

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL: ESTADO-DA-ARTE NO GRUPO DE PESQUISA DO DEQ-UEM

Isabella Barros Souza (PIBIC/CNPq/FA/UUEM), Isabela Dancini Pontes (Coorientadora), Marcos de Souza (Orientador), e-mail: msouza2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharias II, Processos Industriais da Engenharia Química.

Palavras-chave: etanol, hidrogênio, catálise.

Resumo

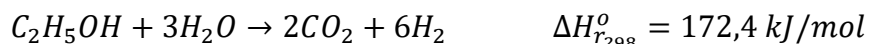
Nas últimas décadas, com o intenso aumento da utilização de combustíveis fósseis e consequente poluição exacerbada do meio ambiente, o hidrogênio surge como uma alternativa para minimizar os prejuízos, e sua produção a partir da reforma do etanol tem sido promissora nos estudos realizados. Para produzir quantidade satisfatória de hidrogênio, emprega-se catalisador. Dos catalisadores utilizados dentro do grupo de pesquisa, analisando as formas de utilizá-los para se otimizar tal reação, resultou que os que possuem Níquel e Cobre são os que apresentam o melhor desempenho. Além disso, importante ressaltar que os melhores resultados foram obtidos sob condições de temperatura entre 300 e 450 °C, pressão atmosférica, razão molar água/etanol de 10/1, influenciando diretamente na velocidade e rendimento da reação, além de mínima concentração de O₂ para a menor ocorrência de reações paralelas que resultem em produtos indesejados.

Introdução

Com o agravamento dos impactos negativos das alterações climáticas pela poluição e outras ações prejudiciais ao meio ambiente devido a ação humana, tem se tornando cada vez mais relevante o estudo de fontes de energia alternativas. Uma delas é o hidrogênio, que apresenta alta eficiência.

Para a obtenção do H₂, existem diversas formas e processo para realizá-la, mas analisando-as, viu-se que a reforma do etanol era a de mais fácil obtenção, pelos reagentes apresentarem um bom custo-benefício, possui um alto rendimento energético e produção limpa. Entretanto, o processo de reforma é de alta complexidade, representado pela Equação 1, devido ao grande número de rotas reacionais possíveis de serem seguidas, além de reações paralelas que formam produtos intermediários indesejados, que podem afetar o rendimento dos catalisadores das reações.

Equação 1: Reforma do etanol por vapor d'água



Desse modo, o grupo de pesquisa do DEQ-UEM vem há anos estudando formas de tornar tais reações mais rentáveis, por meio de suportes, fase ativa e variáveis de processo (DANCINI-PONTES, 2017).

O objetivo deste estudo é realizar um compêndio de todas as pesquisas realizadas pelo grupo, mais focadas na reforma do etanol por vapor d'água, e reunir as informações e resultados mais relevantes para o prosseguimento do projeto.

Revisão de Literatura

Neste trabalho, foram utilizados como base os trabalhos de Ivan Jefferson Marochio, Christian Gonçalves Alonso, Andréia Cristina Furtado, Fernando Alves da Silva, Isabela Dancini Pontes, Aline Domingues Gomes, Marília de Oliveira Camargo e Roberta Carolina Pelissari Rizzo-Domingues, os quais eram avaliados o desempenho de catalisadores na reação de reforma do etanol, utilizando-se de diversos materiais e metodologias.

Resultados e Discussão

Ao estudar os artigos produzidos, notou-se que alguns parâmetros e resultados valem a pena serem ressaltados. Dentre eles, estão temperatura, razão molar água/etanol e vazão de alimentação.

No trabalho apresentado por MAROCCHIO (1999), foram estudados os métodos de preparação de catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. Nele, constatou-se que os catalisadores preparados a partir do método de troca iônica foram os que apresentaram maior taxa de conversão de etanol, principalmente os preparados com Nb₂O₅, evidenciando a interação Cobre-Nióbio. Além disso, independentemente do método de preparação ou presença de alumina, os catalisadores com menor teor de cobre se mostraram mais ativos.

No estudo de catalisadores a base de cobre e nióbio (PELISSARI, 2007), catalisadores Cu/Nb₂O₅ foram modificados, incorporando-se MgO ou K₂O, ou ainda Ni, para realizar a reação da reforma do etanol. Foi verificado que a adição do óxido provocou um aumento da porosidade e temperatura de início de redução do cobre, alterando a atividade catalítica, além da redução da acidez do suporte diminuir a formação de subprodutos e aumentar a produção de hidrogênio. O Níquel, como segundo metal, aumentou a formação de CO e CH₄.

Já na tese de GONÇALVES-ALONSO (2008), reações nas condições de 300 °C e pressão atmosférica, além da proporção de 10 mols de água para 1 mol de etanol, apresentaram um ótimo rendimento na reação para obtenção do hidrogênio, sendo os metais Cu, Pd e Ru os responsáveis por

aumentar a atividade do suporte e modificar a sua seletividade. Também, a mistura de óxidos nos suportes, como o utilizado como base Nb_2O_5 , produz catalisadores mais ativos para a formação de hidrogênio. Além disso, foi utilizado também um catalisador PRLN à temperatura de 450 °C, que apresentou resultados satisfatórios, se mostrando como uma alternativa para os catalisadores à base de Cu, Co e Ni.

