



**GRUPO II
PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS**

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UMA UNIDADE DE BANCADA DE REFORMA DE ETANOL

Nádia Regina Camargo Fernandes Machado¹ (*), Mario Cesar do Nascimento (+), Mauricio Pereira Cantão (♦), Roberta Carolina Pelissari Rizzo (*), Christian Gonçalves Alonso (*), Alencar Neves Bessani (*), Aline Denatei Cavenaghi (*), Fabiana Toome Wauke (*) e Natascia Maria de Freitas (*)

(*) DEQ/UEM, (+) COPEL/ENERGIAS ALTERNATIVAS, (♦) LACTEC

RESUMO

A reforma do etanol com vapor d'água sobre catalisadores a base de cobre e níobio foi estudada em unidade de bancada com leito catalítico de 7g em reator a 573K. Foram avaliadas a influência da velocidade espacial e da razão molar de reagentes sobre a produção de H₂ e de subprodutos como CO, etano e eteno na fase gasosa e de éter etílico, ácido acético e acetato de etila na fase líquida. A redução da acidez do suporte diminuiu a formação de subprodutos e aumentou a de hidrogênio. Níquel como segundo metal aumentou a produção de CO e CH₄.

PALAVRAS-CHAVE

Produção de hidrogênio; reforma de etanol; catalisadores cobre-potássio-níobio

1.0 - INTRODUÇÃO

A perspectiva de uma futura crise energética em virtude de uma acentuada escassez das reservas petrolíferas mundiais e o aumento da importância dos processos ambientalmente corretos, têm conduzido a ciência rumo ao desenvolvimento de novas tecnologias como a de geração de energia elétrica a partir do hidrogênio em células a combustível. Para tanto, tem-se estudado inúmeros processos catalíticos heterogêneos com vistas à geração de hidrogênio, sendo a reação de reforma do etanol um dos mais promissores por utilizar-se de uma matéria prima de baixo custo, de produção em larga escala no Brasil, e principalmente por tratar-se de uma fonte totalmente renovável e capaz de conduzir o processo a um balanço nulo de emissão de poluentes. Entretanto o desafio tecnológico de utilização do etanol como fonte de hidrogênio é muito grande.

O processo de reforma, ou seja, a produção de hidrogênio a partir da reação entre hidrocarbonetos ou álcoois com vapor d'água, é utilizado industrialmente tendo metano (principal constituinte do gás natural) ou metanol como matéria-prima. A reforma do etanol foi menos estudada, e até o momento, não são conhecidos relatos de aplicações industriais. No entanto, nos últimos anos a pesquisa vem aumentando tanto pela potencial aplicação em células a combustível como pela facilidade de utilização do etanol como matéria-prima.

Trabalhos recentes sobre reforma de etanol apresentados na literatura (1, 2, 3) usando catalisadores a base de metais nobres e reações ocorrendo em altas temperaturas (773-1073K) obtiveram bons resultados em seletividade ao hidrogênio. No entanto, ocorreram desativações muito rápidas dos catalisadores, e além disso, o sistema de reação utilizado é composto por reatores de vidro ou quartzo, o que dificulta o aumento de escala para o nível industrial.

Estudos realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (4, 5) utilizando sistema de microrreator catalítico de leito fixo, com temperatura de reação de 573K, catalisador 5%Cu/Nb₂O₅ e razão molar de reagentes, água/etanol de 3/1, indicaram a viabilidade técnica da reforma de etanol a partir de catalisadores a base de cobre. Nestes trabalhos, os produtos de reação encontrados foram hidrogênio e dióxido de carbono (produtos de reforma), apresentando como principal subproduto éter etílico. Embora a não detecção de monóxido de carbono (subproduto tradicional de reforma, prejudicial às células a

¹ DEQ/UEM, Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90, CEP-87020-900, Maringá, PR, email: nadia@deq.uem.br, tel. 44-32614747,

combustível tipo PEM), tenha indicado que o catalisador de cobre suportado em nióbia tem potencial para gerar hidrogênio com poucas impurezas, o que garante a sua utilização em células a combustível de baixa temperatura, evitando sistemas de purificação e, portanto, custos adicionais, a alta vazão de alimentação dos reagentes, cerca de $800 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ para a velocidade espacial, representou uma dificuldade na ampliação de escala, pois trabalhava-se com 100 mg de catalisador. Dessa forma, procedeu-se a um aumento gradual de escala, com redução da vazão de alimentação e conseqüente aumento do tempo de contato dos reagentes no reator.

