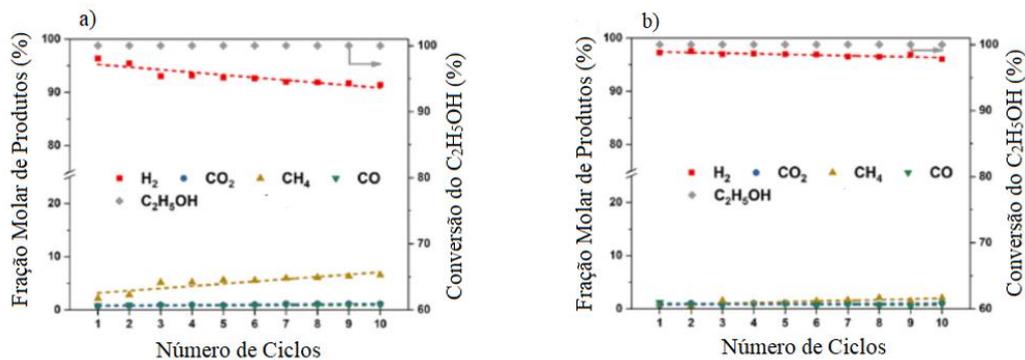


Figura 2.13. Teste de estabilidade catalisadores (a) Ni-CaO e (b) Ni-CaO-MgO.

Reação: 600 °C, razão molar H₂O/Etanol = 8, 1 atm, 60 min.

Regeneração: 700 °C, 1 atm, 60 mL/min de N₂, 120 min (SANG *et al.*, 2019).

Com base nos trabalhos apresentados nesta revisão bibliográfica, foram verificadas diversas vantagens para o processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, utilizando catalisadores bifuncionais à base de níquel e cálcio, dopados com materiais inertes. Para esse processo destacam-se como vantagens: a produção de H₂ com pureza maior que a obtida na reforma a vapor convencional; baixos impactos ambientais devido à captura do CO₂ pelo sorvente; redução de custos para operação em escala industrial (não há etapa adicional para separação do CO₂); a utilização do biocombustível etanol, apresenta uma excelente alternativa frente aos combustíveis fósseis; processo globalmente isento de CO₂; o níquel apresenta baixo custo e boa atividade catalítica; o uso do CaO como material sorvente que apresenta elevada capacidade de sorção e baixo custo; a possibilidade da adição de materiais inertes que podem melhorar a estabilidade cíclica do CaO. Sendo assim, apresentada a relevância desse processo do ponto de vista técnico e operacional, esse sistema pode ser bastante promissor e merece maiores investigações.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e Equipamentos Utilizados

Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores:

- Nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (99,0 %) - Dinâmica;
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (98,0 %) - Nuclear;
- Nitrato de cério (IV) e amônio ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) (99,0 %) - Aldrich;
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (97,0 %) - Vetec;
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (99,5 %) - Vetec;
- Etilenoglicol (99,5 %) - Dinâmica;
- Água destilada.

Gases e reagentes utilizados para a caracterização dos catalisadores:

- Hélio (99,99 %) - White Martins;
- Dióxido de carbono (20 % diluído em Hélio) - White Martins;
- Nitrogênio (99,99 %) - Sertaneja.

Gases e reagentes utilizados para testes catalíticos e de captura de CO_2 :

- Etanol (95,0 %) - Neon;
- Hidrogênio (99,99 %) - IBG;
- Argônio (99,99 %) - IBG;
- Hélio (99,99 %) - IBG;
- Dióxido de Carbono 20 % diluído em Hélio - White Martins;
- Água destilada.

Equipamentos utilizados:

- Béqueres, espátulas e cadinhos;
- Balança analítica (Shimadzu ATX224);
- Agitador magnético com aquecimento (IKA C-MAG HS 7);
- Estufa com fluxo de ar (Brasdonto - modelo 3);
- Mufla com fluxo de ar (Fornitec - número 3331);

- Difratorômetro de raios-X (RIGAKU Miniflex);
- Bomba de alta pressão de líquidos (Shimadzu LC-20AT);
- Controladores de temperatura (ThermaTH 91 DP 203-000 e NOVUS N1040);
- Cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2014);
- Reator de quartzo;
- Unidade para testes catalíticos;
- Analisador termogravimétrico (Shimadzu TGA-50);
- Analisador de área superficial e porosidade (Micromeritics ASAP 2020);

3.2. Síntese dos Catalisadores

O método de preparação empregado neste trabalho foi baseado nos procedimentos descritos por Savuto *et al.* (2017) e Savuto *et al.* (2018). Foi utilizado o método citrato sol-gel para a síntese do suporte $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, seguido de impregnação seca de CeO_2 e Ni. A princípio, os reagentes nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos separadamente – de forma que ao final da preparação fosse obtida uma proporção de 3:1, em base mássica, de CaO para $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (XIE *et al.*, 2018; CESÁRIO *et al.*, 2015). Em seguida, esses reagentes foram misturados e a solução resultante foi aquecida até 60 °C. Atingida essa temperatura, uma solução de ácido cítrico foi adicionada. A proporção molar de ácido : íons metálicos : água foi igual a 1,2:1:50 (ZHAO *et al.* 2016). Na sequência, a mistura foi agitada e aquecida, e mantida a 85 °C por, aproximadamente, 5 horas até que um gel fosse formado. O gel foi seco a 140 °C, na estufa, até que a toda água fosse evaporada e ocorresse a formação de uma estrutura similar à de um bolo. Esse material foi triturado e calcinado em duas etapas na mufla com fluxo de ar. A primeira etapa de calcinação ocorreu a 350 °C por 3 horas, com uma rampa de temperatura de 1 °C/min; o material cresceu em volume e formou uma estrutura marrom. Finalmente, o material resultante foi triturado e calcinado novamente, a 900 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 1 °C/min. O material obtido era branco e espumoso e foi usado como suporte para a fase ativa e/ou para o CeO_2 . Uma porção do suporte preparado foi separado para ser impregnado com CeO_2 . Para isso foi utilizado nitrato de cério (IV) e amônio como precursor do CeO_2 . O material formado após a impregnação foi seco na estufa, durante 24 horas, para a eliminação de toda a umidade e posteriormente, calcinado a 500 °C por 4 horas, com rampa de temperatura de 10 °C/min. Tanto o suporte inicial, quanto o outro contendo Ce foram

impregnados com nitrato de níquel (II) hexahidratado, para se obter um teor mássico de 10 % de Ni. Após a impregnação do nitrato de níquel, o material obtido foi seco na estufa por 24 horas, para a eliminação de toda a umidade e calcinado a 500 °C durante 4 horas, com rampa de temperatura de 10 °C/min, para a completa decomposição dos nitratos (SAVUTO *et al.*, 2017). Assim, a Tabela 3.1 mostra as composições mássicas dos catalisadores sintetizados pelo método citrato sol-gel, seguido de impregnação seca.

Tabela 3.1. Composição percentual mássica teórica dos catalisadores após a calcinação.

Catalisador	Ni (%)	CaO (%)	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (%)	CeO ₂ (%)
Ni-CaO	10	90	-	-
Ni-CaO-Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	10	67,5	22,5	-
Ni-CaO-Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -CeO ₂	10	60	20	10

3.3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores NiCa (Ni-CaO), NiCaAl (Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃) e NiCaAlCe (Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃-CeO₂) foram caracterizados pelas seguintes técnicas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS): Difratomia de raios-X (DRX) e Espectroscopia de Sorção de Raios-X (XAS), na região XANES e borda K do Ni. Também foram empregadas, nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI-UFU), as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fisissorção de Nitrogênio.

3.3.1. Difratomia de raios-X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas em sólidos. Isto é possível já que na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Quando é incidido um feixe de raios-X em um cristal, este interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A Lei de Bragg descreve o processo de difração de raios-X e essa lei estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002).

A análise DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas e a formação dos óxidos obtidos na preparação dos catalisadores, além da determinação dos diâmetros médios de cristalito e da dispersão do níquel metálico. A Equação 3.1, Equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) foi utilizada para calcular os diâmetros médios de cristalito. Nessa equação, a constante K depende do formato das partículas (partículas esféricas possuem K = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha - 1,540 \text{ \AA}$), β é a largura à meia altura do pico de difração correspondente ao comprimento de onda da radiação utilizada e θ é a orientação dos planos em relação ao feixe ou ângulo de Bragg.

$$d(\text{nm}) = \frac{0,1 \cdot K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Equação 3.1}$$

A Equação 3.2 foi utilizada para o cálculo da dispersão do níquel metálico (FURTADO, 2004). Nesta equação, D_{Ni} representa a dispersão do níquel metálico, MW_{Ni} é a massa molecular do níquel (58,6934 g/mol), N_A é a constante de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$), r_p é o raio da partícula do níquel metálico (obtido a partir Equação 3.1), A_{Ni} é a área do átomo de Ni^0 ($4,831 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) e ρ_{Ni} é a densidade do níquel (8908000 g/m^3).

$$D_{\text{Ni}} = \frac{3 \cdot MW_{\text{Ni}}}{N_A \cdot r_p \cdot A_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}}} \quad \text{Equação 3.2}$$

As análises de DRX *in situ* foram realizadas para acompanhar as modificações de fases ocorridas durante os processos de redução e carbonatação-regeneração dos catalisadores sintetizados. Essas análises foram feitas utilizando-se um difratômetro (Huber), da linha de luz D10B-XPD. A radiação $\text{CuK}\alpha$ e a energia utilizadas para essas análises foram de $1,540 \text{ \AA}$ e 8 keV , nessa ordem. A região de interesse foi compreendida nos valores 2θ de 25 a 60° e, para a varredura dessa região foi utilizado um passo de $0,003^\circ$ e 1 segundo de contagem.

Antes de iniciar a redução, as amostras calcinadas foram maceradas e colocadas no porta-amostra e este foi inserido no forno com temperatura programável. O processo de redução ocorreu em uma atmosfera contendo 5% de H_2 diluído em He (100 mL/min), com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, desde a temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi mantida por 1 hora para a completa redução do NiO . Nesse processo, os picos das espécies de maior interesse foram monitorados e serão discutidos posteriormente. Após a redução de cada amostra realizou-se a análise de carbonatação e calcinação. A carbonatação

ocorreu numa atmosfera contendo 2,8 % de CO₂ diluído em He (58 mL/min), a 600 °C, durante 60 minutos. Após este tempo, a temperatura foi aumentada até 800 °C e mantida nesta por 10 minutos, sob um fluxo de He (50 mL/min). Nesse processo foram observados, principalmente, os picos referentes ao CaCO₃ e CaO. A identificação dos picos de cada uma das fases foi realizada por meio da comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente com os difratogramas padrões da plataforma (Inorganic Crystal Structure Database) ICSD (BELSKY *et al.*, 2002).

3.3.2. Espectroscopia de Sorção de raios-X (XAS)

Um espectro de sorção de raios-X fornece informações sobre as transições eletrônicas que acontecem nos níveis mais internos de um átomo. Nesse contexto, a principal característica de um espectro de sorção de raios-X, em função da energia, é a existência de descontinuidades no coeficiente de sorção. Estas descontinuidades, chamadas de bordas de sorção, são características de cada elemento e acontecem quando a energia de um fóton é suficiente para promover um elétron de um nível interno para um nível não ocupado no átomo (MASTELARO, 2004). A Figura 3.1 ilustra um espectro de sorção de raios-X, que pode ser dividido em três regiões: pré-borda, XANES e EXAFS.

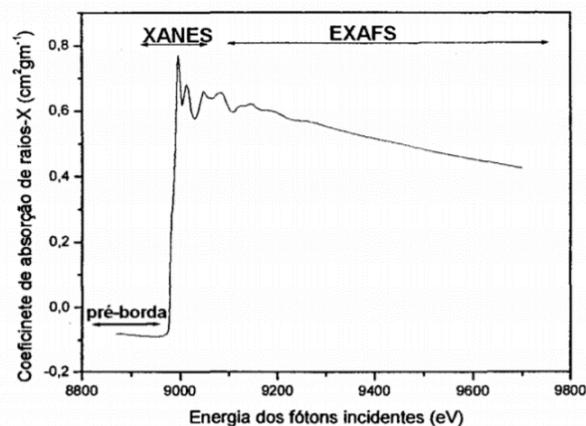


Figura 3.1. Medida do coeficiente de sorção de raios-X na borda K do átomo de cobre (MASTELARO, 2004).

A região (1) denominada de pré-borda pode apresentar estruturas de sorção de raios-X devido a transições eletrônicas de níveis internos (1s, 2s, etc.) para níveis externos parcialmente preenchidos ou não preenchidos. A medida da posição e da intensidade da

sorção presente na região da pré-borda pode fornecer informações sobre o estado de oxidação e sobre a simetria do átomo absorvedor. A região (2) é denominada de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) ou NEXAFS (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). Esta região do espectro de sorção é normalmente caracterizada pela presença de estruturas de sorção bem definidas quando comparadas às oscilações da região de EXAFS (região 3). A região (3) é denominada de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Essa região é caracterizada pela presença de oscilações de baixa intensidade e baixa frequência quando comparada à região de XANES. A análise do espectro EXAFS pode fornecer informações sobre a distância ($< 5 \text{ \AA}$), o número e o tipo de átomos vizinhos localizados ao redor do átomo absorvedor (MASTELARO, 2004).

A análise de XANES na borda K do níquel foi realizada na linha de luz dispersiva de sorção de raios-X (DXAS). Um monocromador Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios-X da luz síncrotron gerado pelo anel de 1,37 GeV e uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros na borda K do Ni foram coletados de modo que a transmissão na faixa de energia de fótons ficasse entre 8300 e 8400 eV. Inicialmente, as amostras foram reduzidas conforme descrito na análise de DRX *in situ* e, durante o aquecimento foram obtidos diversos espectros de sorção de raios-X. Em seguida, foram realizados 3 ciclos de reação e regeneração para os catalisadores, na reforma a vapor do metano com captura de CO₂. Uma corrente de 20% CH₄/He (10 mL/min) foi alimentada juntamente com água (8 mL/min), a 600 °C, durante 1 hora. A regeneração ocorreu a 800 °C, em atmosfera inerte, por 10 minutos, para a completa decomposição do CaCO₃. Durante o processo de reação também foram adquiridos espectros de sorção para o monitoramento das mudanças no estado de oxidação do níquel. Após a aquisição dos espectros durante a redução e processo cíclico de reação-regeneração, os dados de XANES foram tratados utilizando o *software* livre ATHENA (RAVEL; NEWVILLE, 2005), no qual foi possível normalizar os espectros e realizar a combinação linear dos mesmos.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons como fonte de “iluminação” sobre uma amostra a ser observada. Por meio desse processo obtém-se imagens com resoluções espaciais da ordem de centenas a milhares de vezes de ampliação. Esta incidência de elétrons produz diversas interações que podem ser coletadas, fazendo esta técnica ir além da simples obtenção de imagens. Os instrumentos de microscopia

eletrônica podem oferecer um grau detalhado de características estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, para diferentes materiais (DEDAVID *et al.*, 2007).

A análise de MEV foi utilizada para estudar e acompanhar as mudanças ocorridas na estrutura e superfície dos catalisadores, antes e após a utilização deles, nos testes reacionais de reforma do etanol com captura de CO₂. Essa técnica também permite observar as diferentes intensidades do fenômeno de sinterização de partículas e a deposição de carbono superficial. Para a realização dessa análise, as amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio com uma fita dupla face de carbono. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 50 nm utilizando uma metalizadora da marca Leica, modelo SCD050. Por fim, as amostras foram carregadas no microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss modelo EVO MA10 e foram obtidas imagens usando uma voltagem de aceleração (EHT) de 20 kV.

3.3.4. Fisissorção de N₂

A partir da análise de fisissorção de nitrogênio (adsorção e dessorção) é possível determinar propriedades texturais, tais como, área superficial específica, volume e tamanho dos poros das amostras estudadas. A construção de uma isoterma de adsorção é importante, pois seu formato pode fornecer o tipo de porosidade do material. Existem seis tipos de isotermas, classificadas de I a VI, conforme ilustrado na Figura 2.3. Estas isotermas são construídas pelo volume de gás adsorvido ou dessorvido, nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), em função da pressão relativa (razão entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás). As isotermas do tipo IV e V são características de matérias mesoporosas ou macroporosas, tamanhos de poros esperados para os materiais sintetizados neste trabalho. A Tabela 3.2 dispõe a classificação dos tamanhos de poros segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Nas isotermas IV e V são observados dois ramos distintos, o inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso (dessorção). Os caminhos distintos de condensação e evaporação caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

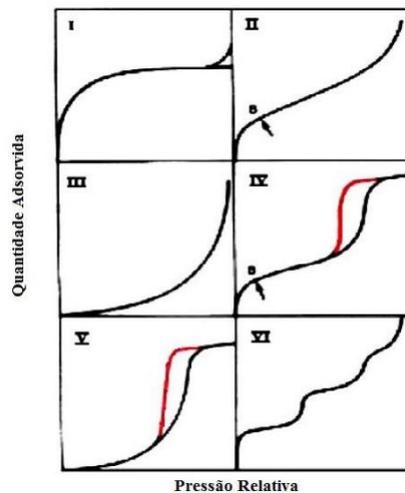


Figura 3.2. Tipos de isotermas de adsorção e dessorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Tabela 3.2. Classificação dos tamanhos de poros (φ) segundo a IUPAC (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\varphi < 2$
Mesoporo	$2 < \varphi < 50$
Macroporo	$\varphi > 50$

Os experimentos de fisissorção de N_2 foram realizados em um analisador de porosidade e área superficial, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da análise, as amostras foram previamente secas em fluxo de gás inerte à 623 K, por 6 horas. Em seguida, as amostras foram pesadas e a análise foi iniciada, sendo a fisissorção do N_2 no sólido realizada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). O volume de N_2 adsorvido ou dessorvido foi medido em diferentes condições de pressão parcial do nitrogênio, através da variação da concentração deste gás. Finalmente, os cálculos das áreas superficiais específicas, volume e tamanhos de poros foram fornecidos, pelo *software* instalado junto ao equipamento. Esta análise foi feita para os catalisadores antes e após o uso nos testes catalíticos de reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 .

3.4. Teste de Capacidade de Captura de CO_2 pelos Catalisadores

Os catalisadores foram avaliados quanto à capacidade de captura de CO_2 , por meio de um analisador termogravimétrico, utilizando-se um equipamento TGA 50 da marca

Shimadzu. Antes de iniciar o processo cíclico de carbonatação e regeneração, os catalisadores passaram por um pré-tratamento térmico a 800 °C, com o intuito de eliminar quaisquer impurezas ou umidade presentes nas amostras. Em seguida, a carbonatação foi conduzida a 600 °C, com fluxo de 9 mL/min de CO₂ diluído em 50 mL/min de hélio, durante 30 minutos. Segundo Menendez *et al.* (2018) essa relação de alimentação é adequada para simular a composição de um processo de reforma a vapor com captura de CO₂. Na sequência, a alimentação da corrente de CO₂ foi interrompida e manteve-se apenas a corrente de He. A temperatura foi aumentada até 800 °C, sendo esta por 10 minutos. Após a regeneração completa do catalisador, o processo cíclico foi iniciado novamente a partir da etapa de carbonatação, sendo realizados um total de 18 ciclos de carbonatação e calcinação.

Durante todo o processo descrito, a massa e a temperatura foram monitoradas pelo analisador termogravimétrico. Após a análise, os dados foram tratados e ao aumento mássico de cada amostra, durante a carbonatação, foi atribuído à incorporação do CO₂ pela amostra. A Equação 3.3 foi utilizada para calcular a capacidade de captura de CO₂ pelos catalisadores em cada ciclo. A partir desta equação também foi calculado o aumento percentual mássico máximo de cada amostra em relação à massa inicial. Nessa equação, m_i representa a massa inicial do catalisador (ao final do pré-tratamento térmico) e m_c é a maior massa da amostra carbonatada em cada ciclo.

$$\text{Capacidade de captura } \left(\frac{\text{g CO}_2}{\text{g cat}} \right) = \frac{m_c - m_i}{m_i} \quad \text{Equação 3.3}$$

A Equação 3.4 foi utilizada para o cálculo da capacidade de sorção de CO₂ por grama de CaO presente nas amostras. Nessa equação, Y_{CaO} representa a fração mássica teórica de CaO presente em cada amostra, conforme estabelecido na Tabela 3.1.

$$\text{Capacidade de captura } \left(\frac{\text{g CO}_2}{\text{g CaO no catalisador}} \right) = \frac{m_c - m_i}{m_i \cdot Y_{\text{CaO}}} \quad \text{Equação 3.4}$$

3.5. Análise Termodinâmica da Reforma a Vapor do Etanol com Captura de CO₂

Para se obter a composição de equilíbrio dos sistemas estudados (reforma a vapor do etanol com e sem captura de CO₂) foi utilizado um *software*, desenvolvido pela *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), que utiliza o modelo *Chemical Equilibrium*

with Applications (CEA) (SNYDER, 2018). Das *et al.* (2018) também utilizaram o modelo CEA que se baseia na técnica de minimização da energia livre de Gibbs (equilíbrio não estequiométrico). Esse modelo pode ser usado nas situações em que as reações ocorrentes no sistema são desconhecidas. Cada espécie pode ser tratada independentemente e, não é necessário que se especifique as reações. Além disso, esse método pode ser utilizado para calcular composição química do equilíbrio, bem como as propriedades termodinâmicas da mistura no equilíbrio. As hipóteses adotadas nesta dissertação, são similares às dos autores Das *et al.* (2018): pressão e temperatura uniformes no interior do reator; não existem perdas de calor para o ambiente (sistema isotérmico e isobárico); todos os processos estão em condições termodinâmicas de equilíbrio; os gases do produto envolvem majoritariamente CO, CO₂, CH₄ e H₂.

