

REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D' ÁGUA: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO PRÉVIA DO CATALISADOR Cu-Ni/Nb₂O₅

Laura dos Santos Costa (PIC/Uem), Marcos de Souza (Coorientador), Isabela Dancini Pontes (Orientador), Marília de Oliveira Camargo (Coautor), Maria Eduarda Bogado dos Santos (Coautor), Camila Pereira Giroto (Coautor), e-mail: idpontes@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Tecnológicas / Maringá, PR.

Área: 3.06.00.00-6 Engenharia Química / Subárea: 3.06.01.00-2 Processos Industriais de Engenharia Química

Palavras-chave: hidrogênio, reforma do etanol, ativação.

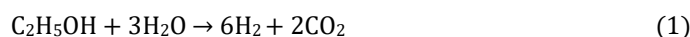
Resumo

Este estudo apresenta a influência da ativação prévia com diferentes programações de temperatura na reforma do etanol com vapor d'água utilizando o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅. Foram realizados três testes catalíticos utilizando-se de três tipos distintos de programações de temperatura, com duração de 8,5 h, 3 h e 1,5 h. Dentre os testes catalíticos realizados, o que apresentou melhor desempenho com relação a conversão do etanol e maior produção de H₂ foi o de 3 h, atingindo valor percentual médio de 92,3% (conversão).

Formatado: Cor da fonte: Automática

Introdução

As preocupações ambientais e econômicas despertam um crescente interesse em combustíveis alternativos, sendo o hidrogênio um dos portadores de energia alternativa mais promissora. Há variadas formas de se obter hidrogênio, dentre elas pode-se citar a reforma do etanol. Esse estudo se baseia na reforma do etanol com vapor d'água, visando a produção de H₂ e CO₂, a qual possui a seguinte reação estequiométrica:



Formatado: À esquerda

~~Pontes (2017) estudou as influências dos parâmetros no mecanismo das reações de reforma do etanol, e fatores como temperatura, razão molar água/etanol e escolha do catalisador empregado são cruciais no progresso da reação, pois interferem no resultado do teste catalítico. A influência da ativação prévia também foi avaliada, sendo altamente relevante realizá-la, porém ainda faltam estudos que definam o tempo, temperaturas e programações adequadas.~~

O estudo em questão foi conduzido de maneira a contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol com vapor d'água, especificamente na redução de gastos e melhor aplicabilidade, avaliando a atividade e seletividade do catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅ em diferentes programações de ativação prévia.

Formatado: Cor da fonte: Automática

Formatado: Cor da fonte: Automática

Materiais e métodos

Síntese dos Catalisadores

Optou-se por utilizar o catalisador $\text{Cu-Ni/Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ já disponível no grupo de pesquisa. 4 gramas de catalisador foram pastilhadas, moídas e separadas em peneiras com uma faixa de granulometria de 0,35 mm-0,85 mm.

Formatado: Fonte: Não Itálico

Formatado: Fonte: Não Itálico

Caracterização dos catalisadores

As caracterizações realizadas foram: redução à temperatura programada (RTP) e dessorção à temperatura programada de NH_3 (DTP – NH_3).

Redução à Temperatura Programada (RTP)

No ensaio de RTP, 0,040 g de catalisador foram utilizadas. A amostra foi exposta a uma corrente gasosa de H_2/Ar (1,75 % em volume de H_2) a 30 mL/min. O aquecimento foi feito a 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000 °C.

Dessorção à temperatura programada de NH_3 (DTP – NH_3)

Para esta análise foi utilizado o equipamento ChemBet-3000. Inicialmente a amostra foi tratada a 300 °C sob 20 mL/min de N_2 por 1 hora. Em seguida, fez-se uma ativação, utilizando 19 mL/min de N_2 e 0,5 mL/min de H_2 a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C. A adsorção de NH_3 foi feita a 100 °C por 30 minutos usando 20ml/min de NH_3/N_2 (5 % em volume de NH_3). Por fim, purgou-se NH_3 .

Ativação

Foram feitas 4 ativações, procedidas por um procedimento de ativação *in situ* com uma atmosfera composta por 60% de N_2 e 40% de H_2 em volume, sob diferentes programações térmicas. As programações utilizadas para cada uma das 4 ativações encontram-se na figura 1.

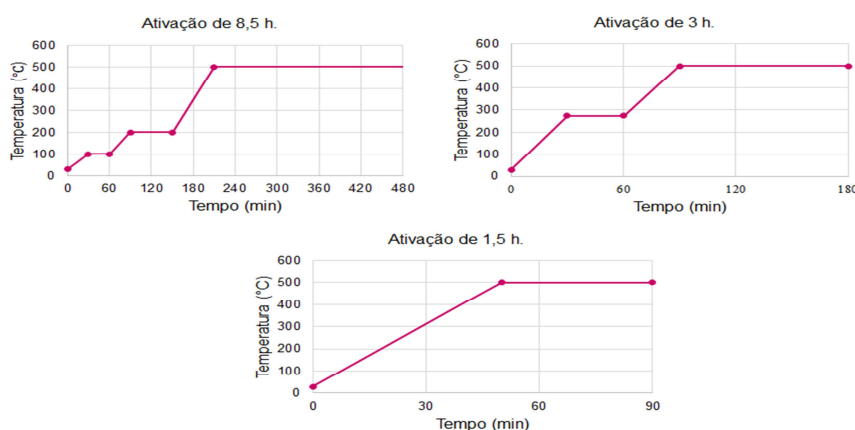


Figura 1 - Programações térmicas utilizadas nos testes catalíticos.