Os estudos seguintes (6) foram realizados em reator integral com 16 g de catalisador $5\% \text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em leito empacotado com uma velocidade espacial de $5 \text{ dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, ou seja, 160 vezes menor. Isso, aliado a efeitos de transferência de massa interna à partícula que também teve seu tamanho aumentado pela necessidade de empacotamento de um leito com 10 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno, levou a uma alteração substancial na distribuição de produtos. Com o aumento do tempo de contato, a acidez do catalisador (gerada pela presença de pentóxido de nióbio não interagido com o cobre) provocou desidratação indesejada do etanol, formando etileno que por sua vez sofreu oligomerização, produzindo hidrocarbonetos com variado número de átomos de carbono. Na fase gasosa apareceram etileno, etano, propano, propeno, monóxido de carbono e metano, além do dióxido de carbono e hidrogênio. Na fase líquida, além dos reagentes não reagidos, etanol e água, foram encontrados: éter etílico, acetato de etila, ácido acético e baixos teores de hidrocarbonetos de maior massa molecular, variando de C5 a C23. Testes de atividade catalítica mostraram que as reações paralelas também levaram à formação de coque na superfície catalítica, desativando-o após 65 horas de operação, com a conversão sendo reduzida de cerca de 40% para cerca de 10%. Esses resultados revelaram a necessidade de alterações no catalisador para reduzir sua acidez e facilitar a quebra da ligação carbono-carbono da molécula de etanol.

Deste modo, o presente trabalho dedicou-se à avaliação do desempenho de catalisadores $5\% \text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com a incorporação de MgO ou K_2O (redutores da acidez do suporte) e com a incorporação de Ni (um facilitador da quebra da ligação C-C) na reação de reforma do etanol a 573K, variando-se a velocidade espacial e a razão molar dos reagentes de modo a otimizar o processo de produção de hidrogênio com conseqüente diminuição da formação de subprodutos indesejados. Visando a construção de um reformador autônomo para acoplamento em célula a combustível de pequeno porte.

2.0 - EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos Catalisadores

Foram preparados os seguintes catalisadores: $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CN); $\text{Cu-Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CNN) e $\text{Cu}/\text{MgO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CMN) por impregnação úmida simultânea, quando for o caso. O catalisador $\text{Cu}/\text{K}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi preparado de dois modos distintos, impregnação simultânea (SI) ou sucessiva (SU), gerando dois catalisadores diferentes: CKNSI e CKNSU. O suporte utilizado foi Nb_2O_5 fornecido pela CBMM. A carga metálica teórica utilizada no preparo dos catalisadores foi de 5% em massa de Cu e 2% em massa de Ni, K, e Mg quando utilizados como aditivos. Foram utilizados sais de nitrato dos metais Cu, K, Ni, e Mg na preparação de soluções metálicas utilizadas no processo de impregnação. Após secagem em evaporador rotatório os precursores foram aglomerados, calcinados a 773K por 5h e peneirados.

2.2 Caracterização dos Catalisadores

Para um melhor conhecimento da textura e das interações relativas entre os diferentes componentes dos catalisadores, além da determinação da temperatura máxima de redução dos catalisadores na etapa de ativação, os mesmos foram caracterizados por análise textural através de isoterma de adsorção de N_2 a 77K em equipamento Quanta Chrome Nova e por Redução à Temperatura Programada (RTP) em equipamento construído no DEQ/UEM.

2.3 Teste Catalítico

A unidade de reação é composta por um reator tubular em aço inox (15 cm X 1,5 cm d. i.) com saída acoplada a um condensador conectado em linha a um cromatógrafo gasoso TRACE GC ThermoFinnigam equipado com coluna Porapak N e peneira molecular 13X para análise do produto gasoso. O produto líquido foi analisado em um cromatógrafo gasoso Varian-3300 equipado com coluna Carbowax. A Figura 1 apresenta uma foto da unidade de reação. No início de cada teste catalítico foi realizada a ativação "in situ" do catalisador, o que consistiu em aumento gradativo da temperatura, com um fluxo de $326 \text{ cm}^3/\text{min}$ de mistura $\text{N}_2\text{-H}_2$ (40% de H_2), até a temperatura máxima de redução (773K, determinado no teste de redução à temperatura programada) permanecendo por 4 horas para garantir a redução do metal impregnado.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura constante de 573K. Foram variadas a razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (3:1, 5:1, 10:1) e a velocidade espacial horária mássica (WHSV: 7,80; 12,60, 19,90 $\text{dm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$).