Quanto à minimização da energia livre de Gibbs, Gordon e Mcbride (1994) descreveram que para uma mistura com NS espécies, a energia de Gibbs (g) por quilograma total da mistura é dada pela Equação 3.5. O potencial químico (μ_j) por kgmol das espécies j (n_j) é definido pela Equação 3.6.

$$g = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j n_j \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T,P, n_{i \neq j}} \quad \text{Equação 3.6}$$

A condição para o equilíbrio químico é a minimização da energia livre do sistema. Essa minimização pode ser representada pelo balanço de massa (Equação 3.7), na qual a_{ij} é a quantidade em quilogramas do elemento i por kgmol da espécie j, o índice NS é o número de elementos químicos e λ_i é um multiplicador de Lagrange. Segundo Gordon e Mcbride (1994) a Equação 3.7 permite determinar as composições de equilíbrio, para um estado termodinâmico, especificando-se a temperatura (T) e a pressão do sistema (P).

$$\mu_j + \sum_{i=1}^{NS} \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (j = 1, \dots, NS) \quad \text{Equação 3.7}$$

Para a análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol (convencional) foram consideradas as seguintes espécies em fase gasosa: C_2H_5OH , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , além do carbono sólido. No caso da reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 além das espécies anteriores foram acrescentadas as seguintes: CaO (s) e $CaCO_3$ (s). Essas espécies foram definidas após diversas tentativas para o refinamento da análise termodinâmica e obtidas em maior quantidade no equilíbrio. A pressão adotada foi de 1 atm, a razão molar água-etanol foi igual a 6 e foram simuladas diferentes temperaturas: 400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C. A razão molar água-etanol igual a 6 foi fixada, pois trata-se de uma razão maior que a estequiométrica que favorece a reação de deslocamento gás-água ocorrendo menor produção de coque, conforme exposto na revisão bibliográfica desta dissertação (OLIVAS *et al.*, 2014; ORTIZ *et al.*, 2015). A pressão foi fixada em 1 atm, pois termodinamicamente obtém-se as maiores frações molares de H_2 , além de ser a pressão atmosférica (WANG; WANG, 2008). Para cada temperatura, foram determinadas as composições molares de todas as espécies no equilíbrio químico. A Tabela 3.3 mostra as frações molares inseridas no *software* para o cálculo do equilíbrio termodinâmico.

Tabela 3.3. Frações molares utilizadas para a análise termodinâmica das reações de reforma do etanol convencional e com captura de CO_2 .

Reforma a Vapor	Frações Molares Inseridas no <i>Software</i>			Relação Molar
	Etanol	Água	Óxido de Cálcio	Água : Etanol : CaO
Sem captura de CO_2	0,1429	0,8571	-	6 : 1 : 0
Com captura de CO_2	0,1111	0,6667	0,2222	6 : 1 : 2

3.6. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 foram realizados em uma unidade reacional constituída por: suporte metálico para equipamentos, resistências, controladores de temperaturas, termopares, bomba isocrática (para o bombeamento da solução etanol-água), evaporador, reator tubular de leito fixo feito de quartzo, forno cerâmico, sistema de condensação e coleta de água e cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC-2014. Neste cromatógrafo foi utilizado um detector de condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector* – TCD) e uma coluna Carboxen 1010, para separação, identificação e quantificação dos produtos da reação: H_2 , CO , CO_2 e CH_4 .

Além disso, a unidade reacional foi preparada para receber gases, tais como, H_2 (utilizado para a redução dos catalisadores) e Ar (gás de arraste da mistura reacional).

Os testes reacionais foram divididos em três etapas: redução, reação e regeneração. As etapas de reação e regeneração foram repetidas 10 vezes em um processo cíclico para acompanhar o desempenho dos catalisadores. Na etapa de redução, os catalisadores bifuncionais foram pesados em uma balança analítica (2,2 gramas) e inseridos no reator. O reator foi acoplado na unidade e um teste de vazamento foi realizado. Foi estabelecido um fluxo de H_2 puro com vazão de 30 mL/min. Em seguida, o forno foi posicionado ao redor do reator e programado com uma rampa de 10 °C/min até 800 °C. Essa temperatura final de redução foi mantida por 1 hora. Finalizada a etapa de redução, o reator foi purgado com Ar e a temperatura foi reduzida para 600 °C. Uma solução água-etanol (razão molar 6:1) foi bombeada, evaporada gerando uma fase vapor com a composição: 4,5 mL/min de etanol, 27 mL/min de água e 100 mL/min de argônio. Quando esse fluxo de reagentes se estabilizou na linha de reação, o reator foi alimentado com essa mistura reacional. Após 5 minutos, o tempo de reação começou a ser contabilizado. A reação de reforma a vapor com captura de CO_2 ocorreu na temperatura de 600 °C, pressão de 1 atm, durante 101 minutos. Depois dessa etapa de reação, a alimentação do reator foi trocada para 100 mL/min de argônio e 30 mL/min de H_2 , e a temperatura do forno foi programada com rampa de 10 °C/min até 800 °C. A etapa de regeneração foi realizada para a decomposição do $CaCO_3$, a 800 °C, na presença de Ar e H_2 , durante 70 minutos. A Figura 3.3 mostra o esquema da unidade reacional utilizada neste trabalho. Nimmas *et al.* (2018) empregaram uma configuração semelhante, porém esquematizaram a reação de reforma a vapor do metano com captura de CO_2 .

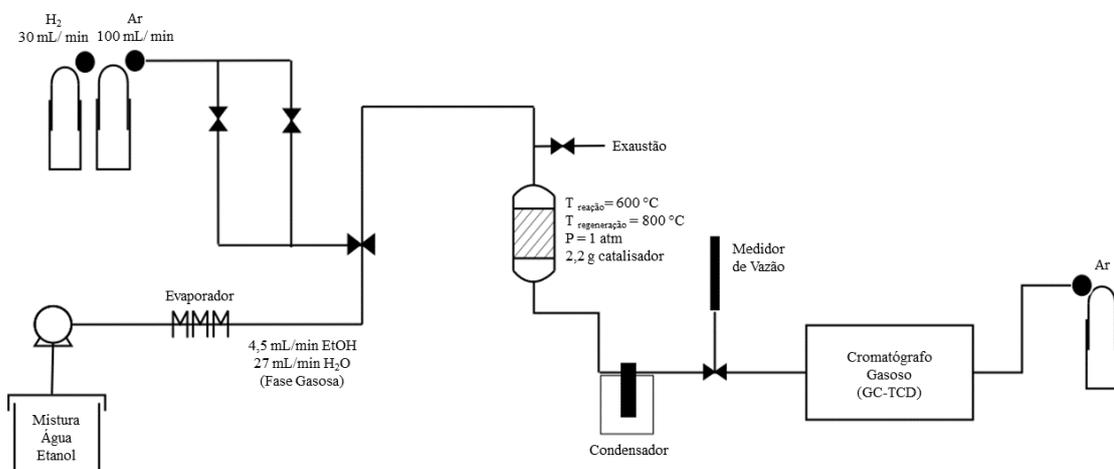


Figura 3.3. Diagrama do processo de reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 (configuração utilizada no presente trabalho).

A partir dos dados obtidos durante os ciclos de reação/regeneração pela cromatografia gasosa, foram calculadas as composições molares de cada espécie e a conversão do etanol. Nesse contexto, a Equação 3.8 foi usada para calcular a composição molar em base seca dos produtos, na qual y_i representa a fração molar de cada produto obtido na fase gasosa, n_i e n_j são os números de mols em base seca, na fase gasosa, das espécies i e j na saída do reator e N representa o total de espécies identificadas pelos detectores no cromatógrafo a gás.

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad \text{Equação 3.8}$$

Para o cálculo da conversão do etanol foram analisadas, no cromatógrafo a gás, a quantidade em mols de etanol na solução bombeada (alimentação) e na solução condensada (saída). Para isso, uma pequena quantidade do líquido foi injetada manualmente, no cromatógrafo, que permitiu a identificação e quantificação das espécies presentes nas soluções (água e etanol). A Equação 3.9 foi utilizada para o cálculo da conversão do etanol ($X_{C_2H_5OH}$), na qual $n_{C_2H_5OH}$ representa o número de mols de etanol.

$$X_{C_2H_5OH} (\%) = \frac{(n_{C_2H_5OH})_{\text{alimentação}} - (n_{C_2H_5OH})_{\text{saída}}}{(n_{C_2H_5OH})_{\text{alimentação}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.9}$$

3.7. Análise termogravimétrica para a gaseificação do carbono

A análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores após o uso nas reações de reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 foi realizada ao final dos 10 ciclos consecutivos. Essa análise foi feita com o objetivo de determinar a quantidade de carbono depositado na superfície dos catalisadores. Para este experimento utilizou-se o mesmo equipamento da análise de carbonatação e regeneração. Uma pequena quantidade do catalisador usado (aproximadamente 10 mg) foi colocada no equipamento e a temperatura foi aumentada desde a ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera contendo $50\text{ mL}/\text{min}$ de He. Além disso, durante todo esse processo a massa e a temperatura da amostra foram monitoradas. Os dados foram tratados e a perda de massa dos catalisadores foi atribuída à gaseificação do carbono.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises de caracterização e dos testes reacionais para os catalisadores utilizados neste trabalho: NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe. A Figura 4.1 mostra um esquema sequencial de como os resultados serão apresentados.

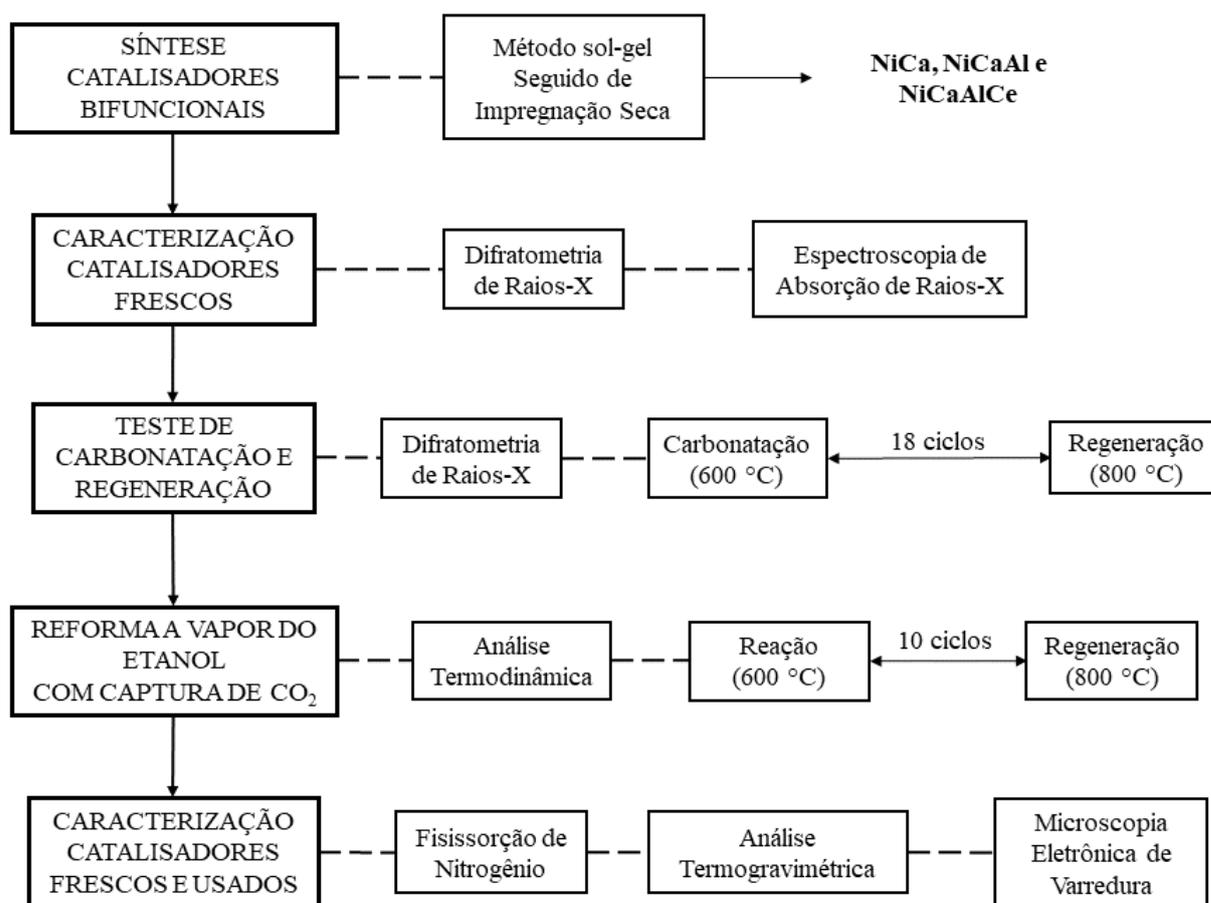


Figura 4.1. Esquema Sequencial de Apresentação da Seção de Resultados e Discussão.

A Figura 4.2 mostra os difratogramas obtidos à temperatura ambiente para as amostras calcinadas. No precursor NiCa foram identificadas as fases de CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂ e NiO. Já na amostra NiCaAl, além das fases encontradas para o NiCa foi observada a fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (maienita). Para a amostra NiCaAlCe, além das fases encontradas no NiCaAl, foi verificada a presença de CeO₂. Os picos característicos do CaO (ICSD 28905), nos ângulos (2θ) iguais 32,3; 37,4; 54,0; 64,3 e 67,5 ° com planos de difração [1 1 0], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] e [2 2 2], respectivamente, foram detectados para todas as amostras. Além do óxido de cálcio, também foi detectado o CaCO₃ (ICSD 37241), com picos de difração em 2θ iguais a

29,5; 43,2 ° e planos difração [1 0 4] e [2 0 2], respectivamente. Outra fase cristalina de composto à base de cálcio também foi observada: Ca(OH)_2 (ICSD 202221), com picos em 2θ iguais a 18,1; 28,7; 34,1; 47,2; 50,8 e 62,7 ° e planos de difração [0 0 1], [1 0 0], [0 1 1], [0 1 2], [1 1 0] e [2 0 1], respectivamente.

Santos *et al.* (2012) caracterizaram amostras de óxido de cálcio preparadas pelo método sol-gel e por calcinação do carbonato de cálcio. Os autores obtiveram as mesmas fases observadas no presente trabalho após a calcinação: CaO , CaCO_3 e Ca(OH)_2 . Os autores justificaram a presença do CaCO_3 através da interação entre CaO presente nessas amostras e o CO_2 atmosférico ou devido à não-decomposição do CaCO_3 , durante a calcinação. Os dados de DRX dos autores mostraram que além da carbonatação, as amostras apresentaram alta taxa de hidratação, após a exposição ao ambiente, formando Ca(OH)_2 , conforme observado no presente trabalho.

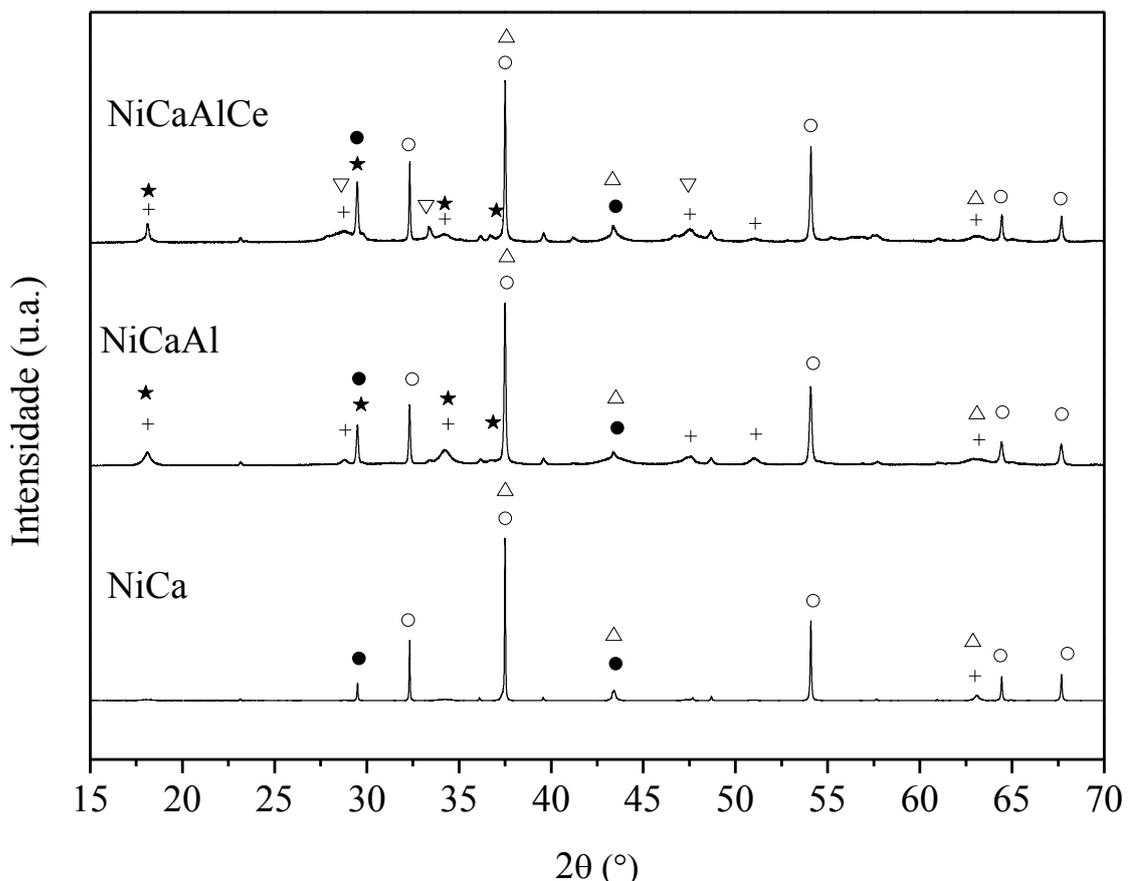


Figura 4.2. DRX dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, à temperatura ambiente.

Legenda: Δ NiO, \circ CaO, \bullet CaCO_3 , ∇ CeO_2 , \star $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $+$ Ca(OH)_2 .

Nas amostras NiCaAl e NiCaAlCe não foi verificada a presença de alumina (Al_2O_3). Assim, foi inferido que todo o alumínio, presente durante a síntese, reagiu com o óxido de cálcio, conforme a Equação 4.1. Ude *et al.*, (2013) e Intiso *et al.*, (2019) também obtiveram a fase maienita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) usando metodologias de síntese similares às empregadas neste trabalho. Na Figura 4.2 estão marcados os picos dessa fase, porém existem outras substâncias com posições 2θ parecidas, tais como, hidróxido e carbonato de cálcio.



No difratograma do precursor NiCaAlCe (Figura 4.2) foi verificada a presença de CeO_2 (ICSD 72155), com picos característicos em 2θ iguais a 28,5; 33,1; 47,5 e 56,3 ° e planos de difração [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0] e [3 1 1], respectivamente. A identificação dos picos do CeO_2 , assim como os de maienita, é dificultada por fases interferentes e será discutida posteriormente. Savuto *et al.* (2018) sintetizaram um catalisador à base de Ni- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - CeO_2 e, para a céria identificaram os seguintes ângulos de difração: 28,5; 47,4; 56,3; 59,0; 76,7 e 79,1°. Os pesquisadores obtiveram essa fase por impregnação, assim como neste trabalho e, nota-se que os ângulos encontrados por eles são similares aos da Figura 4.2.

Na Figura 4.2, além dos compostos à base de cálcio e do CeO_2 , o NiO (ICSD 24014) também foi identificado em todas as amostras, com picos em 2θ iguais a 37,3; 43,4 e 63,0° e planos de difração [1 1 1], [2 0 0] e [2 2 0], respectivamente. A formação desse óxido é esperada devido à decomposição do nitrato de níquel, que produziu NiO, durante a calcinação das amostras a 500 °C (ESTELLÉ *et al.*, 2003).

A Figura 4.3 apresenta os resultados de DRX *in situ* obtidos durante a redução das amostras. À temperatura ambiente, foram obtidas as fases: CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e NiO. Na Figura 4.3, os picos de maior intensidade são os do óxido de cálcio em posições 2θ iguais a 32,3; 37,4 e 54,0 °. Com o aumento da temperatura verificou-se que os picos desse óxido aumentaram um pouco sua intensidade, comparando-se o início e o final da etapa de redução. Esse comportamento é esperado, pois a decomposição térmica de carbonato e hidróxido de cálcio produzem CaO (SANTOS *et al.*, 2012; GIULIANO; GALLUCCI, 2018).

