

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR ESTRUTURADO PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL - PARTE II

Ana Luiza Kaori Akiyama(PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marcos de Souza (Orientador), e-mail: msouza2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química/Maringá, PR.

Engenharia Química, Reatores Químicos

Palavras-chave: catálise heterogênea, dip-coating, produção de hidrogênio.

Resumo

Com o intuito de produzir hidrogênio a partir de fontes renováveis, esse trabalho teve por objetivo auxiliar no desenvolvimento de catalisadores estruturados para a reforma a vapor do etanol. Para melhorar a aderência da fase ativa no monólito metálico que sustentará o catalisador foi necessário realizar a calcinação do mesmo para formar óxidos em sua superfície. A impregnação do material catalítico no monólito calcinado foi efetuada pelo método dip-coating a partir de uma suspensão composta pela fase ativa de níquel e cobre suportados em alumina. Os resultados das análises de caracterização do catalisador estruturado mostraram que, devido à alta viscosidade da suspensão produzida, a homogeneidade de distribuição do catalisador sobre a superfície do monólito não foi satisfatória. Os testes catalíticos indicaram que, apesar da reação de reforma do etanol ter produzido hidrogênio, obteve como subproduto grande quantidade de etileno, que é indesejável, pois é precursor do coque que inativa o catalisador.

Introdução

A atual dependência dos combustíveis fósseis e as questões relacionadas com as alterações climáticas têm aumentado a procura de soluções que simultaneamente atendem a sustentabilidade ambiental, a segurança energética e a viabilidade. Esta percepção tem favorecido o aparecimento de processos alternativos com baixas emissões de carbono e criou oportunidades para novos desenvolvimentos. De acordo com Akande et al. (2006), a procura de hidrogênio tem aumentado nos últimos anos devido principalmente ao progresso em tecnologias de células de combustível. Estudos têm sido realizados para obtenção de hidrogênio a partir da reforma do etanol em reatores de leito fixo convencionais, para os quais, Ni, Cu, Ir, Ru ou Rh suportados foram descritos como catalisadores ativos para esse processo (Contreras et al., 2014). No entanto, os reatores de leito fixo

contendo o catalisador na forma de pó dificilmente poderiam suprir as exigências de rápida troca de carga catalítica para equipamentos móveis, uma vez que, os atuais catalisadores desativam-se com facilidade. Além disso, reatores de leito fixo, apresentam elevada queda de pressão e entopem com frequência. Com o intuito de contornar essas limitações vários tipos de reatores de microcanais ou com catalisadores estruturados foram desenvolvidos. Recentemente, a reforma de metanol ou gás natural com vapor d'água em reatores de microcanais tem sido amplamente pesquisada (Zhou et al., 2014). No entanto, a produção de hidrogênio a partir do etanol em reatores de microcanais ou com catalisadores estruturados ainda é relativamente pouco explorada. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é auxiliar no desenvolvimento de catalisadores estruturados para a reforma a vapor do etanol.

Materiais e métodos

Calcinação do monólito: foi realizada a 900°C por 24 horas, a fim de produzir óxidos e rugosidades na superfície do material. De acordo com Almeida et al. (2010), a adesão se dá principalmente por mecanismos como “ancoragem” e encravamento das partículas nas irregularidades superficiais do suporte.

Preparação da suspensão: primeiramente a alumina foi produzida a partir da calcinação da boemita gel, que é obtida pela mistura de uma solução 1 mol/L de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com uma solução 1 mol/L de NH_4OH . A calcinação da boemita foi realizada durante 1,5h a 450°C. Posteriormente, misturou-se a alumina obtida com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ diluídos. Essa mistura foi seca na estufa e por fim calcinada a 500°C.

Impregnação: para a impregnação da fase ativa no monólito utilizou-se o método dip-coating, que consiste em introduzir a estrutura (monólito) a ser revestida a uma taxa controlada dentro de um líquido contendo o catalisador, mantendo-o submerso por um curto período de tempo e depois retirando-o a uma taxa controlada. Após a remoção do excesso de líquido e secagem o material resultante foi calcinado para gerar a camada sólida contendo a fase ativa aderida ao material estrutural (Sanz et al., 2013).

Testes catalíticos: o catalisador foi testado em uma unidade reacional que consiste em um pré-aquecedor, um reator de aço inox de 15,4 cm de comprimento, um condensador e um sistema coletor/separador de fases. A reação de reforma a vapor do etanol foi conduzida por cinco horas.

Resultados e Discussão

A Figura 1 exemplifica uma das várias metodologias utilizadas durante o projeto, em que mostra o resultado da micrografia eletrônica de varredura (MEV) referente à amostra do monólito de FeCrAlloy calcinada e já impregnada com o catalisador.