FIGURA 1: Unidade de reação de reforma a vapor de etanol

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Textural

A tabela 1 mostra um resumo da análise textural realizada nos catalisadores preparados. Todos os catalisadores são mesoporosos. A introdução de óxido dopante da acidez aumenta a porosidade do catalisador. O catalisador CKNSI tem uma área quatro vezes maior que o catalisador CN, fator certamente favorável ao aumento da atividade do catalisador. A introdução de um segundo metal, níquel, também provocou um aumento da porosidade em cerca de cinco vezes.

TABELA 1: Análise Textural dos Catalisadores.

Catalisador	CN	CKNSI	CKNSU	CMN	CNN
Área Superficial Específica (m ² /g)	9	38	43	11	50
Área Superficial Externa (m ² /g)	5	15	22,0	6	32
Área Superficial de Microporos (m ² /g)	4	23	21	5	18
Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,0108	0,0369	0,0475	0,0122	0,0654
Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,0020	0,0110	0,0100	0,0022	0,0085
Diâmetro médio de Poros (Å)	45,8	38,8	44,38	44,6	52,26

*Método t

3.2 Redução à Temperatura Programada

A figura 2 mostra os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores preparados.

Nota-se que a introdução do dopante, K₂O ou MgO, aumentou a temperatura de início da redução do cobre, sem no entanto provocar a redução do dopante (apenas um máximo de redução), evidenciando a interação do óxido com o catalisador. O catalisador bimetálico, CNN, apresenta dois picos de redução, mostrando que ambos os metais, Cu e Ni, são reduzidos. Apesar de cada catalisador possuir uma temperatura de máximo de redução característica foi escolhida 773K como temperatura do patamar de redução para todos os catalisadores, de modo a uniformizar o procedimento. O segundo máximo de redução, em todos os catalisadores, corresponde à redução do pentóxido de nióbio, nota-se que houve alteração significativa apenas nos catalisadores com K₂O, CKNSI e CKNSU, mostrando que houve interação entre o óxido de potássio e o pentóxido de nióbio. Esse resultado corrobora com o bom desempenho do potássio como dopante da acidez do pentóxido de nióbio.

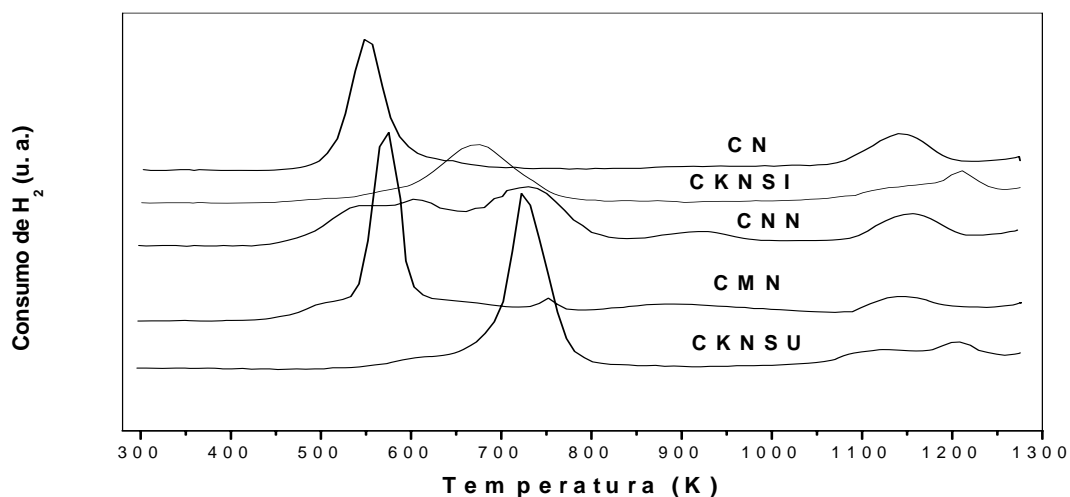
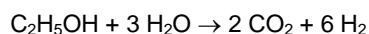


FIGURA 2: Perfis de redução à temperatura programada.