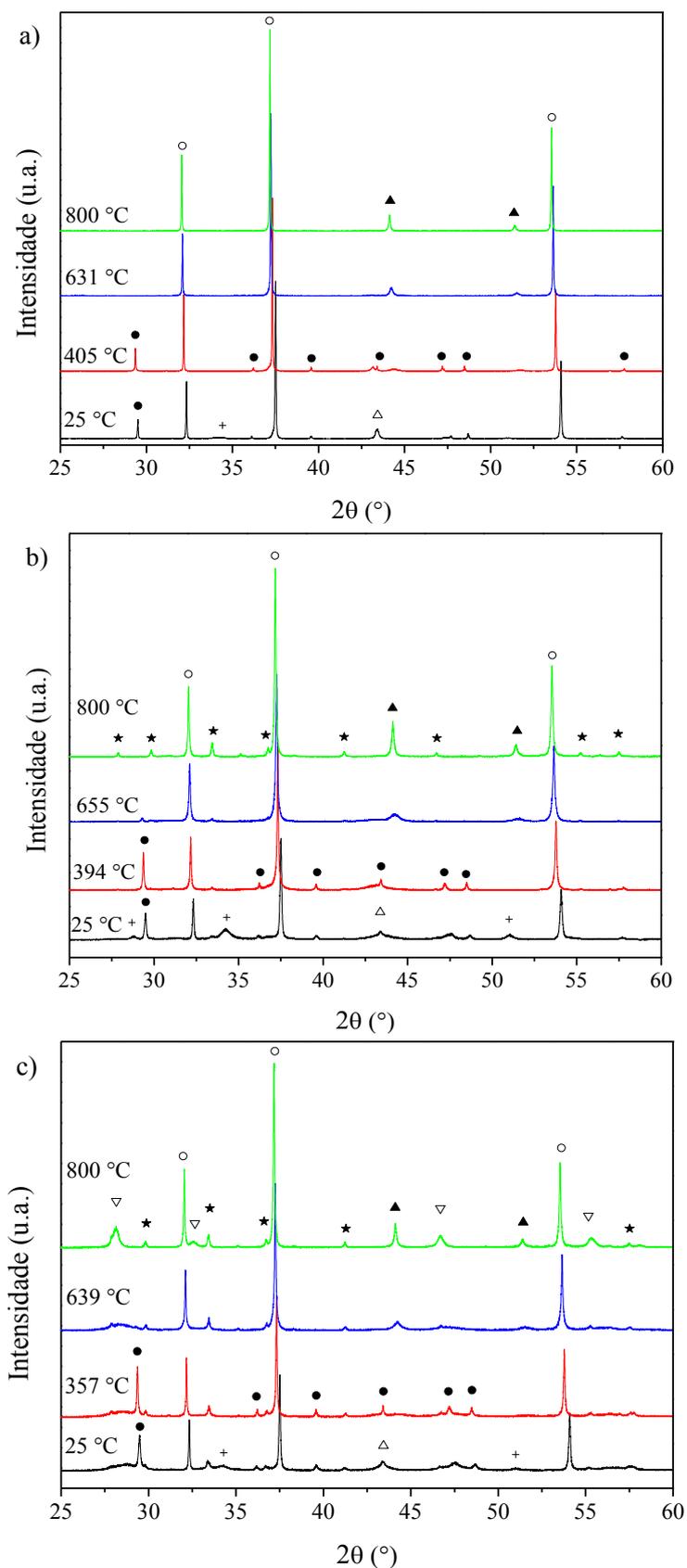


Figura 4.3. DRX in situ redução dos catalisadores a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe. $T_{\text{redução}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 hora), $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $5 \text{ \% H}_2/\text{He}$. Legenda: Δ NiO, \blacktriangle Ni, \circ CaO, \bullet CaCO₃, ∇ CeO₂, \star Ca₁₂Al₁₄O₃₃, + Ca(OH)₂.

Os difratogramas apresentados na Figura 4.3, também contém os picos de maior intensidade do CaCO_3 . Os picos característicos dessa substância foram observados nos ângulos de 29,5; 36,0; 39,5; 43,2; 47,6; 48,6 °. Com o aumento da temperatura, durante a redução, esses picos diminuíram expressivamente suas intensidades, entre 631 e 655 °C, caracterizando sua decomposição térmica. Além disso, a decomposição do carbonato de cálcio nesse intervalo de temperatura pode ser justificada com base na temperatura Tammann do mesmo. A temperatura Tammann é a menor temperatura necessária para que átomos, íons ou moléculas apresentem energia para se moverem em um sólido e, assim, participarem de reações e processos de sinterização. Nesse sentido, a temperatura Tammann do CaCO_3 é de 533 °C (FENG *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2016). Portanto, espera-se que o carbonato de cálcio inicie sua decomposição em temperaturas acima de 533 °C, fato que foi observado nesta dissertação.

O hidróxido de cálcio também foi identificado em todos os catalisadores, conforme visto na Figura 4.3. Seu pico de maior intensidade foi identificado em 2θ igual a 34,1°. Com o aumento da temperatura, para todos os catalisadores, verificou-se que esse pico desapareceu na faixa de 357 a 405 °C. Segundo Irabien *et al.* (1990), a decomposição térmica do hidróxido de cálcio pode ocorrer em temperaturas entre 350 e 600 °C, a depender da concentração de vapor d'água na fase gasosa. Sendo assim, a faixa de temperatura encontrada para decomposição do Ca(OH)_2 é condizente com os dados dos autores.

Para o catalisador NiCaAl (Figura 4.3b) foram observados os picos referentes à fase maienita (ICSD 6287), sendo identificados em 2θ iguais a 27,8; 29,8; 33,4; 36,7; 41,2; 46,7; 55,2; 57,5°. À temperatura ambiente esses picos ou apresentaram baixa intensidade ou interferência de outras fases. Sendo assim, apenas o DRX à temperatura ambiente não foi conclusivo sobre a presença da maienita. Porém, com o aumento da temperatura e após a decomposição completa dos hidróxido e carbonato de cálcio, os picos da maienita se tornaram-se mais nítidos, sendo possível identificá-los, a partir de 600 °C. Assim, pôde-se concluir a presença dessa fase nos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe. Quanto ao catalisador NiCaAlCe (Figura 4.3c) foi evidenciada a presença de CeO_2 e foram verificados picos em 2θ iguais a 28,5; 33,1; 47,5; 56,3 °. Assim como no caso da maienita, sua presença foi identificada após a decomposição dos CaCO_3 e Ca(OH)_2 . Além disso, os picos de CeO_2 ficaram mais visíveis a 800 °C, sendo conclusiva a presença deste no catalisador NiCaAlCe.

Nos dados de DRX *in situ* da Figura 4.3 foi possível verificar também a presença do NiO à temperatura ambiente, em 2θ igual a 43,4 °. Com o aumento da temperatura, em atmosfera redutora, ocorreu a redução do óxido de níquel (Ni^{+2}), que se transformou em

níquel metálico (Ni^0), fato também relatado por Montero *et al.* (2015). Os picos de Ni^0 (ICSD 43397), em 2θ iguais 44,6 e 51,9 °, apareceram a partir de 400 °C e, aumentaram de intensidade com o aumento da temperatura. Ao final da redução (após 1 hora a 800°C), o níquel foi completamente reduzido, o catalisador estava ativo e pronto para ser utilizado nas reações de reforma a vapor.

Para verificar com maior precisão as mudanças no estado de oxidação do níquel (Ni^{+2} para Ni^0), durante o processo de redução dos catalisadores, foi realizada a análise de XANES na borda K do Ni. Os espectros obtidos para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe estão representados na Figura 4.4a, 4.4b e 4.4c, respectivamente. As condições utilizadas nesta análise foram as mesmas empregadas durante a DRX *in situ*.

Pela análise da Figura 4.4 observou-se que, à temperatura ambiente, todos os catalisadores apresentaram espectros característicos do óxido de níquel, assim como constatado na análise de DRX das amostras calcinadas. Quanto ao catalisador NiCa (Figura 4.4a), com o aumento da temperatura, observou-se que a 441 °C o níquel começou a reduzir. A redução da fase NiO, mais perceptível, ocorreu entre 441 e 620 °C, cujos espectros se assemelharam ao do Ni^0 . Em relação ao catalisador NiCaAl (Figura 4.4b), a redução foi observada entre 453 e 758 °C. Já para o catalisador NiCaAlCe (Figura 4.4c), a redução ocorreu entre 439 e 710 °C. Sendo assim, verificou-se que, para todas as amostras, a redução foi completa antes mesmo de se atingir o patamar de 800 °C.

Fiuza *et al.* (2010) realizaram a análise de redução à temperatura programada, na presença de H_2 , para amostras que continham óxido de níquel suportado em alumina e céria. A amostra que continha 35 %, em massa, de NiO apresentou três picos de consumo de hidrogênio nas seguintes temperaturas: 432, 525 e 640 °C. Segundo Cheng *et al.* (2016), a ocorrência múltiplos estágios de redução geralmente é atribuída à existência de diferentes espécies de NiO (NiO livre e, NiO combinado com Al_2O_3 , na forma de NiAl_2O_4) ou à heterogeneidade do redutor. Além disso, a faixa de temperatura de redução do catalisador desenvolvido por Fiuza *et al.* (2010) foi entre 300 e 700 °C. Faixa essa similar às obtidas pela análise de XANES na borda K do níquel, pelo presente trabalho.

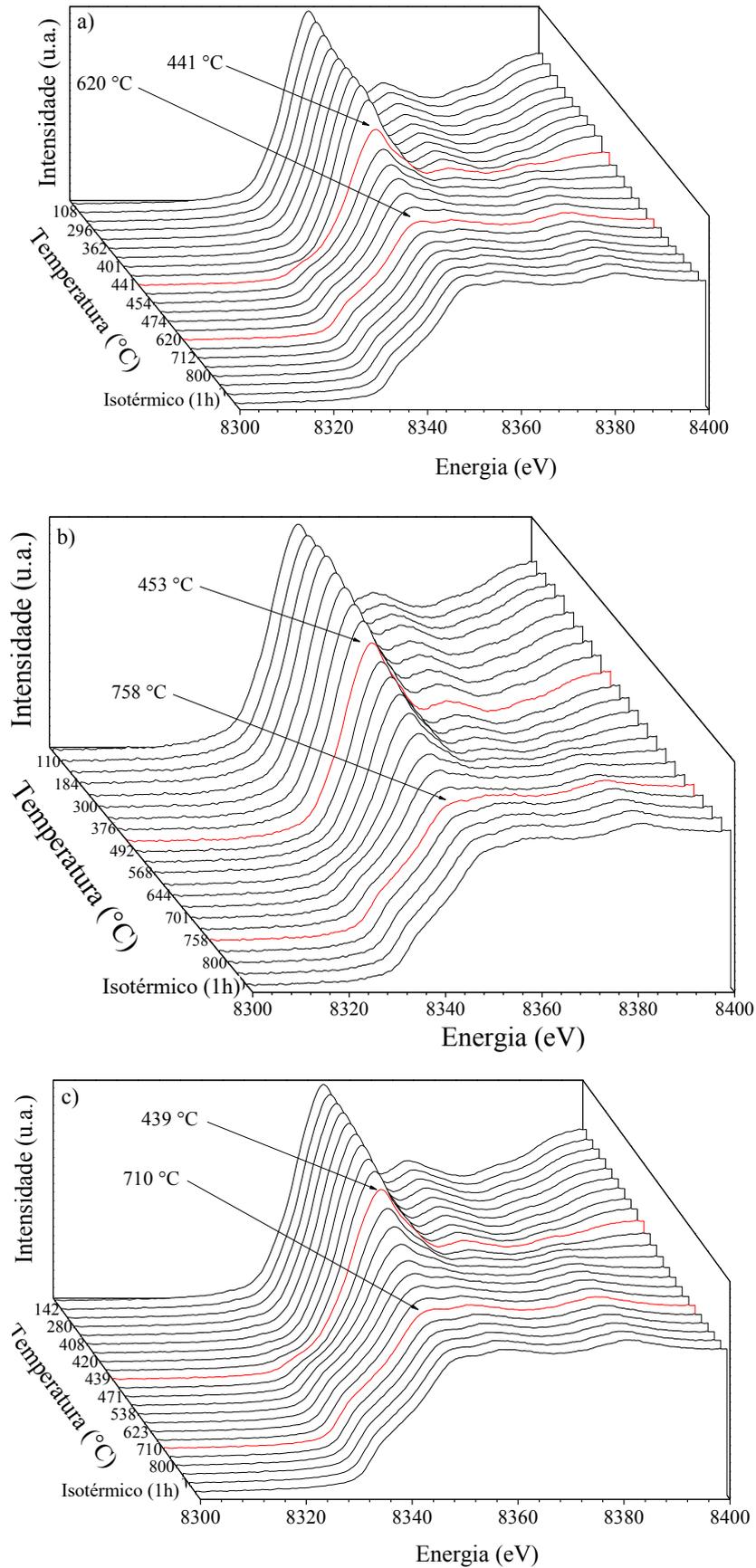


Figura 4.4. Espectros de XANES na borda K do níquel na redução dos catalisadores: a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe. $T_{\text{redução}} = 800 \text{ °C}$ (1 hora), 10 °C/min , atmosfera 5 % H_2/He .

A Figura 4.5 mostra a combinação linear dos espectros de redução, na região XANES e borda K do Ni, para os catalisadores. Em relação ao catalisador NiCa (Figura 4.5a), até 400 °C, a fração de NiO permaneceu em 100 %. Após essa temperatura, iniciou-se o processo de redução e em 445 °C, a fração de Ni⁰ foi superior à de NiO. Observou-se também que a partir de 650 °C, a fração de Ni⁰ atingiu 100 %. Quanto ao catalisador NiCaAl (Figura 4.5b) verificou-se que até 200 °C não houve redução do NiO e, a 560 °C a fração de Ni⁰ foi superior à do NiO. Então, a 720 °C, o catalisador NiCaAl encontrava-se completamente reduzido. No catalisador NiCaAlCe (Figura 4.5c) verificou-se que até 400 °C havia apenas NiO, a 460 °C a fração de Ni⁰ superou a de NiO e em temperaturas próximas de 700 °C houve a redução completa do NiCaAlCe. Contudo, observou-se que a amostra NiCaAl apresentou maior dificuldade de redução, podendo-se inferir que o níquel presente nessa amostra apresentou maior interação com o suporte, quando comparada às demais (ALBERTON *et al.*, 2007; DAN *et al.*, 2012).

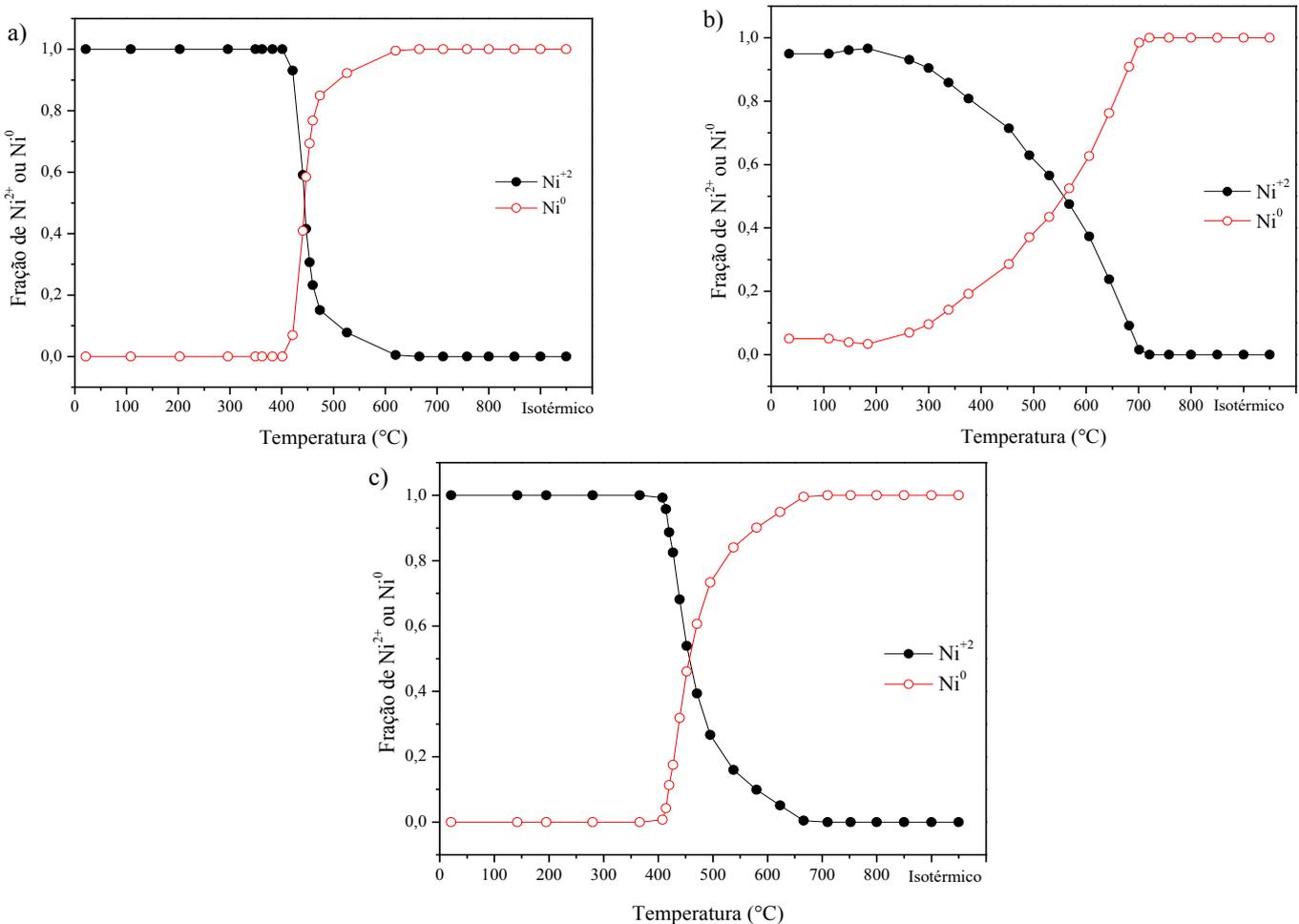


Figura 4.5. Combinação linear dos espectros de redução obtidos na análise de XANES na borda K do níquel. Combinações lineares: a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe.

Com o intuito de observar o estado de oxidação do níquel durante a reação, foi realizada a análise XANES na borda K do níquel, para os catalisadores bifuncionais, para a reação de reforma a vapor do metano com captura de CO_2 . A Figura 4.6 mostra os dados de combinação linear dos espectros dessa análise, mostrando os percentuais de Ni^{+2} e Ni^0 , durante 3 processos cíclicos de reação-regeneração.

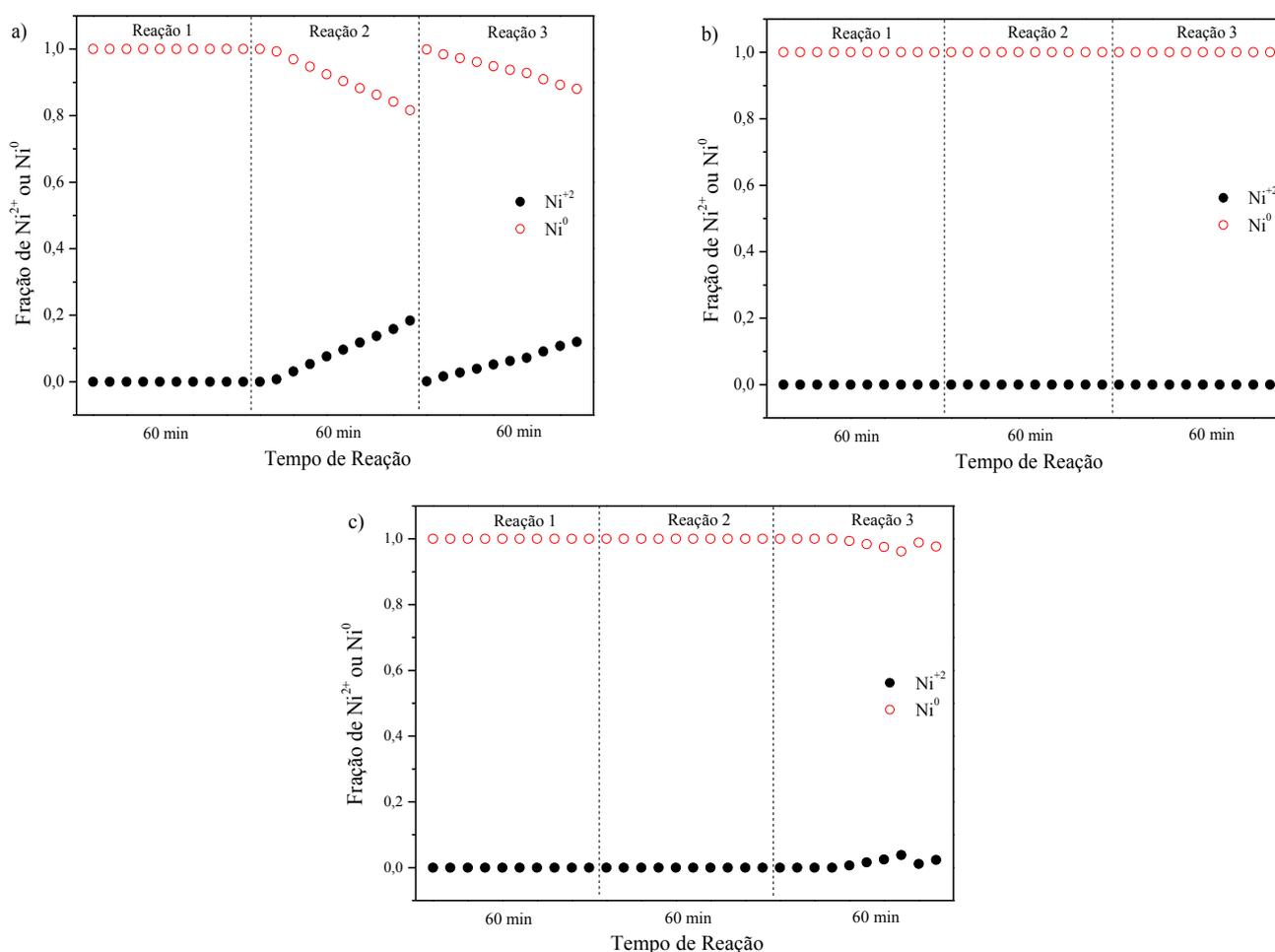


Figura 4.6. Combinação linear espectros (análise de XANES na borda K do Ni), na reação de reforma a vapor do metano com captura de CO_2 . Combinações lineares: a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe. $T_{\text{reação}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{regeneração}} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$.

Quanto ao NiCa, na Figura 4.6a, observou-se que durante o primeiro ciclo de reação o catalisador não oxidou, pois a fração de níquel metálico permaneceu próxima de 100 %. No 2º ciclo de reação consecutiva, verificou-se um decréscimo na fração de níquel metálico em aproximadamente 20 %, sendo apresentado um declínio linear com o tempo de reação. Após a 2ª reação, o catalisador foi novamente regenerado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e observou-se um aumento na

fração de níquel metálico, atingindo novamente o patamar de 100 % de Ni⁰. No 3º ciclo de reação foi verificado o mesmo comportamento do 2º ciclo, sendo que a oxidação do Ni⁰ foi de aproximadamente 18 %. Estudos relataram que a oxidação da fase ativa pode levar à perda de atividade catalítica. Sendo assim, nos testes reacionais pode ser necessária, antes de cada reação, uma nova redução do catalisador. Além disso, a perda de atividade catalítica pode ser explicada por vários fatores de forma individual ou conjunta: deposição de carbono ou oxidação da fase ativa (FARIA *et al.*, 2018; MONTERO *et al.*, 2015).