Parâmetros da reação

Com base em estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa, pode-se estabelecer alguns dos parâmetros reacionais. A massa do catalisador de 1,5g, a razão molar de C_2H_6O/H_2O igual a 10, a temperatura de 450 °C, a pressão ambiente e a velocidade espacial de 70 $dm^3/h.g$ (parâmetros calculados nas condições da reação) foram empregadas nos testes catalíticos. Como resultado, na alimentação utilizaram-se 0,468 g/min de solução etanol/água e 138 ml/min de N_2 .

As programações de temperatura do forno e do evaporador obedeceram a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até alcançarem 450 °C e 280 °C, respectivamente. Todas as reações foram realizadas em um período de 3 h.

Resultados e Discussão

A análise de dessorção de amônia com temperatura programada (DTP-NH3) realizada para o catalisador $Cu-Ni/Na_2O-Nb_2O_5$ encontra-se na Figura 2- encontra-se na Figura 1. A acidez de - A acidez obtida de 0,110 mmol, -de NH_3/g do catalisador quantificada a partir dessa análise- está de acordo com o valor de 0,178 mmol de NH_3/g do Nb_2O_5 encontrado na literatura (ALONSO et al., 2009).

Regiões abaixo de 400 °C são denominadas de baixa temperatura, onde há a presença de sítios ácidos fracos (MENDES, 2012), para este catalisador a maioria dos sítios ácidos observados encontram-se nessa região.-

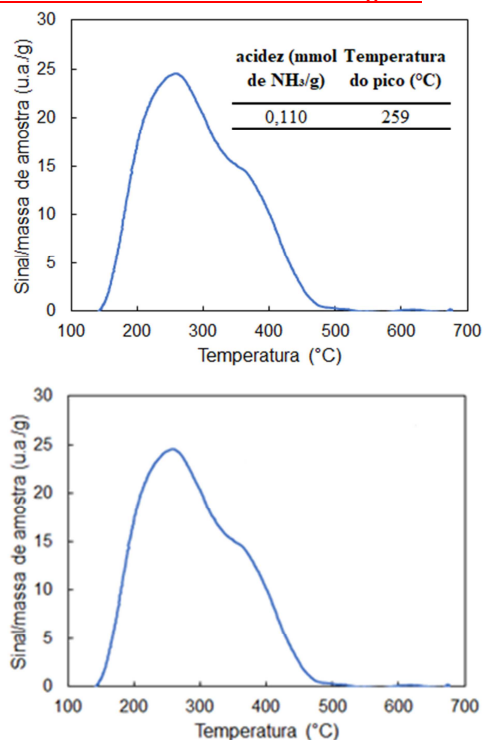


Figura 21 - Perfil de Dessorção à Temperatura Programa de NH_3 para o catalisador. Análise de DTP- NH_3 e acidez calculada para o catalisador $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$ fresco.

Formatado: Não Sobrescrito/
Subscrito

A Figura 32 representa o gráfico de RTP do catalisador $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$ obtido por equipamento manual, sendo possível a identificação das temperaturas de redução dos óxidos que compõe o catalisador. Os picos de 275 °C, 453 °C, 641 °C e 892 °C detectados correspondem à redução do CuO , NiO , duas espécies distintas de -NiO separadas por aproximadamente 100 °C na análise de RTP e do suporte respectivamente. (FURTADO et al., 2011; ALONSO et al., 2009)

Formatado: Default, Justificado

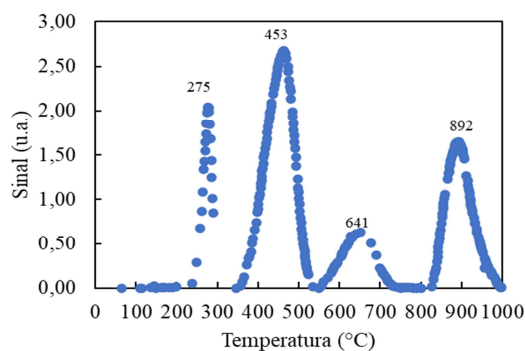


Figura 32 - Análise de RTP DTP- NH_3 para o catalisador $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$ fresco.

Por fim, a Figura 43 apresenta os gráficos de vazão molar em relação ao tempo para os produtos dos testes catalíticos realizados. O teste catalítico de 3 h de ativação apresentou menor decaimento no valor da conversão do etanol, assim como maior abundância na produção de H_2 .