3.3 Testes Catalíticos

Com a meta de produção máxima de hidrogênio por etanol consumido, a reação desejada entre todas as possíveis termodinamicamente é a seguinte:



A Tabela 2 mostra os resultados de conversão dos testes catalíticos realizados nas diferentes condições de operação utilizadas. Podemos notar que a introdução de um agente redutor da acidez do pentóxido de nióbio como K_2O ou MgO , aumentou a conversão do etanol na maioria dos experimentos, sendo que o catalisador dopado com K_2O gera um catalisador mais ativo. A utilização do procedimento de impregnação simultânea ao invés da impregnação sucessiva mostrou ser mais efetiva. Para uma mesma velocidade espacial razões molares mais altas dão maior conversão, esse resultado evidencia que um grande tempo de contato acaba dificultando a reação, o que está de acordo com estudos anteriores realizados em microrreator (4,5). Para a mais alta velocidade espacial houve uma ligeira redução na conversão para alguns catalisadores na razão 10:1.

A análise cromatográfica tanto dos produtos líquidos como gasosos mostrou que a introdução de K_2O no catalisador reduziu os subprodutos, eliminando a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular na fase líquida, encontrados quando o catalisador é somente $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Foi encontrado ácido acético e acetato de etila na fase líquida, no entanto, foi registrado o aparecimento de metano e CO na fase gasosa, que não ocorria com esse catalisador. A incorporação de níquel, gerando um catalisador bimetálico, não aumentou a conversão quando comparado com o catalisador CN e aumentou a produção de CO e CH_4 , o que comprova que a introdução de um dopante para a acidez do pentóxido de nióbio é fator fundamental para uma alta atividade com boa produção de hidrogênio, enquanto que, a introdução de um segundo metal (Ni) mostrou que a quebra da ligação C-C não é a etapa decisiva da reação superficial.

TABELA 2 – Conversão total de Etanol.

WHSV ($\text{dm}^3/(\text{h} \cdot \text{gcat.})$)		7,80			12,60			19,90			
		$^1\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$	3:1	5:1	10:1	3:1	5:1	10:1	3:1	5:1	10:1
Catalisador	$\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CN)	$^2\text{X}\%$	28,5	53,5	53,2	33,5	40,1	42,4	33,4	40,1	42,1
	$\text{Cu}/\text{K}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CKNSU)	$^2\text{X}\%$	49,2	49,3	32,9	26,6	58,3	44,5	17,8	27,2	55,0
	$\text{Cu-Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CNN)	$^2\text{X}\%$	48,7	13,3	36,5	22,7	20,1	46,9	---	---	22,0
	$\text{Cu}/\text{MgO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CMN)	$^2\text{X}\%$	71,2	56,7	62,9	61,4	51,6	59,9	58,9	40,2	---
	$\text{Cu}/\text{K}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (CKNSI)	$^2\text{X}\%$	81,1	92,9	83,3	72,1	92,9	90,7	74,1	80,1	85,0

¹Razão molar; ²Conversão total, $\text{X}\% = [(F_{\text{Etanol}})_o - F_{\text{Etanol}}]/(F_{\text{Etanol}})_o \cdot 100$, o subscrito "o" significa vazão de entrada.

As Figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam comparações dos catalisadores quanto à sua capacidade de produzir hidrogênio. A Figura 3 mostra a produção absoluta de hidrogênio para o catalisador mais ativo, CKNSI. Podemos notar que a produção de H_2 aumenta com o aumento da velocidade espacial e diminui com a razão molar água-etanol. Na velocidade espacial intermediária, 12,6, os valores são próximos, mas para a maior velocidade espacial, a menor razão molar leva a uma produção de hidrogênio 10 vezes maior que as demais razões utilizadas. O maior valor observado na figura 3 ($3 \text{ cm}^3/\text{s}$) equivale a uma produção de $0,2 \text{ cm}^3/\text{s.gcat}$. Se a produção fosse a mesma para 1 kg de catalisador, essa produção equivaleria ao consumo de uma célula de 1 kW de potência. Esse resultado, aliado com a alta conversão desse catalisador e menor produção de subprodutos torna esse catalisador promissor para a reação de reforma do etanol.