Para o catalisador NiCaAl, Figura 4.6b, não foi verificada oxidação ao longo dos ciclos reacionais, indicando a estabilidade da fase ativa durante os ciclos de reação-regeneração. Para o catalisador NiCaAlCe, Figura 4.6c, não foi observada oxidação ao longo dos 1º e 2º ciclos de reação. Porém, na 3ª reação foi observada uma leve oxidação da fase ativa (menor de 5 %), também um indício da estabilidade da fase ativa do NiCaAlCe. Por fim, os catalisadores contendo inerte apresentaram maior estabilidade da fase ativa, o que indica que pode estar ocorrendo maior interação entre o Ni⁰ e o suporte devido a ação dos inertes estabilizantes. Tal fato também foi observado por Li *et al.* (2015).

Além dos ciclos reacionais com o metano foi realizada a análise de DRX *in situ*, durante a carbonatação e a regeneração dos catalisadores, conforme descrito na metodologia desta dissertação. A Figura 4.7 mostra os difratogramas das amostras obtidos nesse processo. Quanto ao catalisador NiCa (Figura 4.7a), no início da carbonatação (tempo = 0 min) foram verificados os picos referentes ao CaO e ao Ni⁰. A partir de 15 min apareceu o principal pico do CaCO₃ (2θ igual a 29,5 °), indicando a ocorrência da reação de carbonatação. Com o passar do tempo verificou-se que os picos do CaCO₃ aumentaram e os do CaO diminuíram suas intensidades. Trata-se de um resultado esperado, pois o CaO reagiu com o CO₂ e formou o CaCO₃ (GIULIANO *et al.*, 2017). A regeneração do NiCa foi feita de forma que todo o CaCO₃ fosse removido. Durante a regeneração foi interrompida a alimentação de CO₂ e a temperatura foi aumentada até 800 °C. Com isso, a intensidade do pico de CaCO₃ diminuiu e os picos do CaO aumentaram, indicando a decomposição do CaCO₃. Além disso, a partir de 690 °C, não foi identificado o CaCO₃ para a amostra NiCa. Esse resultado está de acordo com a literatura, uma vez que o CaCO₃ pode se decompor em CaO e CO₂ em temperaturas próximas de 700 °C (BATINI *et al.*, 2017).

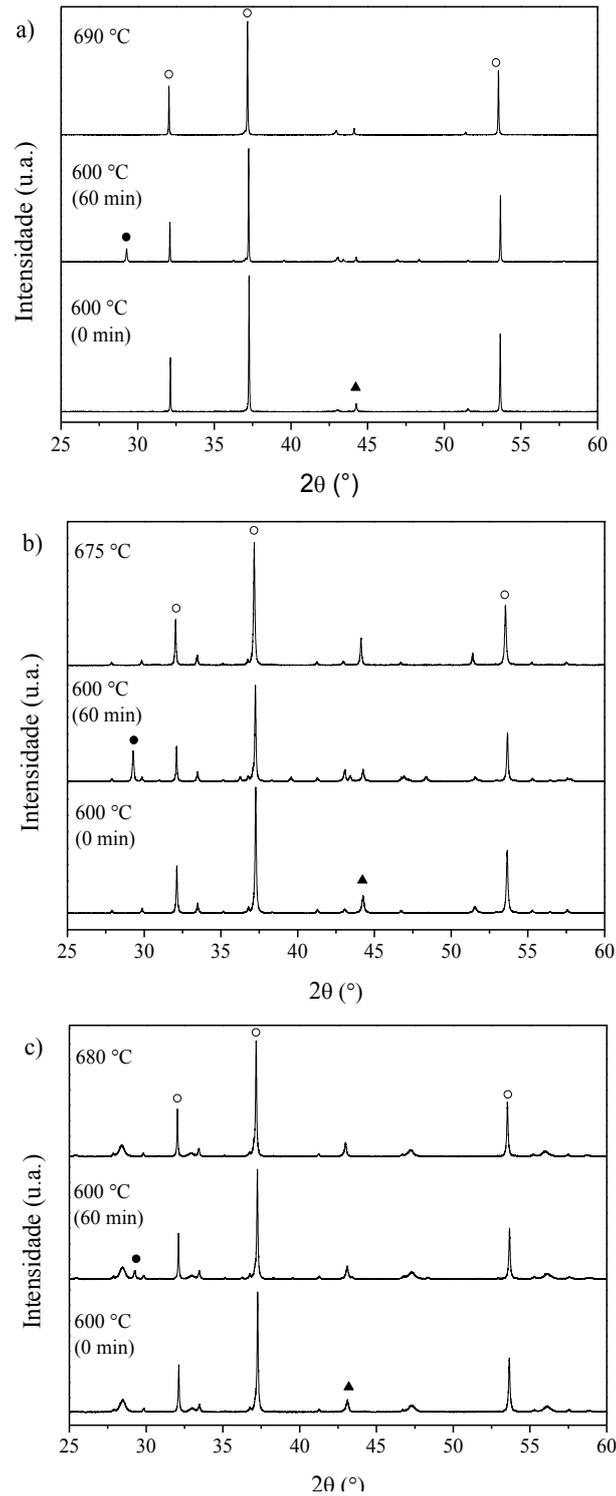


Figura 4.7. DRX in situ para um ciclo de carbonatação-regeneração dos catalisadores a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ °C}$ (atmosfera 3 % de CO_2), $T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ °C}$ (atmosfera inerte - He). Legenda: \blacktriangle Ni, \circ CaO, \bullet CaCO_3 .

As Figuras 4.7b e 4.7c mostraram que houve comportamento semelhante para as amostras NiCaAl e NiCaAlCe, quando comparadas ao NiCa. No catalisador NiCaAl o pico do

carbonato de cálcio apareceu a partir de 27 minutos de carbonatação e, no catalisador NiCaAlCe a partir de 48 min. Quanto à regeneração dos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe, a decomposição completa do CaCO_3 ocorreu a 675 e 680 °C, respectivamente. Também foi observado que antes de atingir 800 °C todos os catalisadores estavam completamente regenerados. Isso mostra que a temperatura de 800 °C pode ser utilizada na etapa de regeneração dos catalisadores bifuncionais quando utilizados nos testes reacionais, assim como reportado por Zhao *et al.* (2016), Micheli *et al.* (2017) e Sang *et al.* (2019).

A partir dos dados de DRX *in situ*, obtidos para o processo de carbonatação-regeneração, foram calculados os diâmetros médios de cristalito do CaO e do Ni^0 e a dispersão do Ni^0 . Esses dados são apresentados na Tabela 4.1, sendo que os diâmetros de partícula foram calculados pela Equação de Scherrer, descrita na metodologia desta dissertação. Não foi possível calcular o diâmetro médio de cristalito para o NiO, pois no pico em 2θ igual a 43,4° houve interferência do CaCO_3 e, no pico em 63,0° ocorreu interferência do Ca(OH)_2 (ambos os casos à temperatura ambiente). Assim, para o cálculo do diâmetro de partícula do CaO foi utilizado o pico em $2\theta = 54,0^\circ$ e para o Ni^0 foi calculado em $2\theta = 44,1^\circ$.

Tabela 4.1. Diâmetros médios de cristalito (CaO e Ni^0) e dispersão do Ni^0 no início da carbonatação e ao final regeneração dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.

Catalisadores	Diâmetro médio de cristalito (nm)				Dispersão do Ni^0 (%)
	CaO (Início)	CaO (Final)	Ni^0 (Início)	Ni^0 (Final)	
NiCa	168	190	82	58	0,8 - 1,2
NiCaAl	74	90	54	36	1,3 - 1,9
NiCaAlCe	81	95	57	59	1,5 - 1,2

Verificou-se que o catalisador NiCa apresentou os maiores diâmetros de partícula tanto para o CaO, quanto para o Ni^0 e, conseqüentemente, menor dispersão. A adição de maenita ao catalisador NiCa, gerou uma redução acentuada nos tamanhos de partículas do CaO e do Ni^0 . Antzara *et al.* (2015) preparam amostras a base CaO e observaram que a incorporação de óxidos mistos (inertes dispersantes) na estrutura do CaO reduziu seu tamanho de cristalito, assim como observado nesta dissertação. Ao final do ciclo de carbonatação-regeneração, todos os catalisadores apresentaram um pequeno aumento no tamanho das partículas de CaO. Isso pode ser devido à sinterização das partículas de CaO que pode levar à

perda na capacidade de captura de CO₂, já que o CaO não é estável em múltiplos ciclos (GIULIANO *et al.*, 2017).

Quanto ao tamanho das partículas de Ni⁰ houve redução para os catalisadores NiCa e NiCaAl e, para o NiCaAlCe, o tamanho dessa espécie se manteve praticamente constante, comparando-se início e fim do ciclo. Também foi verificado que partículas de Ni menores, obtidas para os catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe, apresentaram maior dificuldade de redução e, isso também foi verificado por Alberton *et al.* (2007). Cesário *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores do tipo Ni-CaO-Maienita utilizando diferentes composições para o suporte (CaO-Maienita), porém todos continham 5 % (em massa) de NiO. O suporte foi sintetizado pelo método de autocombustão assistida por micro-ondas e o NiO foi impregnado ao suporte. Após a redução dos catalisadores, os autores obtiveram tamanhos de cristalito entre 19 e 23 nm para o Ni⁰. Os maiores diâmetros de Ni⁰ obtidos neste trabalho pode ser devido às diferenças no método de preparação do suporte ou à maior quantidade de NiO (10 % em massa) nos catalisadores.

As amostras também foram avaliadas durante ciclos de carbonatação e regeneração pela técnica de análise termogravimétrica. Antes de iniciar os ciclos, cada amostra passou por um pré-tratamento térmico, que foi realizado para eliminar impurezas adsorvidas, umidade, hidróxido e carbonato de cálcio presentes na amostra. A Figura 4.8 mostra os resultados obtidos. Os gráficos apresentaram duas principais faixas de temperatura para perda de massa: (i) 350 < T < 600 °C, geralmente associada à decomposição do hidróxido de cálcio (IRABIEN *et al.*, 1990) e (ii) 533 < T < 700 °C, atribuída à decomposição do carbonato de cálcio (FENG *et al.*, 2017; BATINI *et al.*, 2017). O catalisador NiCa obteve a maior perda de massa (24,6 %), seguido do NiCaAlCe (20,2 %) e, por último, a amostra NiCaAl (18,6 %). Xie *et al.* (2018) preparam sorventes à base de CaO e maienita e, durante o tratamento térmico, na análise termogravimétrica, obtiveram perda de massa nas amostras, atribuídas principalmente ao Ca(OH)₂ e ao CaCO₃, dados que corroboram com os encontrados nesta dissertação.

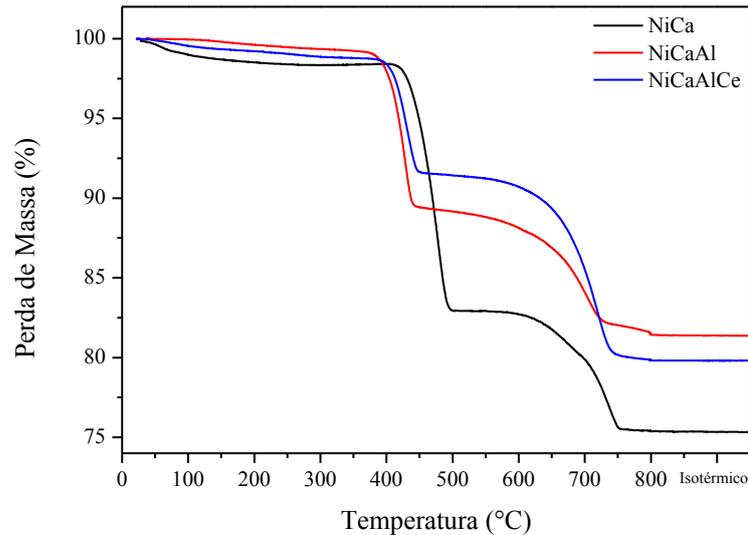


Figura 4.8. Termograma obtido para o pré-tratamento térmico catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, em atmosfera de He (50 mL/min). $T_{\text{tratamento}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 minutos).

A Figura 4.9 mostra os resultados obtidos para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe durante 18 ciclos de carbonatação e regeneração monitorados por análise termogravimétrica. O catalisador NiCa (Figura 4.9a) apresentou um aumento mássico máximo de 36 % no 1° ciclo e de 13 % no 18° ciclo (esse aumento mássico se refere à incorporação do CO_2 pela amostra, em relação à massa do catalisador ao final do tratamento térmico). Para o catalisador NiCaAl (Figura 4.9b) o aumento mássico máximo no 1° ciclo foi de 43 % e, no 18° ciclo foi de 30 %. Quanto ao catalisador NiCaAlCe (Figura 4.9c), no 1° ciclo houve um aumento máximo de 34 % e, no 18° ciclo ocorreu um aumento de 24 %. Além disso, o decréscimo na capacidade de captura de CO_2 , ao longo dos ciclos, é esperado devido à instabilidade do CaO e, possivelmente devido à sinterização das partículas de CaO, efeito também observado por Antzara *et al.* (2015), Hu *et al.* (2016) e Xu *et al.* (2016).

Wu *et al.* (2012) realizaram 10 ciclos de carbonatação e regeneração para verificar a capacidade de sorção de CO_2 pelos catalisadores Ni-CaO e Ni-CaO- Al_2O_3 , sendo obtidos aumentos mássicos máximos de 22,3 e 24,8 %, respectivamente. Nesse contexto, verificou-se um aumento na capacidade de captura de CO_2 , pelo catalisador dopado com inerte, assim como no caso do NiCaAl. Quando colocados em ordem decrescente de perda de capacidade de captura de CO_2 tem-se que: NiCa > NiCaAl \cong NiCaAlCe, já sendo possível verificar uma melhora na estabilidade cíclica dos catalisadores contendo inertes, apesar de possuírem massas de CaO distintas. A Tabela 4.2 apresenta um resumo com as informações de perda de capacidade de captura de CO_2 para os catalisadores estudados.

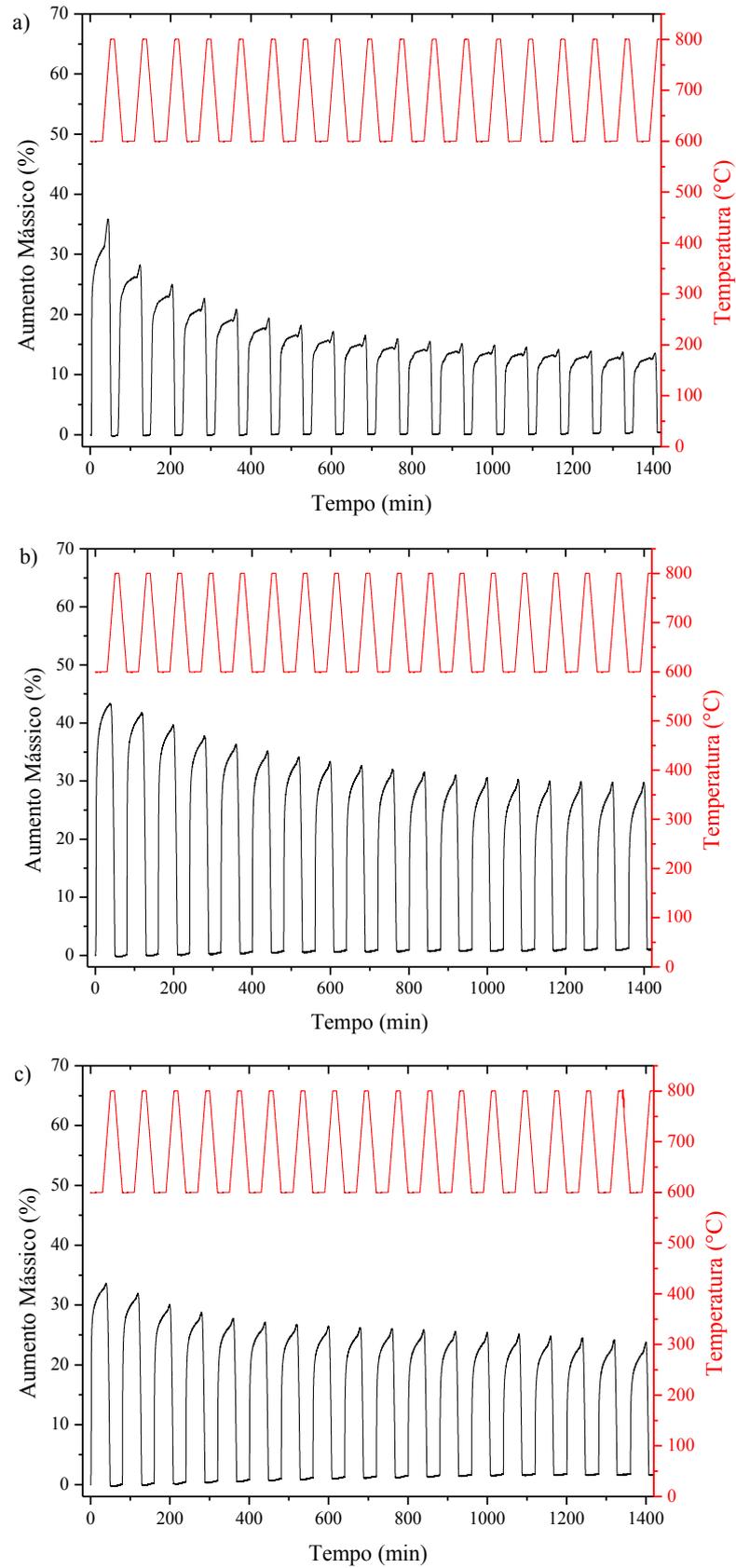


Figura 4.9. 18 ciclos de carbonatação e regeneração, análise termogravimétrica, dos catalisadores: a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe. Condições reacionais: $T_{\text{carbonatação}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (atmosfera 15 % de CO_2), $T_{\text{regeneração}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (atmosfera inerte - He).

Tabela 4.2. Perda de capacidade de captura de CO₂, para NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, comparando-se 1° e 18° ciclos, dada em massa de CO₂ por massa de catalisador.

Catalisador	1° ciclo (gCO₂ / g_{cat})	18° ciclo (gCO₂ / g_{cat})	Perda de Capacidade (%)
NiCa	0,36	0,13	63,89
NiCaAl	0,43	0,30	30,23
NiCaAlCe	0,34	0,24	29,41

A partir dos gráficos de ATG apresentados (Figura 4.9) foi obtido o gráfico de massa de CO₂ absorvido por massa de catalisador, apresentado na Figura 4.10a, ao longo dos 18 ciclos. Pela análise desse gráfico observou-se que inicialmente, o catalisador NiCa tinha maior capacidade de captura que o catalisador NiCaAlCe, mas essa vantagem foi perdida logo no 2° ciclo. Além disso, o catalisador NiCaAl apresentou maior capacidade de captura que os outros catalisadores em todos os ciclos, embora tenha uma perda de capacidade de captura ligeiramente maior que a do catalisador NiCaAlCe, conforme mostrado na Tabela 4.2. Portanto, a perda de capacidade do catalisador sem inerte (NiCa) é a mais acentuada (maior que o dobro da perda de capacidade dos catalisadores dopados com inerte). Hu *et al.* (2016) relataram que a adição de inerte pode atenuar a perda de capacidade de captura de CO₂, pelo CaO pois, o inerte age como uma barreira física e evita a sinterização das partículas de CaO, efeito também observado neste trabalho.

Para que a comparação entre as perdas de capacidade e estabilidade dos catalisadores fosse justa, a capacidade de captura deles foi normalizada pela massa de óxido de cálcio. Considerou-se que, teoricamente, os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe possuíam 90; 67,5 e 60 % em massa de CaO livre, respectivamente. A Figura 4.10b apresenta a capacidade de captura dos catalisadores em massa de CO₂ por massa de CaO. Observou-se que do 1° ao 18° ciclo, a capacidade de captura do NiCaAl foi superior à dos demais e, a capacidade do catalisador NiCaAlCe foi maior que a do NiCa. Também foi verificado um comportamento de aproximação entre as curvas capacidades de captura do NiCaAl e do NiCaAlCe a partir do 8° ciclo. Além disso, no 18° ciclo as capacidades dos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe, são bem próximas, com valores de 0,44 e 0,40 gCO₂/gCaO, respectivamente. Cesário *et al.* (2015) realizaram 30 ciclos de carbonatação e calcinação para o catalisador Ni-CaO-Maenita. No 1° ciclo obtiveram capacidade de captura de 0,45 gCO₂/gCaO e no 30° ciclo 0,36 gCO₂/gCaO, ou seja, uma perda de 20 % em capacidade. Essa perda foi inferior às obtidas pelos catalisadores do

presente trabalho, possivelmente devido ao menor tamanho de partículas de CaO obtidos pelos autores. Venegas *et al.* (2007) relataram que o tamanho das partículas do sorvente de CO₂ pode estar relacionado com sua capacidade de captura. Segundo os autores partículas menores de CaO possuem maior capacidade de captura de CO₂. Contudo, foi verificada uma relação inversa entre o tamanho de partícula (NiCa > NiCaAlCe > NiCaAl) e a capacidade de captura de CO₂ (NiCaAl > NiCaAlCe > NiCa).

