

ESTUDO DO EFEITO DO DOPANTE CA NO CATALISADOR DE CUNI/NB₂O₅ PARA REAÇÃO DE REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA.

Carolayne dos Santos da Penha (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marcelino Luiz Gimenes (Orientador), Aline Domingues Gomes (Co-orientador) e-mail: ra102390@uem.br.

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

Engenharia Química, 30602017 REATORES QUÍMICOS.

Palavras chave: Catalisador, Cálcio, Reforma de etanol.

Resumo

Esse projeto de pesquisa teve como intuito avaliar o efeito da dopagem com Ca no catalisador CuNi/Nb₂O₅ nas reações de reforma do etanol com vapor d'água. As reações foram feitas utilizando o catalisador CuNi/Nb₂O₅ com 1%Cu e 5%Ni e 0,0% a 0,3 % de Ca em pellets e monólitos. As reações foram feitas no módulo de dip-coating construído e alocado no DEQ UEM. Observou-se que as reações em pellets não apresentam melhora significativa com o uso do dopante Ca, visto que com 0,0 % de Ca a conversão geral foi de 93,37% e a seletividade para o hidrogênio foi de 51,86% e para 0,1% de Ca a conversão foi 99,13%, entretanto a seletividade para o hidrogênio foi 48,92%, sendo essas as reações que apresentaram melhores resultados. Nas reações com monólitos a dopagem com cálcio se mostrou eficiente, visto que os melhores resultados foram obtidos na reação com 0,3% de Ca.

Introdução

A Célula a combustível, ou pilhas a combustível, é um dispositivo utilizado para converter diretamente energia química em energia elétrica. A fonte de energia mais comum é o hidrogênio, que pode ser armazenado em tanques e injetado na célula. A geração de eletricidade na célula a combustível ocorre sempre que há fluxo de entrada de hidrogênio e oxigênio na célula. Assim sendo, sua capacidade de produção não é restrita a armazenamento interno de energia. Isso a difere das pilhas convencionais que, em curto período, têm sua capacidade de fornecimento elétrico esgotada (FUEL CELL HANDBOOK, 2004).

A reforma de etanol com vapor d'água utilizada em sistemas catalíticos para produção de hidrogênio, indica ser a melhor forma para a produção do mesmo, desde que utilizando catalisadores adequados, pois cada catalisador induz a diferentes vias. Os catalisadores devem maximizar a seletividade do hidrogênio e inibir a formação de coque, bem como a produção de CO (MATTOS *et al.*, 2012). Além de atender à necessidade energética e quanto ambiental. A reforma a vapor do etanol pode ser entendida como uma sequência de reações que dependentes do tipo de catalisador utilizado e das condições reacionais, por exemplo a temperatura e a concentração dos reagentes na alimentação. Outro fator que influencia são as

características do suporte, que afeta de maneira relevante a atividade e seletividade de catalisadores (BARROSO *et al.*, 2013).

Materiais e métodos

Os catalisadores em pó foram sintetizados através de impregnação úmida. O suporte (pentóxido de nióbio) foi adicionado a um balão e umedecido com água deionizada. Os nitratos de cobre, níquel e cálcio foram dissolvidos com água deionizada em béqueres separados e depois misturados. Esta solução foi despejada no balão que continha o suporte umedecido.

O balão contendo essa mistura foi acoplado a um sistema evaporador rotatório à vácuo com banho de 70 °C até a remoção do excesso de água. O conteúdo do balão foi transferido para um cadinho e seco em estufa a 100 °C por 24 h. Em seguida, o material foi levado à mufla e calcinado a pressão e atmosfera ambientes com a mesma programação de temperatura da figura 2.

Após a calcinação, foram feitas pastilhas em prensa hidráulica a 3 TON/cm², que foram maceradas e peneiradas com granulometria entre 0,85-0,35 mm. O catalizador que passou pela peneira com granulometria de 0,35 mm foi armazenado para ser usado nas reações com monólito.

Para a reação de reforma do etanol foi utilizada uma unidade experimental construída e alocada no departamento de engenharia química da UEM. O catalisador era colocado no centro do reator, em pellets ou monólito, sendo que as extremidades eram preenchidas por vidro de mesma granulometria do catalisador. A função do vidro nas extremidades do reator é promover uma melhor distribuição dos reagentes até o início do leito catalítico.