Enquanto isso, no artigo produzido por FURTADO (2009), a reação também foi feita sob condições de pressão atmosférica, temperatura em 400 °C e razão água/etanol de 10/1. As análises dos resultados mostraram que a fase ativa composta por Ni se apresentou como a mais adequada para a produção de hidrogênio, e o catalisador $\text{Ni-Cu/Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ foi o mais ativo e seletivo para tal reação.

Ademais, SILVA (2014) obteve como resultados em seus estudos que para a reação de reforma do etanol, os suportes de nióbio e sílica garantiram elevada conversão e seletividade de H_2 e nesse caso, o aumento da concentração da água favoreceu a conversão de etanol e subprodutos para hidrogênio, assim como para o aumento da massa do catalisador. Também foi constatado que a 450 °C, a reação atingiu seu maior rendimento.

Outrossim, na tese elaborada por DANCINI-PONTES (2017), utilizando-se das fases ativas de Níquel e Cobre, as quais favorecem a formação de H_2 , sob temperatura de 400 °C, foi possível compreender que na presença de oxigênio, produtos de reações paralelas, como CO , CO_2 e CH_4 são formados em maior quantidade, tornando a reação menos viável. Além disso, o suporte calcinado de CeO_2 a 800 °C apresentou menor desativação e menor produção de produtos indesejáveis. Também, o suporte de Nb_2O_5 , ao passar por dopagem, diminuiu a formação de coque.

De forma análoga, SINDERSKI (2018) analisou a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol, sintetizando os catalisadores $\text{CuNi/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCu/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ e CuNi/CeO_2 . Os testes ocorreram a 500 °C e alimentação de água/etanol na proporção 10:1, e os resultados obtidos indicaram que os catalisadores $\text{CuNi/Al}_2\text{O}_3$ e NiCu/CeO_2 se mostraram mais eficientes, pois apesar de haver a formação de alguns subprodutos indesejados (como a acetona), há maior seletividade do hidrogênio. Já os outros dois catalisadores apresentaram maior instabilidade e formação de coque.

Por fim, os trabalhos realizados por GOMES (2019) no ano de 2019 forneceram informações importantes para a continuidade deste projeto de pesquisa. A exemplo disso, a análise realizada nos catalisadores $\text{NiCu/Na}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ e CuNi/CeO_2 , forneceu a comprovação de que os catalisadores preparados com Nb_2O_5 favoreceram a reação no sentido da formação de etileno, e os catalisadores que tiveram como suporte CeO_2 , levaram à maior formação de acetona. Os catalisadores de CuNi/CeO_2 apresentaram para a reação maior conversão e seletividade de H_2 .

Há de se considerar também a operação periódica intercalando reação de reforma e reativação do catalisador no mesmo módulo reacional, realizada por CAMARGO (2019). Neste estudo, todas as reações foram

feitas com o catalisador $\text{NiCu}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, e observou-se que após ocorrer a primeira reação e se tentar reativar este catalisador por vapor d'água, mistura $\text{H}_2\text{-N}_2$ ou ar sintético, a reativação realizada por esse último método removeu totalmente o carbonáceo formado na reação, havendo, porém, queda na produção de gases. Já a reativação pela mistura de $\text{H}_2\text{-N}_2$ promoveu um melhor desenvolvimento do teste catalítico para seletividade e atividade pós- regeneração, aumentando a razão de CO_2/CO , mesmo sem a completa remoção de coque. Por fim, a análise da reativação por vapor d'água resultou valores promissores quanto a sua atividade. É importante ressaltar que a temperatura requerida para remoção do coque varia de acordo com o agente utilizado.

Conclusões

A partir da análise dos resultados obtidos nas pesquisas realizadas nas duas últimas décadas pelo grupo DEQ-UEM, conclui-se que a reforma do etanol por vapor d'água se mostra como uma ótima forma de se obter o hidrogênio, um combustível alternativo para se diminuir a utilização de combustíveis fósseis que colaboram para a poluição do planeta. Revisando os trabalhos citados, pode-se abstrair que as melhores condições para a reforma do etanol são: temperaturas na faixa de 400 a 500 °C e alimentação de água e etanol ser na proporção de 10:1. Vale ressaltar que os catalisadores contendo Ni e Cu em sua composição promoveram uma maior proximidade do resultado esperado para a reação, tanto em relação a maior formação de produtos desejados, quanto menor de indesejados.

Agradecimentos

Agradeço aos professores Marcos de Souza e Isabela Dancini Pontes pela orientação e auxílio, ao grupo de pesquisa e ao CNPQ pela bolsa concedida.

Referências

- [1] MAROCHIO, I. *Efeitos dos métodos de preparação de catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$: caracterização e reatividade catalítica na produção de H_2 a partir de etanol*. 1999;
- [2] GONÇALVES-ALONSO, C. *Catalisadores para produção de hidrogênio a partir de reações entre etanol e vapor d'água*. 2008;
- [3] FURTADO, A. *Síntese e avaliação de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol*. 2009;
- [4] DANCINI-PONTES, I. *Avaliação de parâmetros na reforma do etanol: oxidativa e a vapor d'água*. 2014;
- [5] DANCINI-PONTES, I. *Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol*. 2017.