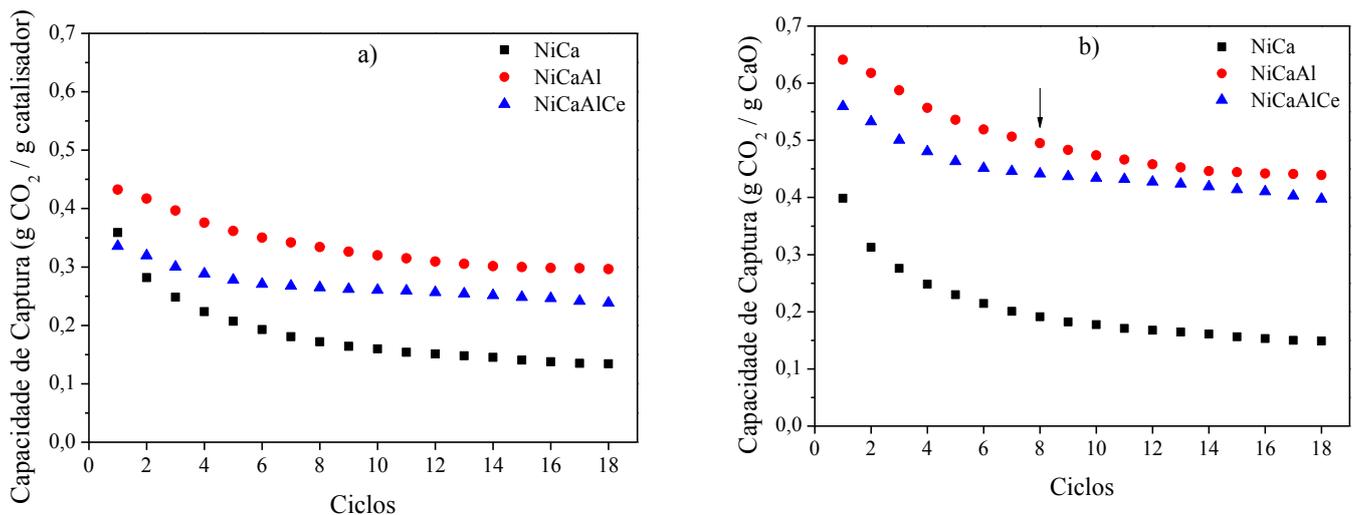


Figura 4.10. Capacidade máxima de captura de CO₂ para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, 18 ciclos, em massa de CO₂ a) por massa de catalisador e b) por massa de CaO.

Segundo Corte *et al.*, (2008), os dados experimentais do processo de carbonatação podem se ajustar a um modelo do tipo exponencial dupla, devido à ocorrência de duas etapas distintas desse processo. Pela análise fundamental do processo de carbonatação, atribuiu-se que o primeiro fenômeno que ocorre na superfície das partículas de CaO é o de quimissorção (reação entre CO₂ e CaO). A segunda etapa do processo de carbonatação é a difusão do CO₂ pela camada de CaCO₃ formada, para posterior interação com o CaO (que aos poucos se torna escasso e de difícil acesso - saturação gradual do sorvente). Além disso, por meio desse modelo, aparentemente empírico, é possível comparar quantitativamente a cinética de captura de CO₂ por sorventes à base de CaO (CORTE *et al.*, 2008; VENEGAS *et al.*, 2007). Sendo assim, os dados obtidos no processo de carbonatação, monitorados pela análise termogravimétrica foram ajustados por um modelo de exponencial dupla dado pela Equação 4.2. Os dois termos exponenciais da equação representam as duas etapas cinéticas do mecanismo de sorção: o primeiro termo refere-se à etapa de reação (carbonatação rápida) e o segundo à etapa de difusão (carbonatação lenta). Na Equação 4.2, y representa a porcentagem

mássica de CO₂ capturado pelo CaO, x é o tempo, k_1 e k_2 são constantes exponenciais e A, B e C são os fatores pré-exponenciais (YOON; LEE, 2019).

$$y = A \exp(-k_1x) + B \exp(-k_2x) + C \quad \text{Equação 4.2}$$

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros obtidos para o ajuste dos dados experimentais, com o modelo tipo exponencial dupla, para os catalisadores, calculados para os 1° e 18° ciclos. Além de tais parâmetros, também foram calculados os valores de k_1/k_2 e coeficiente de determinação (R^2). De acordo com Guo *et al.* (2017) para valores de $k_1/k_2 > 1$, o mecanismo de captura de CO₂ é controlado pela difusão, ou seja, a reação é a etapa rápida. Para valores de $k_1/k_2 < 1$, tem-se que o mecanismo de captura de CO₂ é controlado pela reação química. A Figura A.1, no Apêndice desta dissertação, apresenta os dados de ATG ajustados ao modelo de exponencial dupla, no 1° e no 18° ciclos, para cada catalisador.

Tabela 4.3. Parâmetros obtidos para o modelo exponencial dupla, aplicando-se os dados de ATG, dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.

Catalisador	Ciclo	A	B	C	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	k_1/k_2	R^2
NiCa	1°	-33,6060	-9,0194	36,3163	0,0205	0,0009	22,8239	0,9834
	18°	-12,8572	-5,3959	17,2707	0,0084	0,0003	30,6670	0,9849
NiCaAl	1°	-64,9351	-15,4590	68,8691	0,0113	0,0006	18,9903	0,9790
	18°	-36,5969	-14,3236	45,1320	0,0116	0,0007	16,6337	0,9849
NiCaAlCe	1°	-55,6845	-11,4903	57,5894	0,0165	0,0007	23,1600	0,9779
	18°	-29,1816	-11,8401	38,1013	0,0138	0,0011	12,9015	0,9872

A partir da Tabela 4.3, observou-se que para todos os catalisadores, tanto no 1° quanto no 18° ciclo, a etapa limitante do mecanismo de sorção de CO₂ foi a difusão, ou seja, o processo de reação não afeta a taxa de captura de CO₂. Os valores de k_1 , que representam a etapa de quimissorção, variaram entre 0,0084 e 0,0205 s⁻¹. O maior valor de k_1 , no 1° ciclo, dentre os catalisadores foi o do NiCa. Porém, no 18° ciclo, o valor de k_1 para esse catalisador foi o menor dentre as amostras. Isso pode ser explicado pela maior perda de capacidade de captura do NiCa quando comparado aos catalisadores que contém inerte. Os valores de k_2 , que representam a etapa lenta (difusão), variaram entre 0,0003 e 0,0011 s⁻¹. Novamente verificou-se que a maior perda de capacidade de captura na etapa lenta foi para o catalisador NiCa. Além disso, os valores de k_1 e k_2 tendem a ser menores no 18° ciclo, pois ocorre o

crescimento do diâmetro de cristalito do CaO e menores taxas de reação e difusão, devido ao processo de sinterização (VENEGAS *et al.*, 2007). Notou-se também que os valores de R^2 obtidos para o ajuste foram próximos de 1, indicando que o modelo de dupla exponencial representou bem os resultados obtidos experimentalmente, conforme observado na Figura A.1, no Apêndice desta dissertação. Contudo, os valores de k_1 e k_2 obtidos neste trabalho foram menores que os obtidos por Yoon e Lee (2019) e Guo *et al.* (2017) possivelmente devido aos menores diâmetros de partículas de CaO obtidos pelos autores.

Yoon e Lee (2019) ajustaram seus dados de capacidade de captura de CO_2 ao longo de 10 ciclos de carbonatação/regeneração, por um modelo exponencial de desativação que caracteriza a atividade do sorvente em cada ciclo. Nesse caso, os dados do presente trabalho foram ajustados pelo modelo citado pelos autores, que é representado pela Equação 4.3. O parâmetro a representa a atividade do sorvente no n -ésimo ciclo (quantidade de CO_2 capturado no n -ésimo ciclo, dividida pela máxima capacidade de sorção teórica do CaO, que é de 78,5 % em massa), N representa o nº de ciclos, k_d é o coeficiente de desativação e K é uma constante do modelo. Segundo os pesquisadores, baixos valores de coeficiente de desativação indicam maior estabilidade cíclica do sorvente. A Tabela 4.4 mostra os dados deste trabalho ajustado ao modelo descrito na Equação 4.3. Nesse sentido, o menor valor de k_d foi atribuído ao NiCaAl, sendo esse valor 67 % menor que o do catalisador NiCa. Já o valor de k_d do NiCaAlCe foi aproximadamente 56 % menor que o do catalisador NiCa. Observou-se que em ambos os casos houve redução nos valores de k_d , ou seja, o CaO presente nos catalisadores dopados com inerte apresentou maior estabilidade.

$$a = K \cdot \exp(-k_d \cdot N) \quad \text{Equação 4.3}$$

Tabela 4.4. Parâmetros obtidos para o modelo exponencial aplicando-se os dados de ATG, dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe.

Catalisador	K	- k_d	R^2
NiCa	0,3985	0,048	0,8601
NiCaAl	0,7772	0,016	0,9044
NiCaAlCe	0,6645	0,022	0,8640

Antes da realização dos testes reacionais foi feita a análise termodinâmica para o sistema de reforma a vapor de etanol com e sem captura de CO_2 . Para efeitos de validação dos dados obtidos pelo *software* CEA, usado neste trabalho, as frações molares obtidas por ele

foram comparadas com dados da literatura. A comparação dos dados é apresentada na Figura 4.11. Nesse caso, foi simulada a composição molar de equilíbrio, para uma relação entre água e etanol de 3:1 (condição estequiométrica), variando-se a temperatura de 400 a 900 °C. As linhas representam as frações molares obtidas por Olivas *et al.* (2014), que realizou a análise termodinâmica nas mesmas condições do presente trabalho e, os símbolos representam os dados obtidos pelo *software*.

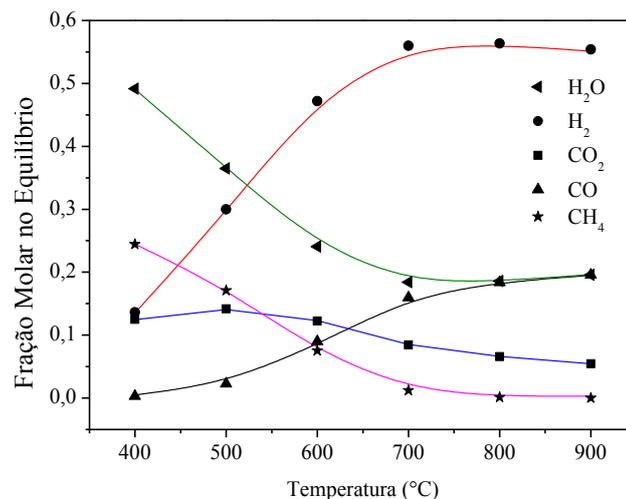


Figura 4.11. Análise termodinâmica - comparação dos dados obtidos pelo *software* CEA com os dados da literatura. Razão molar H₂O/Etanol = 3. Linhas (simulação obtida por OLIVAS *et al.*, 2014) e Pontos (simulação obtida pelo *software* CEA).

Pela Figura 4.11 observou-se que no equilíbrio termodinâmico, para todas as temperaturas simuladas, a fração molar de etanol foi igual a zero, indicando 100 % de conversão dessa substância. Contudo, foi possível verificar uma grande proximidade entre as frações molares encontradas na literatura e as determinadas pelo *software*. Sendo assim, foi possível validar o *software*, que emprega o método de minimização da energia livre de Gibbs e, garantindo maior confiabilidade aos dados.

A Figura 4.12 mostra a composição no equilíbrio, em base seca, para duas situações: reforma a vapor do etanol com e sem captura de CO₂, para a relação molar entre água e etanol de 6:1. Na reforma com captura foi empregado o CaO como sorvente sólido. Na figura foram mostradas apenas as frações molares de H₂ e CO₂, para melhor visualização dos dados, sendo assim, foram ocultadas as frações molares das espécies: CH₄ e CO. Verificou-se que até 800 °C a reforma com captura de CO₂ apresentou maior fração molar de H₂, em relação à reforma convencional. A partir dessa temperatura, as duas reformas apresentaram frações

molares idênticas para os produtos, indicando que não houve captura de CO₂ acima de 800 °C. Observou-se também que em temperaturas entre 600 e 800 °C, houve redução na fração de H₂ e incremento na fração de CO₂, para a reforma com captura. Notou-se também pelos dados de equilíbrio termodinâmico, que a faixa de temperatura adequada para a realização da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ seria entre 500 e 600 °C. Alguns autores como Ortiz *et al.*, (2015), Menendez *et al.*, (2018) e Nimmas *et al.*, (2018) realizaram o processo de reforma melhorada do etanol (captura de CO₂) a 600 °C, uma vez que, a essa temperatura, obtém-se elevadas frações molares de H₂ tanto na etapa em que há captura quanto na etapa em que não há captura do CO₂.

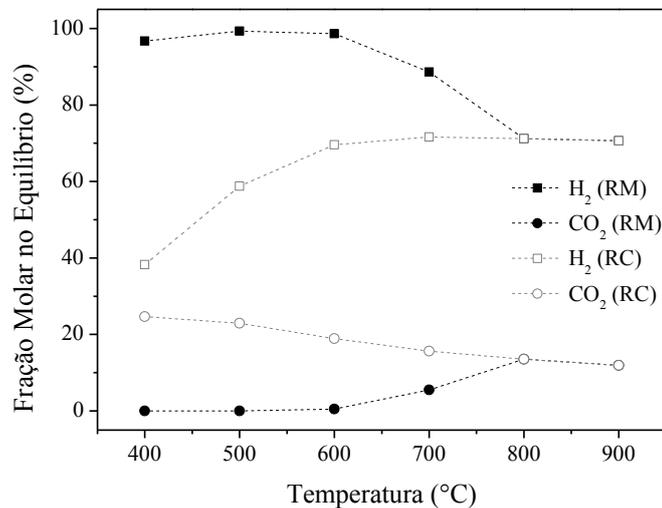


Figura 4.12. Composição de equilíbrio obtida no *software* CEA, reforma a vapor do etanol convencional (RC) e reforma melhorada – com captura de CO₂ (RM). Razão H₂O/Etanol = 6.

A Tabela 4.5 mostra os dados de composição para os produtos, em base seca, obtidos na análise termodinâmica a 600 °C, razão molar água-etanol igual a 6, para as reformas a vapor do etanol com e sem captura de CO₂. Esses valores serão comparados com os resultados experimentais, na discussão a seguir. Para isso, os dados da reforma com captura serão comparados com a etapa de *prebreakthrough* e, os dados da reforma convencional com a etapa de *postbreakthrough*.

Tabela 4.5. Composição no equilíbrio termodinâmico obtida pelo *software* CEA.
T = 600 °C e razão molar H₂O/Etanol =6.

Fração Molar	H₂ (%)	CO₂ (%)	CO (%)	CH₄ (%)
Reforma com Captura	98,64	0,49	0,35	0,53
Reforma Convencional	69,58	18,89	8,15	3,38

Foram realizados 10 ciclos de reação/regeneração, para a reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe. Todos os catalisadores apresentaram conversões de etanol próximas a 100 %, do 1° ao 10° ciclo, sendo H₂ o principal produto formado e baixas quantidades de CO, CO₂ e CH₄. Após cada ciclo reacional, durante a regeneração das amostras, foi necessária nova redução do níquel, pois o Ni⁰ perdeu atividade nos testes reacionais monitorados pela análise de XANES na borda K do níquel.

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as frações molares dos produtos da reação de reforma vapor do etanol, com captura de CO₂, utilizando-se o catalisador NiCa, para os 1° e 10° ciclos, respectivamente. No período de *prebreakthrough* do 1° ciclo (Figura 4.13), a fração de H₂ se manteve elevada, com valores entre 84,0 e 88,3 %. A fração de CO se manteve entre 9,9 e 11,1 % e, as frações mais baixas foram as do CH₄ e do CO₂ com valores médios de 2,8 e 1,0 %, nessa ordem. O *prebreakthrough* durou, aproximadamente, 55 minutos e, a fração de CO₂, foi a mais baixa dentre os produtos, pois nesse período ocorreu a captura dessa substância pelo CaO. Durante o *breakthrough* a fração de H₂ reduziu, as frações de CO e CO₂ aumentaram e, a de CH₄ ficou praticamente constante. Após aproximadamente 85 minutos de reação as frações molares atingiram o *postbreakthrough*, no qual ocorreu a saturação do sorvente e não houve mais a captura de CO₂. No *postbreakthrough*, as frações de H₂, CO, CH₄ e CO₂ alcançaram os seguintes valores médios: 72,5; 18,3; 1,4 e 7,8 %, respectivamente. Como no *postbreakthrough* não houve captura de CO₂, ocorreu a reforma convencional do etanol. No 10° ciclo de reação (Figura 4.14) observou-se um comportamento parecido com o do 1°, quanto às frações molares de produtos, nas 3 etapas em que se divide o processo estudado. Porém, notou-se uma redução expressiva no tempo de *prebreakthrough* e um aumento do tempo de *postbreakthrough*. Isso pode ser justificado devido ao envelhecimento do catalisador e à perda de capacidade de captura de CO₂. No último ciclo reacional, o tempo de *prebreakthrough* durou 35 minutos e o *postbreakthrough* iniciou-se após 55 minutos de reação. Isso ocorreu, pois o CaO sofreu o efeito de sinterização, após múltiplos ciclos de reação-regeneração, reduziu sua capacidade e, conseqüentemente o tempo de captura de CO₂ (GIULIANO; GALLUCCI, 2018; XU *et al.*, 2016).

Phromprasit *et al.* (2016) realizaram a reforma a vapor do biogás (razão molar entre CH_4 e CO_2 de 3:2), com captura de CO_2 , utilizando um catalisador Ni-CaO, sintetizado pelo método de mistura úmida. A massa de amostra utilizada pelos autores foi de 0,5 g e, obtiveram frações molares de H_2 , no *prebreakthrough*, entre 79 e 93 %. O *prebreakthrough* durou cerca de 30 min e foram obtidas conversões elevadas para o metano. No *postbreakthrough* foi alcançada fração molar média de 60 % de H_2 e, a conversão do metano foi ligeiramente menor que a do *prebreakthrough*. As frações molares obtidas neste trabalho, no *prebreakthrough*, para o catalisador NiCa, ficaram dentro do intervalo citado pelos autores, durante os 10 ciclos reacionais. No entanto, para o presente trabalho foi obtido tempo de captura de CO_2 maior que o dos autores, possivelmente devido às diferenças entre os sistemas reacionais e pela maior massa de catalisador empregada. Ademais, a fração molar média de H_2 no *postbreakthrough* do catalisador NiCa e as conversões durante os ciclos reacionais também foram maiores que as obtidas pelos autores.

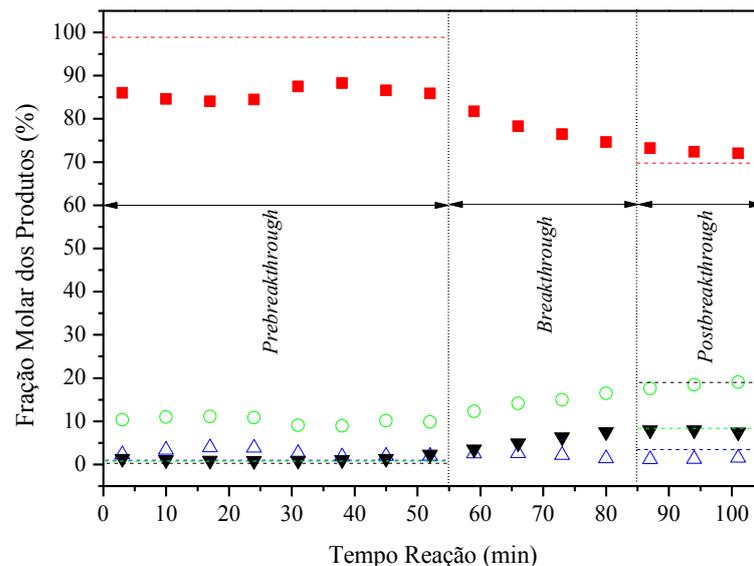


Figura 4.13. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 para o catalisador NiCa no 1º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O/etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73 \text{ min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H_2 ; ○: CO ; △: CH_4 e ▼: CO_2 .

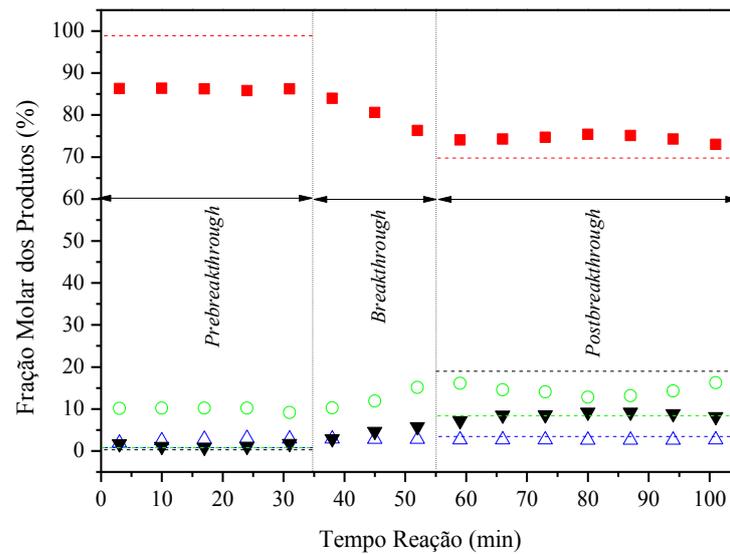


Figura 4.14. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ para o catalisador NiCa no 10º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ °C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73 \text{ min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H₂; ○: CO; △: CH₄ e ▼: CO₂.