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 450 °C, pressão atmosférica e razão molar H₂O/C₂H₅OH na mistura reagente igual a 10/1. A razão W/FA₀ foi fixada igual a 17,16. Foram utilizados monólitos com cerca de 5 cm. A seguir encontra-se a tabela 1, com massa aderida de catalizador nos monólitos e massa utilizada de catalizador em pellets em cada reação, assim como a vazão de reagentes utilizada para cada um.

Tabela 1: Massa de catalizador e vazão de reagentes para cada reação.

% Ca	Pellets		Monólitos	
	Massa de catalizador (g)	Vazão mássica de reagentes (g/min)	Massa de catalizador (g)	Vazão mássica de reagentes (g/min)
0	3	0,87	1,33	0,38
0,1	3	0,87	2,033	0,58
0,2	3	0,87	1,299	0,37
0,3	3	0,87	2,485	0,71

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas reações com Pellets encontram-se na tabela 2. Vemos que a maior conversão se obteve na reação onde se utilizou 0,1 % de Ca, mas a maior seletividade para o hidrogênio foi na reação com 0% de Ca. Toda via, todas elas, com exceção da reação com 0,2 % de Ca, apresentaram conversões maiores de 90% e seletividade para o H₂ maior que 45%. Na reação em que se

utilizou 0,2% de Ca provavelmente ocorreram erros técnicos e humanos, pois os resultados obtidos são muito discrepantes, e possivelmente não representam a realidade.

Tabela 2: Conversão e seletividade para reações em pellets.

% Ca	Conv. (%)	Seletividade (%)								
		H2	CO	CO2	CH4	C2H6	C2H4	C2H4O	C3H6O	C4H10O
0	93,37	51,86	13,24	13,91	19,34	0	0	1,64	0	0
0,1	99,14	48,92	20,42	9,88	19,47	0,09	0,93	0,21	0	0
0,2	26,4	27,19	6,16	39,24	8,04	0,09	0,18	19,14	0	0
0,3	96,65	45,38	22,41	7,8	21,01	0	1,11	2,3	0	0

Na tabela 3 podemos ver os resultados obtidos para as reações utilizando monólito. É possível observar que a conversão de forma geral foi menor do que nas reações em pellets, assim como a seletividade. Vemos também que a maior conversão nesse caso foi para a reação com 0,3% de Ca, mais de 79 % assim como seletividade do H2 também foi maior nessa mesma reação.

Tabela 3: Conversão e seletividade para reações em monólito.

% Ca	Conv. (%)	Seletividade (%)								
		H2	CO	CO2	CH4	C2H6	C2H4	C2H4O	C3H6O	C4H10O
0	76,5	45,15	16,58	18,54	14,1	2,22	0,58	3,14	0	0
0,1	69,6	44,97	16,19	10,97	18,01	0,52	2,3	7,05	0	0
0,2	71,23	41,31	19,79	1,59	12,22	0,19	6,69	18,28	0	0
0,3	79,33	46,7	17,75	6,83	16,3	0,27	4,82	7,33	0	0

Conclusões

Nas reações com pellets os melhores resultados foram obtidos nas reações com 0 e 0,1% do dopante Ca, enquanto nas reações com monólitos obtivemos melhores resultados na reação com 0,3% do dopante Ca. Mas de forma geral as reações com pellets apresentam melhores resultados do que os obtidos nas reações com monólito, com conversões maiores que 90% enquanto as reações com pellets não chegaram a 80%. Ou seja, a dopagem se mostrou eficiente ao se utilizar monólitos, mas o mesmo não se pode dizer quando as reações são feitas utilizando pellets.

Agradecimentos

Agradeço à Fundação Araucária (PR), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro. Agradeço também ao orientador desse projeto, Marcelino Luiz Gimenes, e a Co-orientadora, Aline Domingues Gomes, por todo o apoio e disposição em sanar minhas dúvidas durante todo o decorrer do trabalho.

Referências

BARROSO, M. N., GALETTI, A. E., GOMEZ, M. F., ARRÚA, L. A., ABELLO, M. C. Ni-catalysts supported on $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ for ethanol steam reforming: Influence of the substitution for Mg on catalytic activity and stability. **Chemical Engineering Journal**, 2013.

MATTOS, L. V. *et al.* Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, 2012.

FUEL CELL HANDBOOK. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Laboratory, Morgantown - West Virginia, 2004.