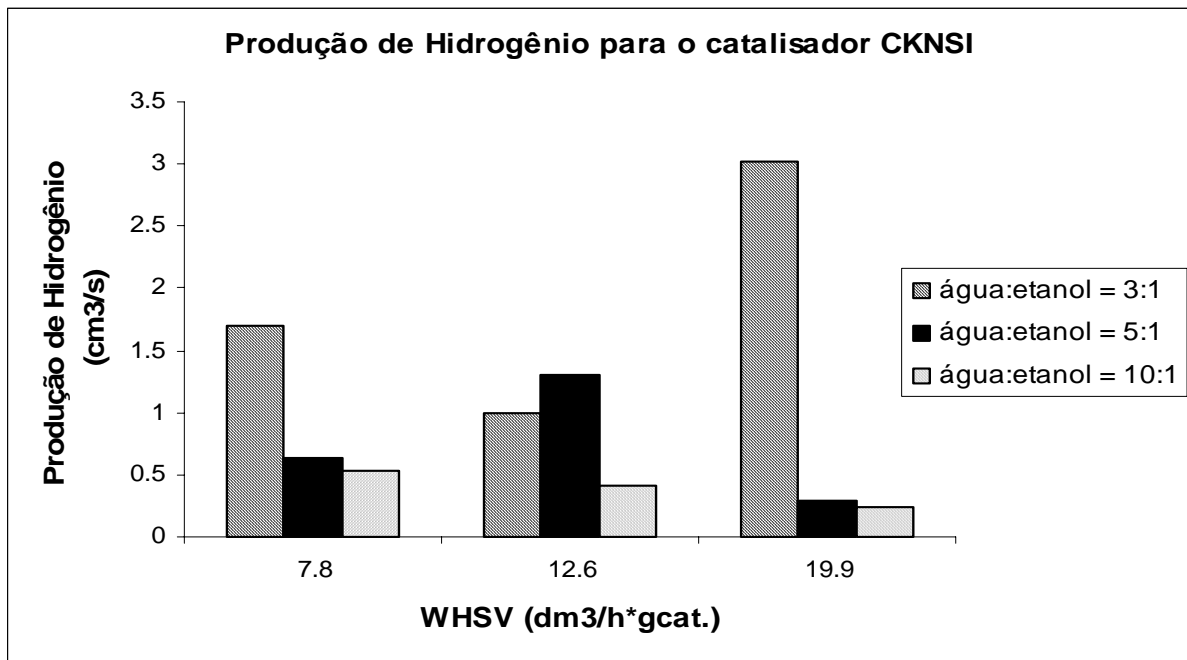


FIGURA 3 – Produção de H_2 em função da razão molar e da velocidade espacial para o catalisador CKNSI

Nas Figuras 4, 5 e 6 encontram-se dados relativos da produção de hidrogênio (produção de hidrogênio por etanol consumido na reação, PH/EC) em função do catalisador utilizado. Analisando-se globalmente as três figuras verifica-se que a menor velocidade espacial, 12,6, produz maior quantidade de hidrogênio por etanol consumido, independente do catalisador e da razão molar utilizada, mostrando que um maior contato favorece o rendimento em hidrogênio.

Na Figura 4, menor razão molar, notamos que o catalisador CKNSI é o mais efetivo para a produção de H_2 , mas que o aumento da velocidade espacial reduz drasticamente a produção enquanto que para os demais catalisadores a velocidade espacial afeta muito pouco. Para velocidade espacial de $19,9 \text{ dm}^3/\text{h.gcat}$ o catalisador CKNSU é o mais ativo. Esse resultado evidencia a superioridade do K_2O como dopante em relação ao MgO , apesar de ter-se mudado o procedimento de introdução do dopante.