As Figuras 4.15 e 4.16 representam os resultados da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, obtidos para o catalisador NiCaAl, no 1º e no 10º ciclo reacional, respectivamente. No 1º ciclo (Figura 4.15) foram obtidas frações médias de H₂ de 75,9 % para o *postbreakthrough* e 89,9 % para o *prebreakthrough*. Para o CO₂, no 1º ciclo, foram obtidas inicialmente baixas concentrações, com valores em torno de 0,9 % e ao fim desse ciclo foi constatada uma fração de 12,0 %. A fração molar de CH₄ também se manteve baixa, com valores entre 0,8 e 2,3 % durante todo o 1º ciclo reacional. Já o CO teve uma fração média inicial de 7,7 %, no *prebreakthrough*, que aumentou para 10,8 % no *postbreakthrough*. No 10º ciclo (Figura 4.16) foi obtido comportamento parecido com o do 1º, tanto nas etapas da reação de reforma com captura (qualitativamente), quanto nas frações molares dos produtos (quantitativamente). Além disso, o *prebreakthrough* dos 1º e 10º ciclos durou cerca de 62 min e, o *postbreakthrough* iniciou-se após 85 min de reação. Isso demonstra que este catalisador se manteve estável durante no decorrer dos processos cíclicos. Essa característica pode ser atribuída à presença do inerte Ca₁₂Al₁₄O₃₃, que pode atuar como espaçador entre as partículas de CaO, o qual evitou a sinterização de partículas no catalisador bifuncional e, assim, preservou a capacidade de captura do CaO em múltiplos ciclos; fato também relatado por Dang *et al.* (2019), Felice *et al.* (2019) e Giuliano *et al.* (2017). Neste caso, como a capacidade de captura do CaO foi preservada, espera-se que os tempos de *prebreakthrough*, *breakthrough* e *postbreakthrough*, no 1º e no 10º, sejam bem próximos ou idênticos.

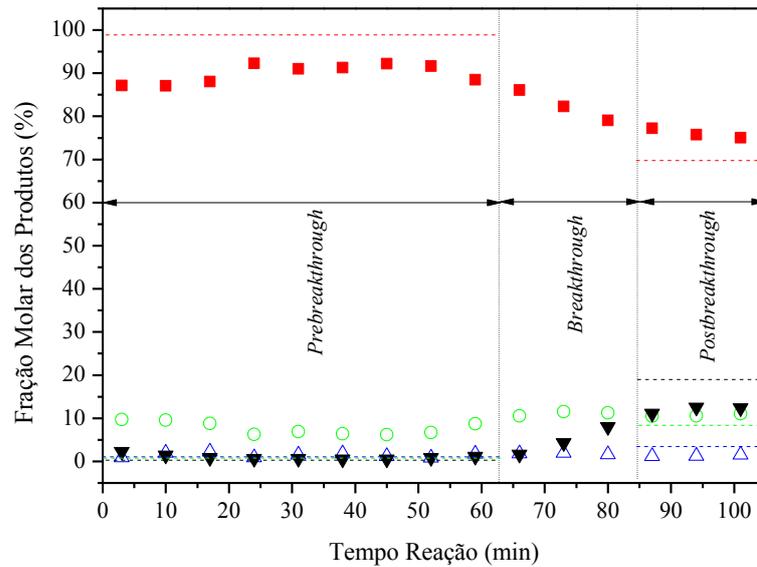


Figura 4.15. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ para o catalisador NiCaAl no 1º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600\text{ °C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73\text{ min}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H₂; ○: CO; △: CH₄ e ▼: CO₂.

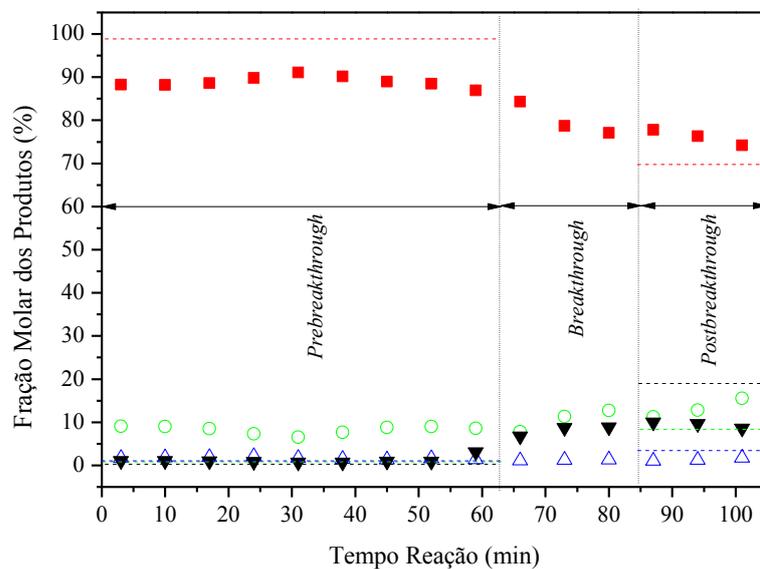


Figura 4.16. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ para o catalisador NiCaAl no 10º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600\text{ °C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73\text{ min}\cdot\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H₂; ○: CO; △: CH₄ e ▼: CO₂.

Zamboni *et al.* (2014) realizaram um estudo sobre a atividade catalítica de sorventes/catalisadores à base de CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃/olivina, na reforma a vapor do tolueno, a 700 °C. Os catalisadores CaO/olivina e CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃/olivina 1:2 (razão molar

sorvente/catalisador) apresentaram as melhores atividades em comparação com sorventes/catalisadores 1:4 e olivina. Os autores verificaram que a presença de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ não melhorou a atividade do CaO, porque esta fase não possui atividade catalítica, nem a capacidade de captura de CO_2 . Porém, a fase maienita pode favorecer as propriedades de sorção do CaO e, melhorar sua estabilidade cíclica. Os dados dos autores corroboram com os resultados obtidos, pois a presença da maienita preservou a capacidade de captura do catalisador bifuncional NiCaAl ao longo de 10 ciclos.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as frações molares dos produtos da reação de reforma do etanol com captura de CO_2 , para o catalisador NiCaAlCe, para os 1° e 10° ciclos, respectivamente. No 1° ciclo (Figura 4.17) foram obtidas frações molares médias de H_2 iguais a 85,0 % no *prebreakthrough* e 73,9 % no *postbreakthrough*. A fração molar de CO foi de aproximadamente 10,3 % no início da reação (*prebreakthrough*) e, atingiu 13,6 % no fim do ciclo reacional (*postbreakthrough*). A fração molar de CO_2 variou entre 1,1 e 10,3 %, no início e no fim do 1° ciclo, respectivamente. Já a fração molar de CH_4 teve uma pequena oscilação durante todo o 1° ciclo reacional, sendo sua fração molar média igual a 2,9 %. No 10° ciclo (Figura 4.18) foi obtido comportamento semelhante ao 1°, tanto qualitativamente, quanto quantitativamente. O catalisador NiCaAlCe, assim como o NiCaAl, foi capaz de preservar seus tempos de *prebreakthrough*, *breakthrough* e *postbreakthrough*, comparando-se 1° e 10° ciclo. Nesses ciclos, o *prebreakthrough* durou cerca de 55 min e o *postbreakthrough* iniciou-se após 76 min de reação. Isso indica que a presença dos inertes $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e CeO_2 nesse catalisador bifuncional também melhoraram a estabilidade cíclica do CaO, de forma semelhante à mencionada para o catalisador NiCaAl.

Phromprasit *et al.* (2017) estudaram o comportamento dos catalisadores Ni-Zr-CaO e Ni-Ce-CaO frente à reação de reforma a vapor do metano. Foi obtido H_2 com purezas de aproximadamente 90 e 85 %, para os Ni-Zr-CaO e Ni-Ce-CaO, respectivamente. Entretanto, as conversões de CH_4 diminuíram significativamente em cinco ciclos. A fração molar média de H_2 , no *prebreakthrough*, do catalisador NiCaAlCe foi praticamente igual à obtida pelos autores. Mas a conversão obtida para o etanol no decorrer dos ciclos reacionais não diminuiu, mantendo-se maior que 90 %. A conversão se manteve elevada, possivelmente, porque após cada reação, o catalisador foi novamente reduzido, durante a etapa de regeneração, a 800 °C.

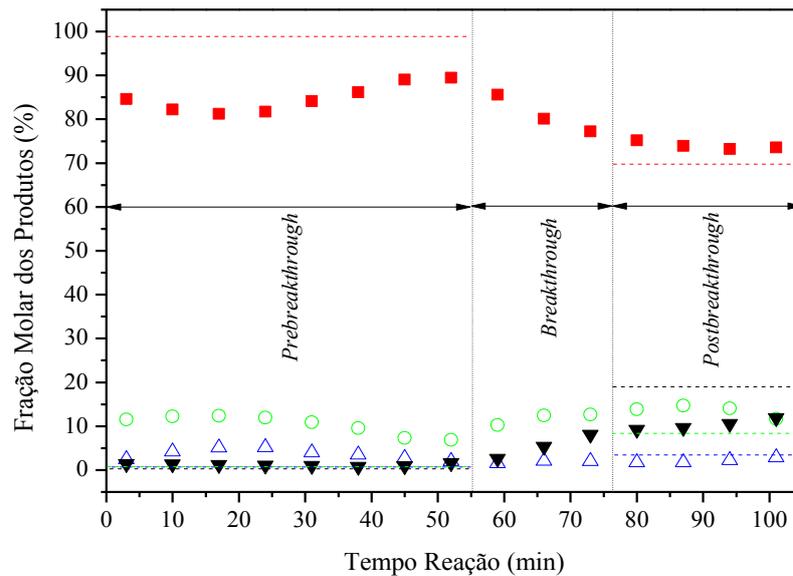


Figura 4.17. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ para o catalisador NiCaAlCe no 1º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73 \text{ min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H₂; ○: CO; △: CH₄ e ▼: CO₂.

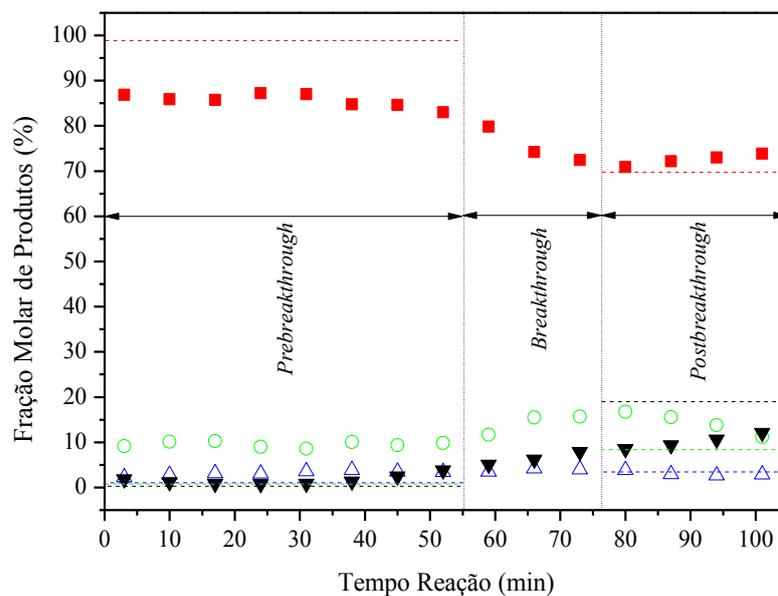


Figura 4.18. Distribuição de produtos da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ para o catalisador NiCaAlCe no 10º ciclo. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol} = 6/1$ (razão molar), $W/F = 16,73 \text{ min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{mL}^{-1}$. Legenda: ■: H₂; ○: CO; △: CH₄ e ▼: CO₂.

Yancheshmeh *et al.* (2017) realizaram testes catalíticos com amostras contendo Ca₉Al₆O₁₈, CaO, NiO e CeO₂, para a reação de reforma a vapor do glicerol com captura de CO₂, contendo 5, 10 e 15 %, em massa, de CeO₂. Segundo os autores, o catalisador que apresentou melhor estabilidade cíclica foi o que continha 10 % de CeO₂. Os resultados dos

testes mostraram que esse catalisador foi capaz de produzir H₂ com pureza de ~98%, durante os ciclos de reação-regeneração e apresentou *prebreakthrough* de 48 minutos. No presente trabalho foi utilizado um catalisador similar ao empregado pelos autores e que também continha 10 %, em massa, de CeO₂. Porém, foi utilizado o inerte Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ao invés de Ca₉Al₆O₁₈ embora, utilizado com o mesmo intuito: favorecer a estabilidade cíclica. Além disso, as purezas de hidrogênio obtidas neste trabalho foram menores que as obtidas pelos autores, porém, os catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe mantiveram estáveis por 10 ciclos, conforme esperado.

No *prebreakthrough*, de todos os catalisadores, as frações molares de H₂ ficaram abaixo do limite termodinâmico e as dos demais produtos ficaram acima, pois o equilíbrio não foi atingido. Já no *postbreakthrough*, de todos os catalisadores, as frações de H₂ e CO apresentaram-se acima do limite termodinâmico e as frações de CO₂ e CH₄ apresentaram-se abaixo para todos os catalisadores estudados. Este fato pode ser explicado devido ao cálculo da composição de equilíbrio, pela análise termodinâmica, que considera um sistema realizado de forma isotérmica e isobárica em um sistema sem entrada de matéria, porém foram realizados ciclos de reações contínuas. Neste caso, o tempo de contato entre os reagentes não foi suficiente para alcançar a composição de equilíbrio. Sendo assim, é esperado que os valores obtidos experimentalmente sejam distintos dos determinados pelo *software* CEA (ORTIZ *et al.*, 2015)

Ao comparar o 1º ciclo dos três catalisadores, observou-se que o NiCa, mesmo tendo a maior quantidade de CaO livre (90 % em massa), apresentou o menor tempo de *prebreakthrough*. Isso pode ser justificado com base em algumas propriedades desse catalisador, que apresentou o maior tamanho médio de cristalito de CaO e a menor capacidade de captura de CO₂. Além disso, o NiCa foi o único catalisador que apresentou alterações nos tempos *prebreakthrough*, *breakthrough* e *postbreakthrough*; comparando-se 1º e 10º ciclos de reação: houve uma redução de 20 minutos no tempo de *prebreakthrough* e aumento de 30 minutos no *postbreakthrough* dessa amostra. Esse fato é um indício da menor estabilidade cíclica do NiCa, devido à sinterização. Também foi verificado que o catalisador NiCaAlCe apresentou menor tempo de *prebreakthrough* que o NiCaAl, pois possui menor quantidade de CaO disponível para captura de CO₂. Observou-se que os catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe possuem desempenho superior ao do NiCa, uma vez que apresentam maiores estabilidade cíclica e capacidade de captura de CO₂. A maior capacidade de captura dos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe pode estar associada aos menores tamanhos médios de cristalitos de CaO, conforme visto na análise de DRX, já que os inertes não apresentam nem capacidade de

captura, nem atividade catalítica (FELICE *et al.*, 2019; SANG *et al.*, 2019). Eles apenas atuam como estabilizantes para evitar a sinterização das partículas de CaO, em múltiplos ciclos. É possível dizer que partículas menores de CaO possuem maior capacidade de captura, pois permitem maior contato com o CO₂, possibilitando maior a captura do mesmo (VENEGAS *et al.*, 2007).

A Figura 4.19 mostra a fração molar máxima de H₂ em cada um dos 10 ciclos de reação no *prebreakthrough* e no *postbreakthrough* dos catalisadores estudados. As frações na parte superior representam o *prebreakthrough* e na parte inferior as frações no *postbreakthrough*. As linhas pontilhadas representam os limites termodinâmicos. Observou-se que as frações do *postbreakthrough* foram acima do limite termodinâmico e as frações do *prebreakthrough* foram abaixo, para todos ciclos dos catalisadores. No *prebreakthrough*, o NiCaAl obteve as maiores frações molares de H₂ (próximas de 90 %) e o catalisador NiCaAlCe obteve, em média, as menores frações molares de H₂, porém próximas às do NiCa. No *postbreakthrough* o NiCa atingiu as menores frações molares de H₂ e, NiCaAl e NiCaAlCe tiveram frações molares máximas similares.

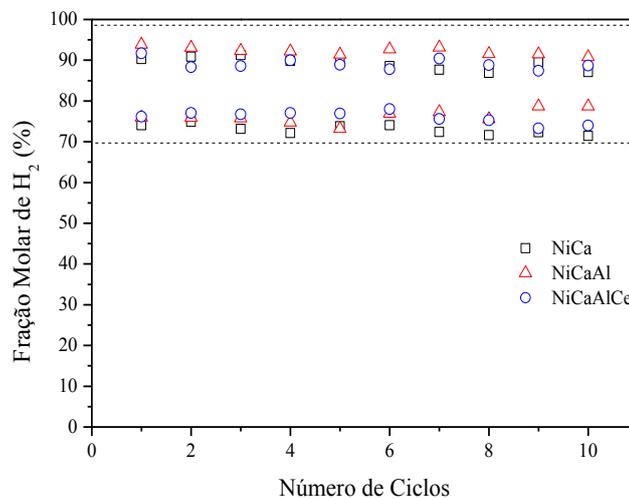


Figura 4.19. Máxima pureza de H₂ no *prebreakthrough* e *postbreakthrough* em cada ciclo da reforma a vapor do etanol com captura de CO₂. Condições reacionais: T_{reação} = 600 °C, razão molar H₂O/etanol = 6/1, W/F = 16,73 min·mg_{cat}·mL⁻¹.

Dang *et al.* (2016) utilizaram o catalisador bifuncional Co–CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ para a reforma a vapor de glicerol com captura de CO₂, que foi submetido a 50 ciclos de reação-calcinação, para avaliar sua estabilidade. A fração molar de H₂ durante o *prebreakthrough* foi cerca de 96% e, de 68 % no *postbreakthrough*, durante os 50 ciclos, caracterizando a

estabilidade do catalisador. Os autores observaram uma redução no tempo de *prebreakthrough* após 50 ciclos (1º ciclo durou 12 min e 50º ciclo durou 6 min). Para o presente trabalho foram obtidas frações molares de H₂ inferiores no *prebreakthrough*, porém no *postbreakthrough* foram obtidas frações superiores. Contudo, ambos os trabalhos demonstram que a presença de inerte foi capaz de estabilizar o catalisador bifuncional em múltiplos ciclos.

Durante a regeneração, apenas CO₂ e CO foram detectados. A produção dessas substâncias pode ser explicada pelas reações descritas pelas equações 4.4 a 4.7. A equação 4.4 mostra a decomposição térmica do CaCO₃, que é a reação inversa da captura de CO₂ e regenera o sorvente. A equação 4.5 mostra a reação de Boudouard, entre o carbono depositado na superfície com o CO₂ liberado durante a regeneração do sorvente. A Equação 4.6 representa reação entre CO₂ liberado e H₂ alimentado que é o inverso da reação de deslocamento gás-água. A Equação 4.7 representa a possível reação entre o coque formado durante a reforma a vapor e o O₂ livre presente na superfície dos catalisadores contendo Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e/ou CeO₂ (YANCHESHMEH *et al.*, 2017; SAVUTO *et al.*, 2018).



As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram as quantidades de CO₂ e CO liberadas durante a regeneração dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, respectivamente. O tempo necessário para a regeneração completa dos catalisadores variou entre 35 e 63 min. Houve uma redução no tempo necessário para a completada liberação do CO₂, em todos os catalisadores, comparando-se 1º e 10º ciclos. Segundo Zamboni *et al.* (2014) quanto maior a interação entre o CO₂ e o sorvente maiores são a temperatura e a dificuldade para a regeneração completa do catalisador. Radfarnia e Iliuta (2014) realizaram a regeneração no processo cíclico de reforma a vapor do metano com captura de CO₂, a 800 °C, utilizando o catalisador CaO-Zr/Ni. Os autores realizaram a regeneração em atmosfera de H₂ diluído em Ar. Eles observaram apenas uma pequena diferença entre quantidade máxima de CO₂ liberada durante os 1º e 10º ciclos, assim como neste trabalho. Em relação ao CO, o tempo necessário para sua limpeza no sistema permaneceu constante para o catalisador NiCaAlCe e diminuiu

para os demais, comparando-se os ciclos inicial e final. Observou-se também que a produção de CO foi superior à do CO₂ em todos os casos.

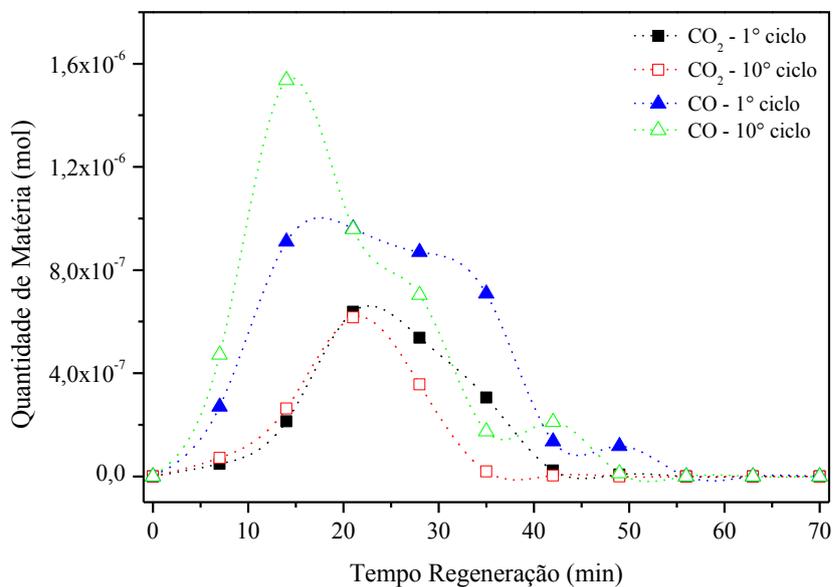


Figura 4.20. Quantidade de matéria (mol) de CO₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCa.

Condições: $T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Ar} = 0,3$.