Formatado: Justificado

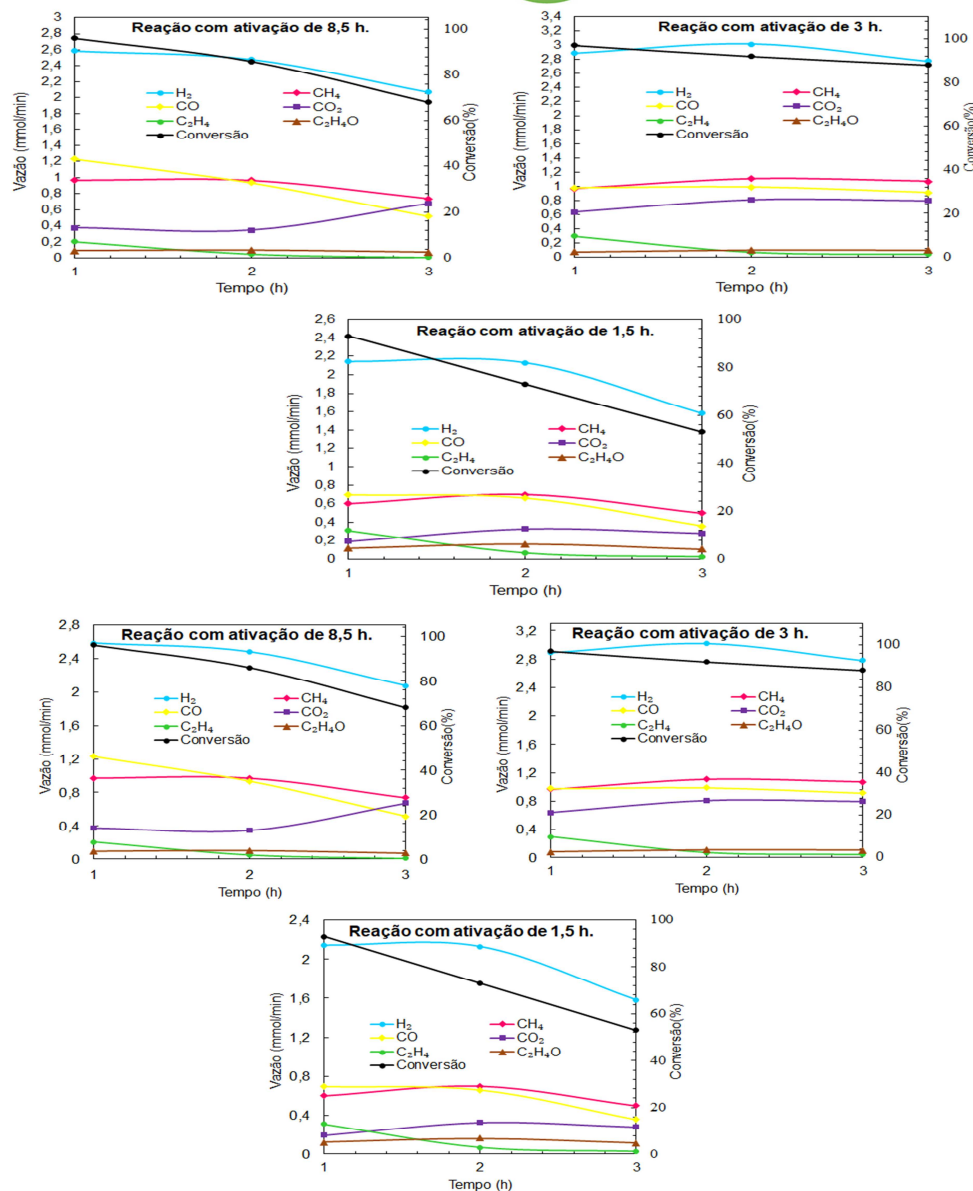


Figura 43 - Vazão de produtos e conversão em função do tempo para as ativações prévias de 8,5 h, 3 h e 1,5 h utilizando o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅.

Conclusão

Foi possível avaliar a influência da ativação prévia em diferentes programações de temperatura com duração de 8,5 h, 3 h e 1,5 h utilizando o catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅ na reforma do etanol com vapor d'água. Dentre os testes realizados destacou-

se o de 3 h de ativação, expressando maior produção de H₂ e um valor percentual médio de conversão do etanol de 92,3%.

Referências

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011.

~~PONTES, I. D. **Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol**. 2017. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2017.~~

~~MENDES, A. C. L. **Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP – NH₃) em catalisadores de níquel**. 2012. Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012. **Monografia**, p. 46, 2012.~~

~~FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011.~~

Formatado: Justificado

Formatado: Espaçamento entre linhas: simples

Formatado: Fonte: Negrito

Formatado: Fonte: (Padrão) Arial

Formatado: Default, Tabulações: Não em 13,41 cm

Formatado: Fonte: Não Negrito