O resultado da análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) está apresentado na Figura 2. A partir desse resultado é possível observar a presença de ferro, cromo, alumínio e oxigênio na amostra, que são componentes do monólito calcinado, sendo o oxigênio proveniente dos óxidos formados após a calcinação. Além disso, verifica-se também a presença de Cobre e Níquel, mostrando que a impregnação ocorreu.

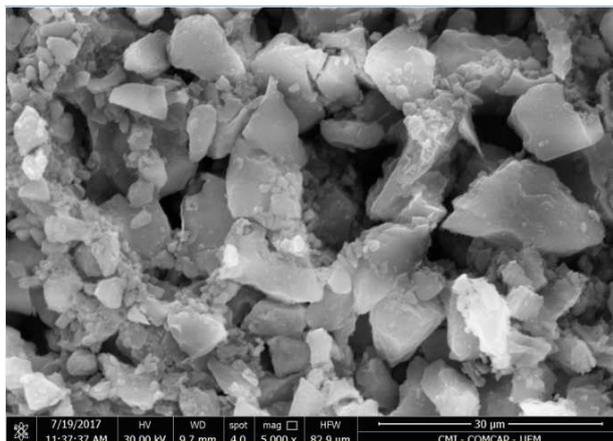


Figura 1- Micrografia MEV referente à amostra do monólito de FeCrAl calcinado e impregnado com o catalisador

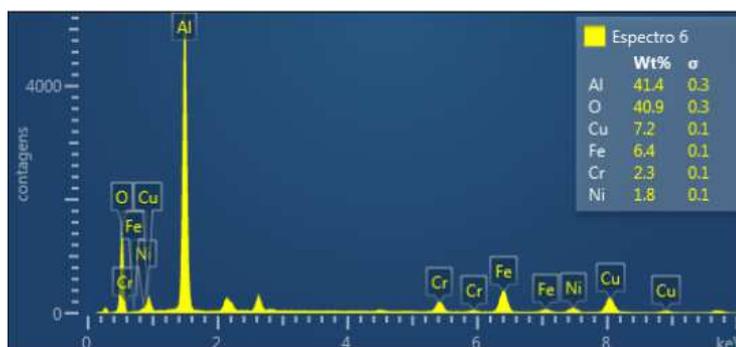


Figura 2- EDS da amostra calcinada e impregnada com o catalisador

Quanto à impregnação do catalisador no monólito, esta não foi efetiva, pois a suspensão apresentou uma viscosidade de 3679,1 mPa.s, sendo que a viscosidade recomendada seria dentro da faixa de 5 a 30 mPa.s. Com a viscosidade alta, houve grande deposição com apenas dois mergulhos do monólito da suspensão, resultando em menor aderência e baixa homogeneidade, o que pode ter interferido na reação de reforma. Após o teste catalítico, no qual a reação de reforma a vapor do etanol foi conduzida, observou-se a partir das cromatografias gasosas, que o catalisador promoveu a formação de hidrogênio, porém obteve-se também subprodutos como o etileno, que não é desejável, pois, este é precursor do coque que inativa o catalisador.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível constatar que o catalisador estruturado preparado em estrutura de FeCrAlloy com Níquel e Cromo (suportados em Alumina) impregnado nas superfícies dos microcanais, não correspondeu aos resultados esperados, pois houve grande produção de etileno. Com isso, sugere-se para futuras pesquisas a realização de novos métodos para a elaboração de catalisadores mais efetivos.

Agradecimentos

Ao orientador Marcos deSouza e aos demais colaboradores do projeto

Referências

AKANDE, A., ABOUDHEIR, A., IDEM, R., DALAI, A. (2006). Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated image catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, p. 1707-1715

ALMEIDA, L. C., ECHAVE, F. J., SANZ, O., CENTENO, M. A., ODRIOZOLA, J. A., & MONTES, M. (2010). Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 25–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75004-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75004-7)

BINELI, A., TASIC, M., & FILHO, R. (2016). Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production: Brief status. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22(4), 327–332. <https://doi.org/10.2298/CICEQ160216017B>

CONTRERAS, SALMONES, COLÍN-LUNA, NUÑO, QUINTANA, CÓRDOVA, ZEIFERT, TAPIA, FUENTES (2014). Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *Int. J. Hydrogen En.*

SANZ, O., ECHAVE, F. J., ROMERO-SARRIA, F., ODRIOZOLA, J. A., & MONTES, M. (2013). Chapter 9 - Advances in Structured and Microstructured Catalytic Reactors for Hydrogen Production A2 - Gandía, Luis M. *Renewable Hydrogen Technologies*, 201–224. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00009-X>

ZHOU, W., DENG, W., LU, L., ZHANG, J., QIN, L., MA, S., TANG, Y. (2014). Laser micro-milling of microchannel on copper sheet as catalyst support used in microreactor for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, Issue 10, p. 4884-4894.