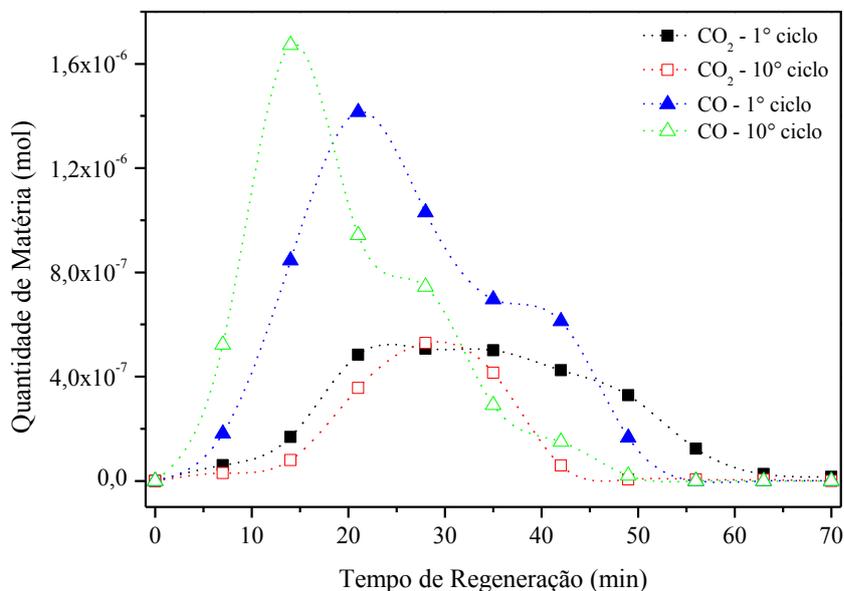


Figura 4.21. Quantidade de matéria (mol) de CO₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCaAl.

Condições: $T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Ar} = 0,3$.

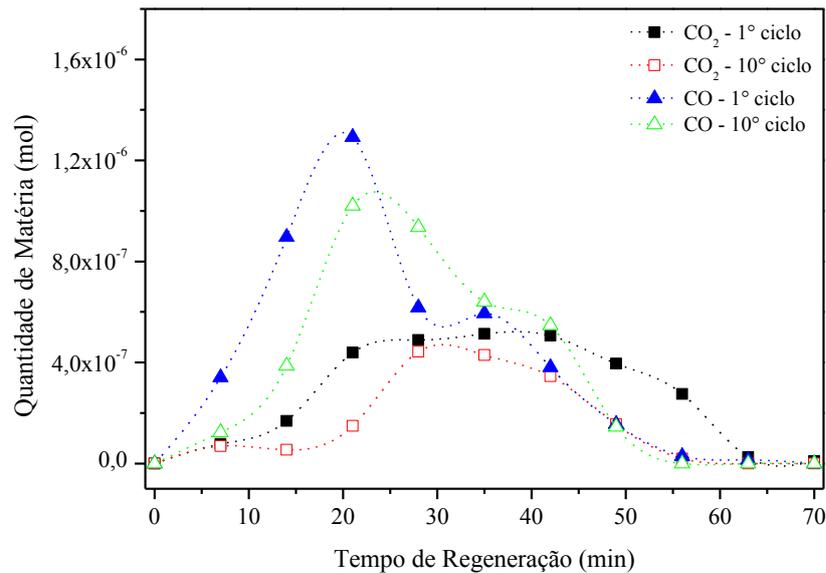


Figura 4.22. Quantidade de matéria (mol) de CO₂ e CO liberados durante a de regeneração, nos 1º e 10º ciclos, para o catalisador NiCaAlCe.

Condições: $T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Ar} = 0,3$.

Após os ciclos reacionais, a técnica de fisissorção de nitrogênio (adsorção e dessorção) foi utilizada para caracterizar texturalmente os catalisadores. A área superficial específica foi determinada pela adsorção de N₂ ajustada pelo modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e volume e tamanho de poros foram estimados a partir da isoterma de dessorção, proposta por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (KIM *et al.*, 2009). As isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores encontram-se na Figura A.2, no Apêndice deste trabalho. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos pela fisissorção de N₂ para os catalisadores antes e após o uso.

Tabela 4.6. Propriedades texturais dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, frescos e usados, obtidas pela análise de fisissorção de N₂.

	NiCa fresco	NiCa usado	NiCaAl fresco	NiCaAl usado	NiCaAlCe fresco	NiCaAlCe usado
Área específica (m ² /g)	56,4	14,1	32,7	26,1	34,0	25,1
Volume poros (cm ³ /g)	0,118	0,047	0,129	0,080	0,089	0,080
Tamanho poros (nm)	4,7	8,7	10,6	8,1	5,9	8,0

Os resultados de área superficial específica demonstraram que a maior e a menor áreas dentre os catalisadores, antes do uso, foi a do NiCa e do NiCaAl, respectivamente. Porém,

após o uso essa situação se inverteu, na qual o NiCa apresentou uma perda de área de 75,1 % e, o catalisador NiCaAl perdeu apenas 20,1 % de sua área inicial. Além disso, após o uso, as áreas dos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe foram maiores que a do catalisador NiCa, sendo um indício de que este pode ser menos estável que aqueles. Para os volumes de poros dos catalisadores, após o uso, houve redução de 60,2; 38,0 e 10,1 %, nos valores de volumes de poros, para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, nessa ordem. A redução nos volumes de todas as amostras pode ser devido à sinterização de partículas ou mudanças estruturais ocorridas durante a carbonatação (BRODA *et al.*, 2012). Quanto ao tamanho médio dos poros, os materiais sintetizados neste trabalho podem ser classificados como mesoporosos, pois segundo Santos *et al.* (2016) mesoporos possuem diâmetros entre 2 e 50 nm.

Abanades e Alvarez (2003) estudaram o comportamento do CaO em múltiplos ciclos de carbonatação e regeneração. Os autores verificaram que a perda de porosidade associada a poros pequenos e o aumento da porosidade associada a poros maiores, faz com que o tamanho médio dos poros aumente. Além disso, durante as etapas de regeneração do sorvente, as partículas de CaO podem sofrer sinterização, que leva ao seu agrupamento e uma redução da microporosidade. Em contrapartida, ocorre um aumento da mesoporosidade devido à recristalização do CaCO₃, o que eleva o tamanho médio dos poros. Menendez *et al.* (2018) também observaram um aumento no diâmetro médio de poros do CaO após 20 ciclos de carbonatação/regeneração. Os pesquisadores afirmaram que a diminuição na área específica pode ser uma consequência da diminuição da microporosidade. Assim, no caso dos catalisadores NiCa e NiCaAlCe, as informações desses autores corroboram os dados deste trabalho.

Assim, observou-se que o catalisador que possui as melhores propriedades texturais é o NiCaAl, apresentando maior volume de poros (antes e após o uso), menor tamanho de poros (após o uso), além de ser o catalisador que mais preservou a área específica ao final dos ciclos reacionais. As melhores propriedades texturais do NiCaAl podem estar relacionadas com a presença da maienita, material inerte, capaz de melhorar a estabilidade cíclica e algumas propriedades do catalisador (MICHELI *et al.*, 2017; FELICE *et al.*, 2019). Notou-se também que adição de óxido de cério ao catalisador NiCaAl melhorou um pouco a área e o tamanho de poros iniciais e, após o uso, apenas o tamanho de poros do NiCaAlCe foi o menor dentre os catalisadores. Sendo assim, a adição de céria não beneficiou significativamente, como um todo, as propriedades texturais do NiCaAl. Contudo, o catalisador NiCa apresentou as piores propriedades texturais após o uso (menores área e volume e, maior tamanho de poros), conforme esperado.

Após os testes reacionais também foi realizada a gaseificação do carbono acumulado nos catalisadores usados. O termograma obtido está representado na Figura 4.23. As perdas mássicas foram de 5,5, 11 e 7,5 %, para os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, respectivamente. A quantidade de carbono depositada em mol de carbono por hora de reação, por grama de catalisador, foi obtida considerando-se um total de 16,8 horas de reação (101 minutos por ciclo). O catalisador que obteve menor depósito de carbono foi o NiCa, com um depósito de 3,3 mgC/gcat/h, seguido do catalisador NiCaAlCe com 4,5 mgC/gcat/h e, por último o catalisador NiCaAl com 6,5 mgC/gcat/h. A menor deposição de carbono no NiCaAlCe em relação ao NiCaAl, pode ser devido à presença da céria naquele catalisador. O óxido de cério pode ser eficaz na remoção de espécies de carbono superficial, pois possui oxigênio livre em sua superfície e pode gaseificar o carbono (DAN *et al.*, 2012).

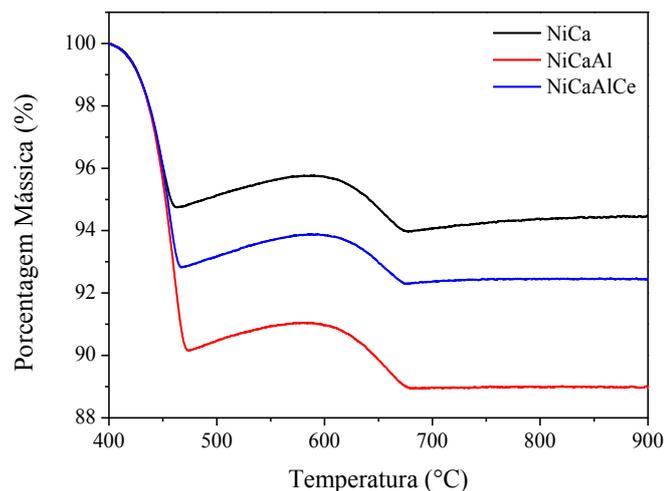


Figura 4.23. Variação do percentual mássico dos catalisadores usados NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe durante a gaseificação do carbono pela ATG, em atmosfera de 50 mL/min de He.

Araiza *et al.* (2018) avaliaram a deposição de carbono, em um catalisador Ni-CeO₂, após a reação de reforma a vapor do etanol. A menor deposição obtida pelos autores foi de 50 mgC/gcat/h, valor muito superior ao encontrado para os catalisadores deste trabalho. Olivas *et al.* (2014) realizaram a gaseificação do carbono, sendo a perda mássica considerada a partir de 400 °C, assim como no termograma da Figura 4.23. Os autores obtiveram uma perda mássica de 14,3 % referente ao carbono depositado na superfície do catalisador Ni-Al₂O₃, na reação de reforma a vapor convencional do etanol. Para os catalisadores deste trabalho foram obtidas perdas mássicas menores que a reportada pelos autores, mesmo após 10 ciclos de reação de reforma a vapor com captura de CO₂. Sendo assim, pode-se dizer que a

reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, em múltiplos ciclos de reação-regeneração, pode gerar menor deposição de carbono em relação à reforma convencional.

Além da gaseificação do carbono foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os catalisadores, antes e após o uso. Os resultados dessa análise estão apresentados na Figura 4.24. Observou-se que os catalisadores frescos têm como suporte, principal, o CaO com partículas de NiO distribuídas pela superfície. Também foi observada a formação de carbono filamentosos na superfície das amostras, depositado ao longo dos 10 ciclos de reação/regeneração, sendo essa informação confirmada pela análise de ATG para a gaseificação de carbono. Foi constatado que o catalisador NiCa apresentou partículas maiores de CaO, conforme observado pela análise de DRX e que essas partículas aumentaram ainda mais após os ciclos reacionais (comportamento observado por MEV). Aparentemente os catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe apresentaram estruturas semelhantes comparando-se as amostras frescas e usadas. Esse é um comportamento esperado, pois os inertes agiram como barreira física e minimizaram a sinterização das partículas de CaO durante os ciclos.

De maneira geral, pode-se dizer que o catalisador mais promissor para a reação de reforma a vapor do etanol com captura de CO₂ é o NiCaAl. Esse catalisador apresentou diversas vantagens como: maior interação da fase ativa com o suporte, menores tamanhos médios de cristalito de CaO e Ni⁰ observados por DRX; não oxidação da fase ativa no teste preliminar com o metano, na análise de XANES; maiores frações molares de H₂, tanto no *prebreakthrough* quanto no *postbreakthrough*, nos testes reacionais com a reforma a vapor do etanol (melhor desempenho catalítico); maior capacidade de captura de CO₂, observada nos 18 ciclos de carbonatação-regeneração (maior estabilidade em processos cíclicos); melhores propriedades texturais ao final dos ciclos reacionais, verificadas na fisissorção de N₂ e preservação da estrutura após os ciclos reacionais observada por MEV.

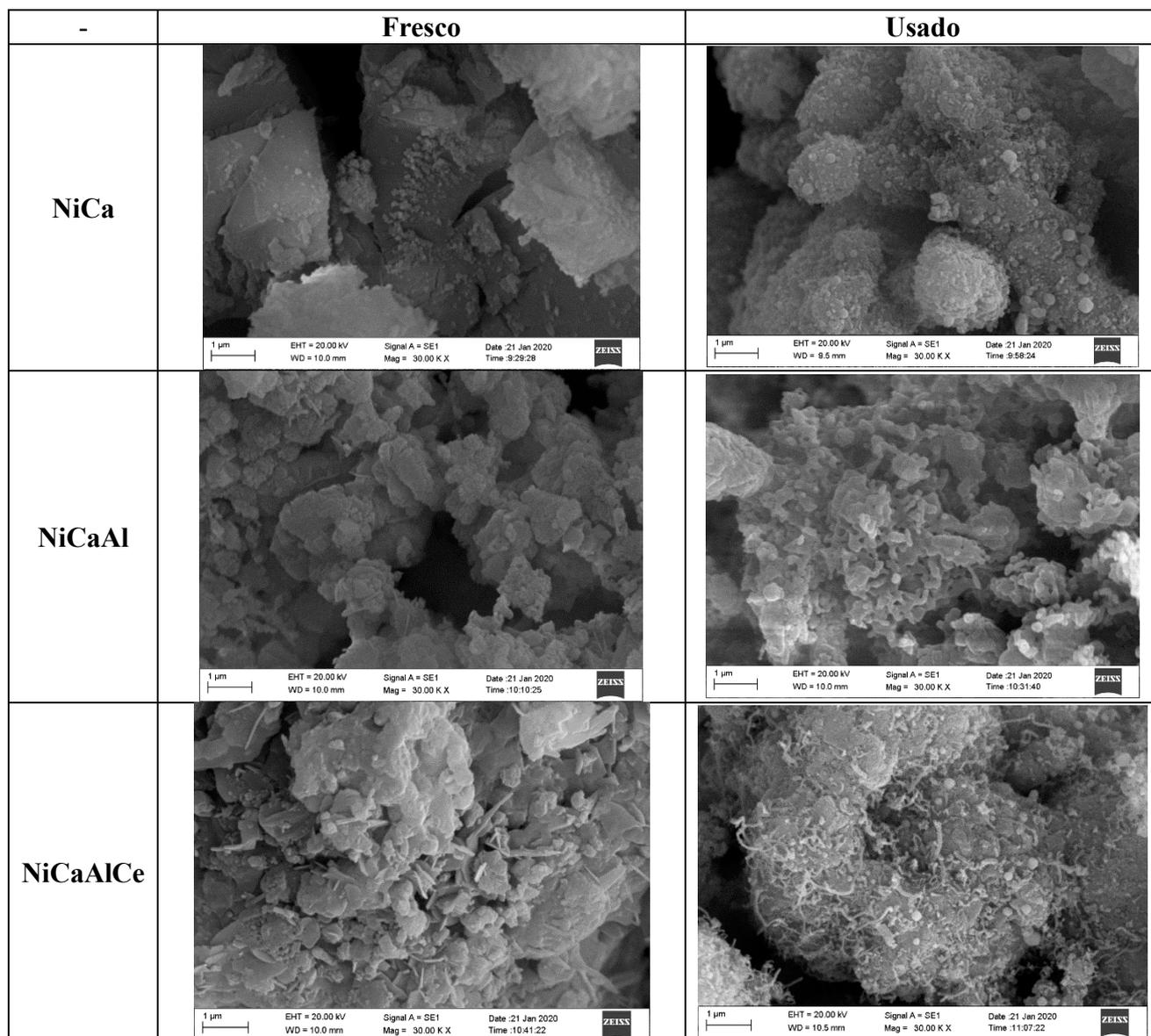


Figura 4.24. Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores frescos e usados.

Aumento de 30000 vezes.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusão

O presente estudo permitiu a síntese, a caracterização e a avaliação do desempenho dos catalisadores bifuncionais NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, durante a reforma a vapor do etanol com captura de CO₂. A partir da técnica de DRX identificaram-se as fases presentes nos catalisadores e foram calculados os diâmetros de cristalito do Ni⁰ e do CaO. Os diâmetros médios de CaO variaram entre 90 e 190 nm e os diâmetros do Ni⁰ ficaram entre 36 e 58 nm, para as amostras estudadas, após o processo de redução. Além disso, a adição de maienita ao catalisador NiCa possibilitou a redução dos diâmetros do CaO e do Ni⁰. Os catalisadores contendo inerte apresentaram maior estabilidade da fase ativa e, isso pode ser devido à maior interação metal-suporte. Na análise de carbonatação e regeneração, monitoradas por ATG, a adição dos inertes aumentou a estabilidade cíclica do CaO durante a carbonatação. Os catalisadores bifuncionais que continham inerte apresentaram perda de capacidade de captura de CO₂ de aproximadamente 30 %, já o catalisador sem inerte apresentou uma perda de 64 % ao final dos 18 ciclos de carbonatação e calcinação. Possivelmente, os inertes agiram como barreira física e evitaram a sinterização das partículas de CaO. Também foi verificada uma relação inversa entre o tamanho de partículas de CaO e a capacidade de captura de CO₂, nos testes de carbonatação e regeneração, para todas as amostras. Os catalisadores que dopados com inerte apresentaram as maiores capacidades de captura de CO₂, com valores superiores a 0,56 gCO₂/gCaO e 0,40 gCO₂/gCaO nos 1° e 18° ciclos, respectivamente.

Nos testes reacionais foram obtidas conversões de etanol próximas a 100 %, em todos os 10 ciclos, para todas as amostras. Os catalisadores NiCa e NiCaAlCe apresentaram os menores tempo de *prebreakthrough*, no 1° ciclo, com duração 55 min e, o catalisador NiCaAl permaneceu 62 min, no *prebreakthrough*, durante o 1° ciclo. No entanto, apenas NiCaAl e NiCaAlCe mantiveram as durações do período de *prebreakthrough* no 10° ciclo e, NiCa perdeu capacidade de captura de CO₂ ao longo dos ciclos tendo reduzido o tempo de *prebreakthrough* em 20 min. O catalisador NiCaAl apresentou as melhores propriedades texturais, após o uso nos testes reacionais, com valores de área superficial específica, volume e tamanho de poros iguais a 26,1 m²/g, 0,080 cm³/g e 8,1 nm, respectivamente. Sendo assim, as maiores capacidade e estabilidade na captura de CO₂ apresentadas pelo catalisador NiCaAl podem ser devido às suas melhores propriedades texturais, preservadas durante os ciclos

reacionais. Tanto no *prebreakthrough* quanto no *postbreakthrough*, o NiCaAl obteve as maiores frações molares médias de H₂, com valores de 92 e 76 %, respectivamente. A estabilidade dos catalisadores NiCaAl e NiCaAlCe, durante os testes reacionais, foi atribuída aos inertes, principalmente à fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃. A adição de CeO₂ não beneficiou significativamente as propriedades do NiCaAl e, também não foi observado melhor desempenho catalítico do NiCaAlCe quando comparado ao NiCaAl. Assim, as análises de caracterização e os testes catalíticos demonstraram que o catalisador NiCaAl foi o mais promissor, dentre os estudados, para a vapor do etanol com captura de CO₂.