Na Figura 5, fica mais evidente que o dopante aumenta a produção de H_2 , sendo K_2O mais eficiente que MgO . O catalisador CNN, bimetálico Cu-Ni não produziu o efeito observado na literatura por outros autores (7), onde o níquel em combinação com o cobre tornava o catalisador mais eficiente na produção de hidrogênio pela facilidade de quebra da ligação carbono-carbono. Com a maior vazão, para a razão molar 5, a produção de hidrogênio anula-se. Provavelmente a presença de níquel nas condições desse trabalho acaba provocando uma maior coqueificação do catalisador por causa da facilidade de quebra da ligação C-C.

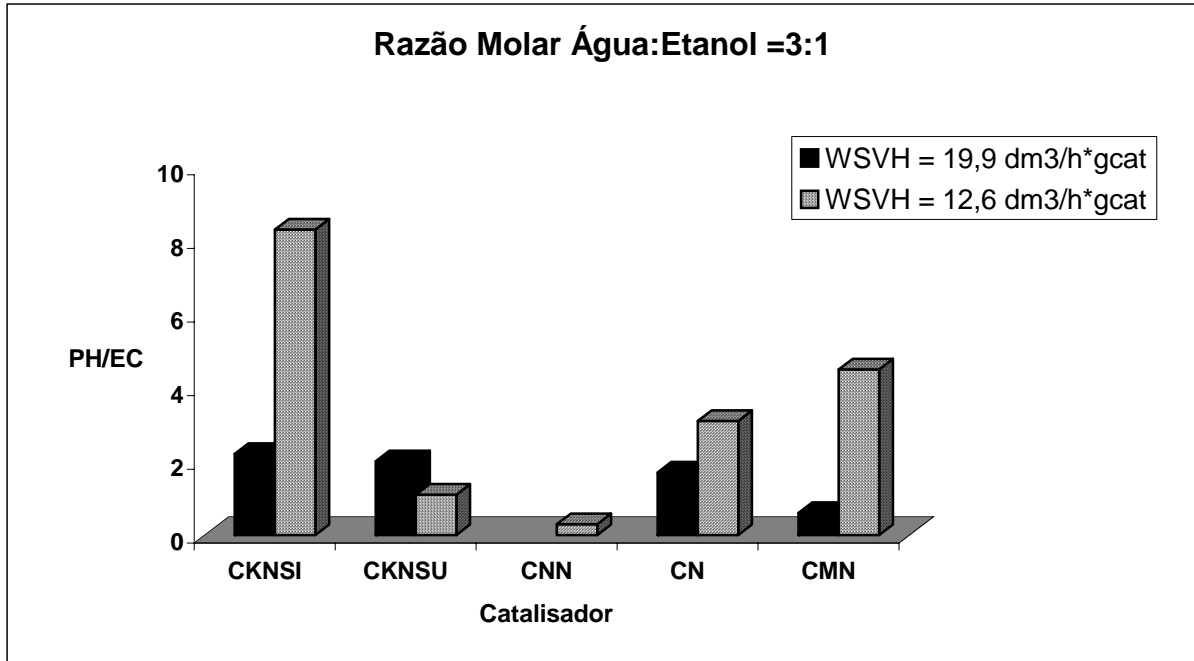


FIGURA 4 – Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 3:1

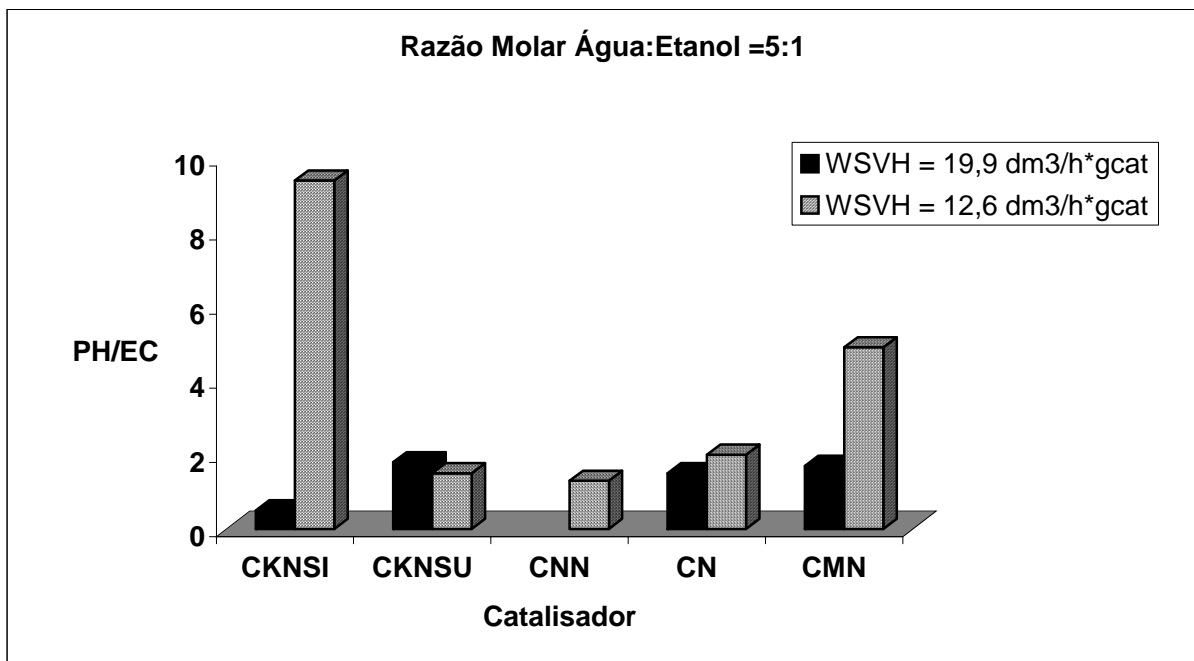


FIGURA 5 – Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 5:1

Os resultados da maior razão molar estudada, apresentados na Figura 6, apresentaram uma alta produção de hidrogênio para todos os catalisadores, inclusive com valores próximos, para a menor velocidade espacial. Isso mostra que as diferenças entre as propriedades catalíticas dos catalisadores são quase normalizadas para uma alta razão molar. Tal fato ocorre porque a grande quantidade de água presente facilita a limpeza da superfície catalítica via reação de deslocamento (shift) e/ou de Boudouard, reduzindo o tempo de permanência dos compostos orgânicos e com isso evitando polimerizações e promovendo a reforma. Já para a $WHSV = 19,9 \text{ dm}^3/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ temos uma modificação no comportamento dos catalisadores, agora o catalisador mais ativo é o CN, talvez pela combinação de alta velocidade espacial com alta razão molar, que tanto mantém a

superfície catalítica limpa como reduz a ação dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio na promoção da reação de desidratação do etanol.