5.2. Sugestões de trabalhos futuros

- Testar apenas a influência da adição de CeO₂ ao CaO, em um catalisador do tipo Ni/CaO/CeO₂;
- Síntese de catalisadores bifuncionais com diâmetros de cristalitos Ni⁰ e CaO menores tanto quanto possível, para melhorar a atividade catalítica durante os ciclos de reação/regeneração e a cinética de captura de CO₂, respectivamente.
- Dopar outros inertes nos catalisadores à base de níquel-cálcio, como por exemplo, MgO, La₂O₃, Y₂O₃ e outros aluminatos de cálcio (Ca₉Al₆O₁₈, Ca₅Al₆O₁₄, etc.) que estabilizem o CaO durante os testes reacionais;
- Estudar a reforma a vapor com captura de CO₂ de outros combustíveis, tais como, metanol, glicerol, biodiesel, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J.; ALVAREZ, D. Conversion Limits in the Reaction of CO₂ With Lime. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 308-315, 2003. <https://doi.org/10.1021/ef020152a>

ABDALLA, A.M.; HOSSAIN, S.; NISFINDY, O.B.; AZAD, A.T.; DAWOOD, M.; AZAD, A.K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 602-627, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O.; A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v. 305, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008>

ALBERTON, A.L.; SOUZA, M.V.M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 123, p. 257-264, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.062>

ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A.A. Improving the stability of synthetic CaO-based CO₂ sorbents by structural promoters. **Applied energy**, v.156, p. 331-343, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.026>

ARAIZA, D.G.; CORTÉS, A.G.; DÍAZ, G. Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.016>

ASHOK, J.; KAWI, S. Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO-Al₂O₃ catalytic systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 13938-13949, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.029>

BATINI, C.; BURRA, K.G.; GUPTA, A.K. Sorption Enhanced Steam Reforming of Methane using CaO Sorbent and Ni-based Catalyst. **55th AIAA Aerospace Sciences Meeting**, 2017. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1610>

BELSKY, A.; HELLENBRANDT, M.; KAREN, V.L.; LUKSCH, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. **Acta Crystallographica Section B**, v. B58, p. 364-369, 2002. <https://doi.org/10.1107/S0108768102006948>

BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A.M.; BAUDOUIN, D.; IMTIAZ, Q.; COPERET, C.; MÜLLER, C.R. Sorbent-Enhanced Methane Reforming over a Ni-Ca-Based, Bifunctional Catalyst Sorbent. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1635-1646, 2012. <https://doi.org/10.1021/cs300247g>

CESÁRIO, M.R.; BARROS, B.S.; COURSON, C.; MELO, D.M.A.; KIENNEMANN, A. Catalytic performances of Ni–CaO–mayerite in CO₂ sorption enhanced steam methane reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 247–253, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.028>

CHENG, F.; DUPONT, V.; TWIGG, M.V.; Temperature-programmed reduction of nickel steam reforming catalyst with glucose. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 1-8; 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.013>

CORTE, I.A.; ISRAEL, E.F.; PFEIFFER, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 6520-6525, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp710475g>

DAN, M.; MIHET, M.; BIRIS, A.R.; MARGINEAN, P.; ALMASAN, V.; BORODI, G.; WATANABE, F.; BIRIS, A.; LAZAR, M.D. Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: comparison between metal additives and support modification. **Reac Kinet Mech Cat.**, v. 105, p. 173–193, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0406-0>

DANG, C.; WU, S.; CAO, Y.; WANG, H.; PENG, F.; YU, H. Co-production of high quality hydrogen and synthesis gas via sorption enhanced steam reforming of glycerol coupled with methane reforming of carbonates. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 47-53, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.203>

DANG, C.; YU, H.; WANG, H. PENG, F.; YANG, Y. A bi-functional Co–CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ catalyst for sorption-enhanced steam reforming of glycerol to high-purity hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 329–338, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.073>

DAS, S.; SARKAR, P.K.; MAHAPATRA, S. Thermodynamic optimization of coal-biomass co-gasification process by using non-stoichiometric equilibrium modeling. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 23089-23098, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.039>

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. <http://bibliodigital.unijui.edu.br:8080/xmlui/handle/123456789/1447>

DEHKORDI, T. K.; HORMOZI, F.; Jahangiri, M. Using conical reactor to improve efficiency of ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 17084-17092, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.040>

DEWOOLKAR, K.D.; VAIDYA, P. D. Improved Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming over Hydrotalcite- and Calcium-Based Hybrid Materials. **Energy & Fuels**, v. 29, p. 3870-3878, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00584>

DUTTA, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as a energy resource. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1148–1156, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.037>

ESTELLÉ, J.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; SERRA, M.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E. Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors. **Solid State Ionics**, v. 156, p. 233-243, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00612-4)

ERANS, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E.J. Calcium looping sorbents for CO₂ capture. **Applied Energy**, v. 180, p. 722-742, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>

FARIA, E.C., RABELO-NETO, R.C., COLMAN, R.C., FERREIRA, R.A.R., HORI, C.E., NORONHA, F.B. Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/CexZr1-xO2/Al₂O₃. **Catalysts Letters**, v. 146, n. 11, p. 2229–2241, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>

FELICE, L.; KAZI, S.S.; SORBYA, M.H.; MARTINEZB, I.; GRASAB, G.; MAURYC, D.; MEYER, J. Combined sorbent and catalyst material for sorption enhanced reforming of methane under cyclic regeneration in presence of H₂O and CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 183, p. 35-47, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.012>

FENG, J.; GUO, H.; WANG, S.; ZHAO, Y.; MA, X. Fabrication of multi-shelled hollow Mg-modified CaCO₃ microspheres and their improved CO₂ adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 401-411, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.094>

FIUZA, R.P.; SILVA, M.A.; BOAVENTURA, J.S.; Development of Fe-Ni/YSZ-GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11216-11228, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.026>

FURTADO, A.C. **Estudo do Catalisador (10%Ni-1%Cu) suportado na oxidação parcial indireta do Etanol**. 2004. 101 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15214>

GIULIANO, A.D.; GALLUCCI, K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 130, p. 240-252, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.021>

GIULIANO, A.D.; GIRR, J.; MASSACESI, K.; COURSON, C. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni-CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13661–13680, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.198>

GORDON, S.; MCBRIDE, B.J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical and Equilibrium Compositions and Applications. NASA reference publication 1311, 1994. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19950013764>

GUO, H.; FENG, J.; ZHAO, Y.; WANG, S.; MA, X. Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr-Ce)-additive CaO-based sorbent in CO₂ adsorption. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 19, p. 165-176, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.03.015>

HE, L.; BERNTSEN, H.; CHEN, D. Approaching Sustainable H₂ Production: Sorption Enhanced Steam Reforming of Ethanol. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp906146y>

HSU, M.J.; LEE, K.H.; CHYOU, Y.P. CO₂ capture at high temperature using calcium-based sorbents. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. 37, p. 152-165, 2014. <https://doi.org/10.1080/02533839.2012.757045>

HU, Y.; LIU, W.; CHEN, H.; ZHOU, Z.; WANG, W.; SUN, J.; YANG, X.; LI, X.; XU, M. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture. **Fuel**, v. 181, p. 199–206, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.138>

INTISO, A.; TRIGUERO, J.M.; CUCCINIELLO, R.; ROSSI, F.; PALOMARES, A. E. Influence of the synthesis method on the catalytic activity of mayenite for the oxidation of gas-phase trichloroethylene. **Scientific Reports**, v. 9, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36708-2>

IRABIEN, A.; VIGURI, J. R.; ORTIZ, I. Thermal dehydration of calcium hydroxide. 1. Kinetic model and parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, 1990. <https://doi.org/10.1021/ie00104a004>

KIM, E.Y.; KIM, D.S.; AHN, B.T. Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and E. coli. **Bull. Korean Chem. Soc**, v. 30, 2009. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.1.193>

LI, C.; HIRABAYASHI, D.; SUZUKI, K. A crucial role of O^{2-} and O_2^{2-} on mayenite structure for biomass tar steam reforming over $Ni/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 351–360, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.004>

LI, D.; ZENG, L.; LI, X.; WANG, X.; MA, H.; ASSABUMRUNGRAT, S.; GONG, J. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 532-541, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.020>

MA, H.; ZENG, L.; TIAN, H.; LI, D.; WANG, X.; LI, X.; GONG, J. Efficient hydrogen production from ethanol steam reforming over La-modified ordered mesoporous Ni-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 321–331, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.019>

MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores $Cu/Ni/\gamma-Al_2O_3$. **Quim. Nova**, v. 30, p. 339-345, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200019>

MASTELARO, V. R. A espectroscopia de sorção de Raios-X aplicada ao estudo da estrutura atômica da matéria inorgânica. **Tese de Doutorado**. Instituto Federal de São Carlos, São Carlos, 2004. <https://doi.org/10.11606/T.76.2011.tde-17082011-132754>

MENENDEZ, R.B.; GRASCHINSKY, C.; AMADEO, N.E. Sorption-Enhanced Ethanol Steam Reforming Process in a Fixed-Bed Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, p. 11547-11553, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01657>

MICHELI, F.; SCIARRA, M.; COURSON, C.; GALLUCCI, K. Catalytic steam methane reforming enhanced by CO_2 capture on CaO based bi-functional compounds. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, p. 1014-1025, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.001>

MONTERO, C.; OCHOA, A.; CASTAÑO, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Monitoring Ni^0 and coke evolution during the deactivation of a $Ni/La_2O_3-\alpha-Al_2O_3$ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 181–192, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.005>

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>

NIMMAS, T.; JAMRUNROJ, P.; WONGSAKULPHASATCH, S.; KIATKITTIPONG, W.; LAOSIRIPOJANA, N.; GONG, J.; ASSABUMRUNGRAT, S.

Influence of CaO precursor on CO₂ capture performance and sorption-enhanced steam ethanol reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-14, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.095>

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 199, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>

OLIVAS, D.Y.A.; GUERRERO, M.R.B.; BRETADO, M.A.E.; PAULA, M.M.S.; GUTIÉRREZ, J.S.; VELDERRAIN, G.V.; ORTIZ, A.L.; MARTINEZ, V.C. Enhanced ethanol steam reforming by CO₂ absorption using CaO, CaO*MgO or Na₂ZrO₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-13, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.156>

ORTIZ, A.L.; BRETADO, M.A.E; GUTIERREZ, J.S.; ZARAGOZA, M.M.; CASTRO, R.H.L.; MARTINEZ, V.C. Na₂ZrO₃ stability under reforming/regeneration cycles during the steam reforming of ethanol with CO₂ absorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 17192-17199, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.020>

PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; WONGSAKULPHASATCH, S. Activity and stability performance of multifunctional catalyst (Ni/CaO and Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaO) for bio-hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 18, p. 7318–7331, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.125>

PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; WONGSAKULPHASATCH, S.; KIATKITTIPONG, W.; BUMROONGSAKULSAWAT, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. H₂ production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and La-modified CaO sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1415–1425, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.051>

POLYCHRONOPOULOU, K.; KALAMARAS, C.M.; EFSTATHIOU, A.M. Ceria-Based Materials for Hydrogen Production Via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions. **Recent Patents on Materials Science**, v. 4, 2011. <https://doi.org/10.2174/1874465611104020122>

RADFARNIA, H. R.; ILIUTA, M. C. Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming process using CaO-Zr/Ni bifunctional sorbent–catalyst. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 86, p. 96–103, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.014>

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537–541, 2005. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>

SAEIDI, S.; FAZLOLLAHI, S.; NAJARI, S.; IRANSHAHI, D.; KLEMES, J.J.; BAXTER, L.L. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 1-25, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.003>

SANG, S.; ZHAO, Z.J.; TIAN, H.; SUN, Z.; LI, H.; ASSABUMRUNGRA, S.; MUHAMMAD, T.; ZENG, L.; GONG, J. Promotional Role of MgO on Sorption-enhanced Steam Reforming of Ethanol over Ni/CaO Catalysts. **Reaction Engineering, Kinetics And Catalysis**, v. 66, 2019. <https://doi.org/10.1002/aic.16877>

SANTOS, A.V.; VIANA, M.M.; MEDEIROS, F.H.A.M.; MOHALLEM, N.D.S. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química e Sociedade**, v. 38, p. 4-11, 2016. <https://doi.org/10.5935/0104-8899.20160002>

SANTOS, E.T.; ALFONSÍN, C.; CHAMBEL, A.J.S.; FERNANDES, A.; DIAS, A.P.S.; PINHEIRO, C.I.C.; RIBEIRO, M.F. Investigation of a stable synthetic sol–gel CaO sorbent for CO₂ capture. **Fuel**, v. 94, p. 624-628, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.011>

SAVUTO, E.; CARLO, A.D.; GALLUCCI, K.; NATALI, S.; BOCCI, E. Characterization and performance analysis of na innovative Ni/Mayenite catalyst for the steam reforming of raw syngas. **Fuel**, v. 194, p. 348-356, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.022>

SAVUTO, E.; NAVARRO, R.M.; MOTA, N.; CARLO, A.D.; BOCCI, E.; CARLINI, M.; FIERRO, J.L.G. Steam reforming of tar model compounds over Ni/Mayenite catalysts: effect of Ce addition. **Fuel**, v. 224, p. 676-686, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.081>

SHARMA, Y.C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S.N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. **Ren. and Sust. Ener. Reviews**, v. 74, p. 89-103, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.049>

SCHERRER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**, p. 98-100, 1918.

SILVA, A.L.; MÜLLER, I.L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol):

Thermodynamic modelling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 2057-2075, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.051>

SNYDER, C.A. What is CEA? NASA, 2018. Disponível em: <<https://www.grc.nasa.gov/www/CEAWeb/ceaWhat.htm>>. Acesso em: 02 de set. de 2020.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>

UDE, S.N.; RAWN, C.J.; PEASCOE, R.A.; KIRKHAM, M.J.; JONES, G.L.; PAYZANT, E.A. High temperature X-ray studies of mayenite synthesized using the citrate sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 1117-1123, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.112>

VAIDYA, P.D.; WU, Y.J.; RODRIGUES, A.E. Kinetics of ethanol steam reforming for hydrogen production. **Science and Engineering**, p. 341-354, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00013-4>

VARGAS, P.O.; GONZÁLEZ, N.A.F.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G.; CAMPOS, C.H.; REYES, P. Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters (La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 259, p. 27-38, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.04.037>

VARGAS, R.A.; CHIBA, R.; FRANCO, E.G.; SEO, E.S.M. Hidrogênio: O Vetor Energético do Futuro. São Paulo: Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2006. <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15435.pdf>

VENEGAS, M.J.; ISRAEL, E.F.; ESCAMILLA, R.; PFEIFFER, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 2407-2412, 2007. <https://doi.org/10.1021/ie061259e>

WANG, N.; FENG, Y.; CHEN, Y.; GUO, X. Lithium-based sorbent from rice husk materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol. **Fuel**, v. 245, p. 263-273, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.048>

WANG, W.; WANG, Y. Q. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. **International Journal of Energy Research**, v. 32, p. 1432-1443, 2008. <https://doi.org/10.1002/er.1459>

WU, G.; ZHANG, C.; LI, S.; HUANG, Z.; YAN, S.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Sorption enhanced steam reforming of ethanol on Ni-CaO-Al₂O₃ multifunctional catalysts

derived from hydrotalcite-like compounds. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8942–8949, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ee21995f>

XIE, H.; ZHANG, W.; ZHAO, X.; CHEN, H.; YU, Q.; QUIN, Q. Sorption-enhanced reforming of tar: Influence of the preparation method of CO₂ absorbent. **Kor. J. C. Eng.**, v. 35, p. 2191-2197, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0136-3>

XU, Y.; LUO, C.; ZHENG, Y.; DING, H.; WANG, Q.; SHEN, Q.; LI, X.; ZHANG, L. Characteristics and performance of CaO-based high temperature CO₂ sorbents derived from a sol–gel process with different supports. **RSC Advances**, v. 6, p. 79285–79296, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA15785H>

YANCHESHMEH, M.S.; RADFARNIA, H.R.; ILIUTA, M.C. Sustainable Production of High-Purity Hydrogen by Sorption Enhanced Steam Reforming of Glycerol over CeO₂ Promoted Ca₉Al₆O₁₈–CaO/NiO Bifunctional Material. **ACS Sust. Chem. Eng.**, v. 5, p. 9774–9786, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01627>

YOON, H.J.; LEE, K.B. Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based hightemperature CO₂ sorbents for enhanced cyclic sorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 850-857, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.148>

ZAMBONI, I.; COURSON, A; NIZNANSKY, D.; KIENNEMANN, A. Simultaneous catalytic H₂ production and CO₂ capture in steam reforming of toluene as tar model compound from biomass gasification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 63-72, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.046>

ZHAO, C.; ZHOU, Z.; CHENG, Z.; FANG, X. Sol-gel-derived, CaZrO₃-stabilized Ni/CaO–CaZrO₃ bifunctional catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 16-26, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.021>

APÊNDICE

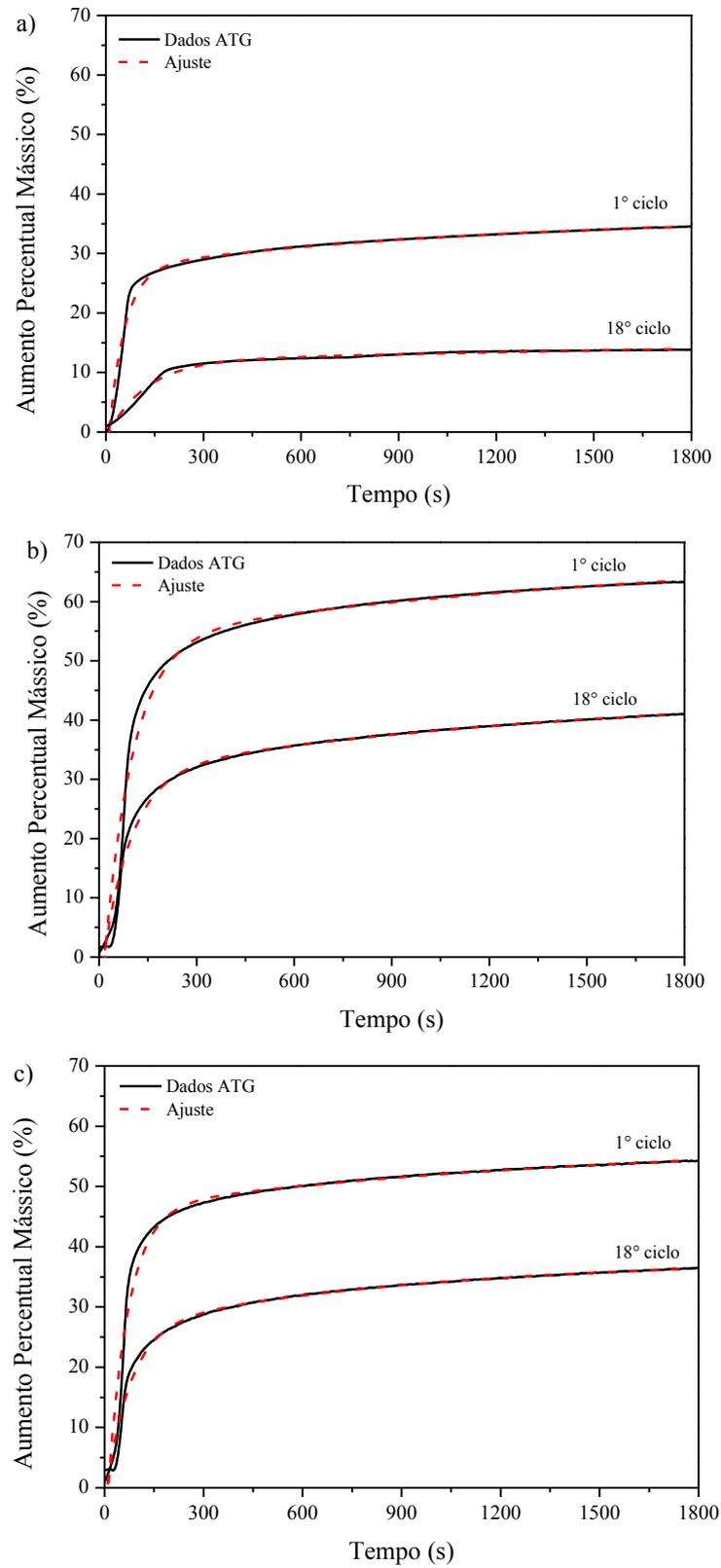


Figura A.1. Dados de ATG ajustados ao modelo exponencial dupla, nos 1° e 18° ciclos de carbonatação, dos catalisadores a) NiCa, b) NiCaAl e c) NiCaAlCe.

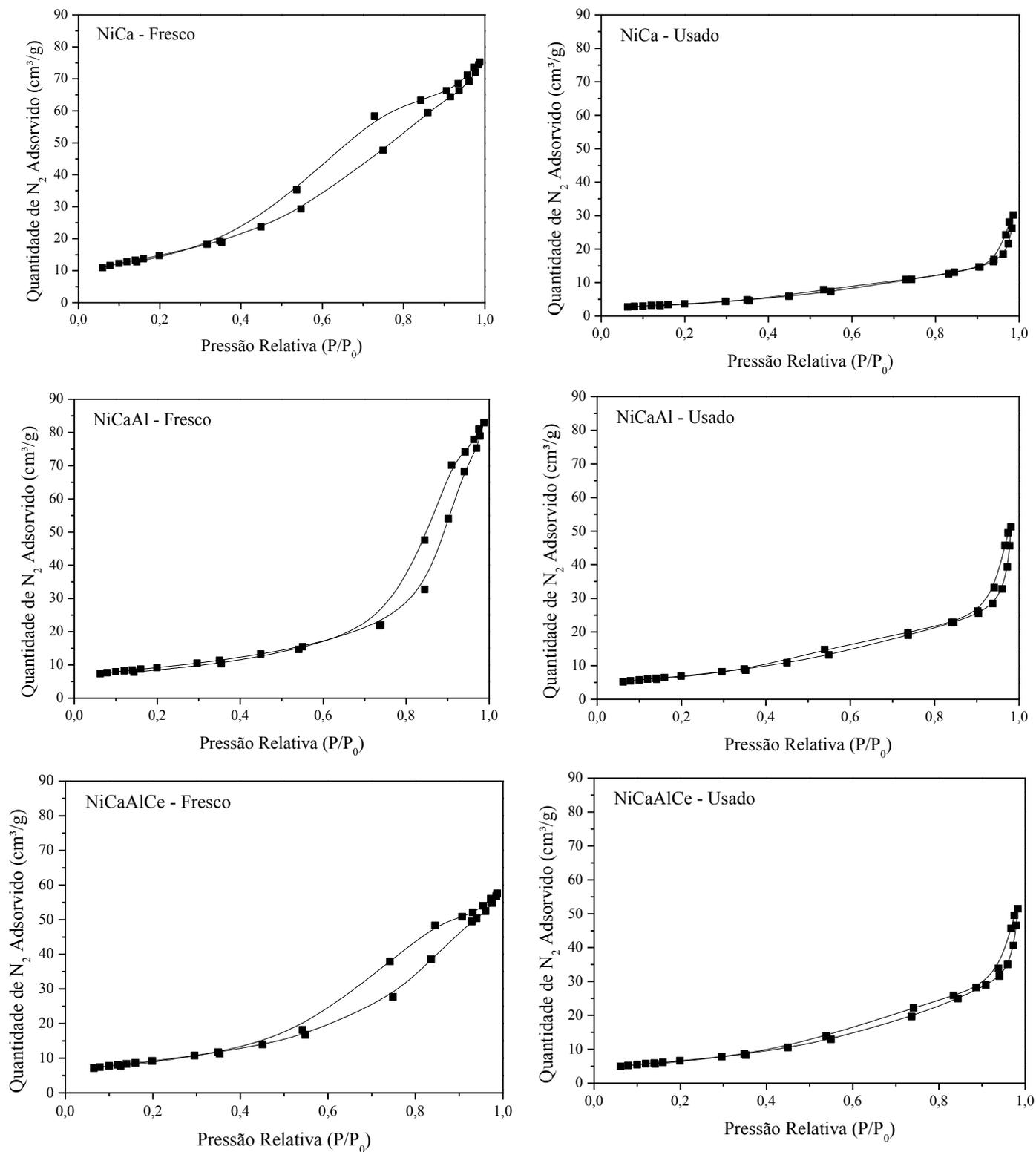


Figura A.2. Isothermas de adsorção e dessorção dos catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe, frescos e usados.