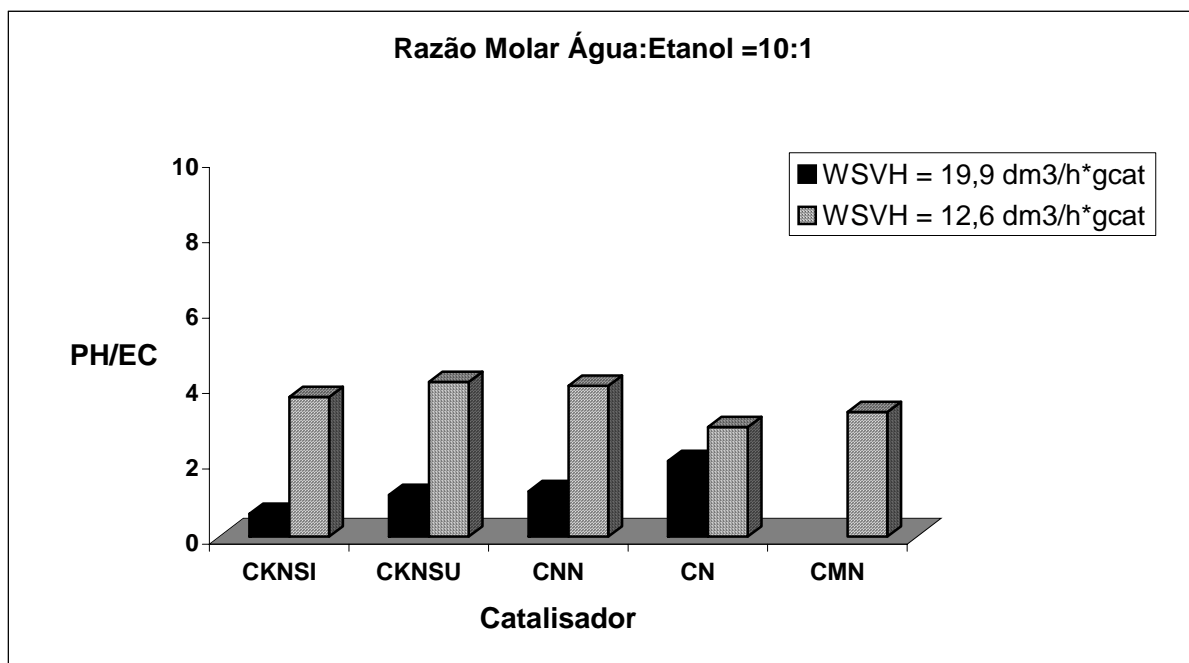


FIGURA 6 – Produção de Hidrogênio em função do Catalisador, razão molar 10:1

4.0- CONCLUSÕES

Os testes realizados mostram a viabilidade de utilização de catalisadores com cobre e pentóxido de nióbio para a reforma do etanol, com boa produção de hidrogênio. A introdução de um óxido básico para a redução da acidez do pentóxido de nióbio foi eficiente, reduzindo os subprodutos. No entanto o óxido utilizado influi, assim como o modo de preparo. A impregnação simultânea mostrou-se mais eficiente no sentido de produzir um catalisador mais ativo. Da mesma forma K_2O é melhor dopante que MgO . De um modo geral, uma alta velocidade espacial e uma razão molar maior que a estequiométrica levam a uma maior conversão e maior produção de hidrogênio, com redução dos subprodutos. Foi observada também a importância do excesso de água no meio reacional para promover a reforma dos compostos orgânicos na superfície catalítica e com isso aumentar a atividade dos catalisadores testados de modo global.

Os resultados são promissores para o desenvolvimento de reformadores adequados à produção de hidrogênio para alimentação de células a combustível. O catalisador $Cu/K_2O/Nb_2O_5$ (CKNSI), obtido por impregnação simultânea, apresentou o melhor desempenho em termos de produção de H_2 , tanto absoluta quanto relativa para a menor razão molar de reagentes (3:1) e maior velocidade espacial horária mássica ($19,9 \text{ dm}^3/\text{h}\cdot\text{gcat}$), sendo portanto, o catalisador mais promissor dentre os estudados, sendo porém, necessário um aperfeiçoamento que conduza à diminuição da formação de subprodutos.

5.0 REFERÊNCIAS

- 1- CAVALLARO, S. CHIODO, V., FRENI, S., MONDELLO, N. and FRUSTERI, F., Performance of Rh/Al_2O_3 catalyst in the steam reforming of ethanol: H_2 production for MCFC, Applied Catalysis A: General 249 (2003) 119-128.
- 2- LIGURAS, D. K., KONDARIDES, D. I. and VERYKIOS, X. E., Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 345-354

- 3- FRENI, S., CAVALLARO, S., MONDELLO, N. SPADARO, S. and FRUSTERI, F., Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts, *Catalysis Communications* 4 (2003) 259-268
- 4- RIZZO, R. C. P., Produção de H₂ a partir da reforma do etanol: Avaliação do método de preparação do catalisador Cu/Nb₂O₅ e da razão molar água-etanol, Dissertação de Mestrado, PEQ/DEQ/UEM, 2002.
- 5- MAROCHIO, I., Efeito dos métodos de preparação de catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃: caracterização e reatividade catalítica na produção de H₂ a partir de etanol, PEQ/DEQ/UEM, 1999.
- 6- FERNANDES MACHADO, N. R.C., SCHMAL, M., CANTÃO, M. P., RIZZO, R. C. P., VALGAS, L., CALSAVARA, V., TAKAHASHI, F., ALMEIDA, A. A., MELO, F. R., ZSCHORNACK, M. A., BESSANI, A. N., RODRIGUES, R. M. O., Hydrogen Generation from Bioethanol Reforming: Bench-Scale Unit Performance with Cu/Nb₂O₅ Catalyst, Towards a Greener World – Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference and Trade Show (2003).
- 7- MARIÑO, F., BARONETTI, G., JOBBAGY, M., LABORDE, M., Cu-Ni-K/γAl₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 41-54.