

## ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE $\text{CuNi/Nb}_2\text{O}_5\text{-CA}$ EM MONÓLITOS DE CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REAÇÃO DE REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA

Paolla da Silva Melegari (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Carolayne dos Santos da Penha (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marcos de Souza (Orientador), Aline Domingues Gomes (Co-Orientadora), e-mail: ra110823@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química.

**Área: Engenharia II; Subárea: Engenharia Química.**

**Palavras-chave:** Reforma do etanol, catalisador, *dip-coating*.

### Resumo:

O objetivo geral deste projeto foi analisar o efeito da composição da *slurry*, utilizando a composição com melhor aderência para preparar monólitos com diferentes cargas de catalisador para serem avaliados na reação de reforma do etanol com vapor d'água. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e TPO. Para os testes catalíticos com cargas de 20%, 15% e 10%, verificou-se que a conversão de etanol e a seletividade em relação ao gás para os testes catalíticos foram de, respectivamente, 90,92 % e 53,48 % para o primeiro, 61,28 % e 57,13 % para o segundo, 78,78 % e 63,90 % para o último. Ainda, quanto menor a quantidade de catalisador maior a de quantidade de produtos intermediários formados, concluindo que o monólito com carga de catalisador de 20% foi a melhor opção para a reação de reforma.

### Introdução

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).

Os catalisadores mais viáveis para são, Cu, Ni devido a sua atividade para reação de reforma e não serem tão caros, como metais nobres. O níquel apresenta baixo custo e possui capacidade de favorecer a ruptura C-C, além de ser mais ativo, produz mais  $\text{H}_2$ ). Já a presença de cobre tende a favorecer a desidrogenação do etanol à acetaldeído, seguido da reforma a vapor, produzindo  $\text{H}_2$  e CO. Outro ponto positivo é que o Cu ajuda a diminuir a formação de coque (MUROYAMA,2010).

## Materiais e métodos

O catalisador utilizado foi CuNi/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ca com 1%Cu e 5%Ni e 0,3 % de Ca, preparado por impregnação úmida, o qual foi usado como revestimento de monólitos de cordierita por *dip-coating*, baseado no método de Balzarotti *et al.* (2016). Foi feita análise da composição das *slurries* variando a proporção de glicerina/catalisador em pó de 1,5 a 2,0, de água/catalisador em pó de 1,5 a 2,5 e a massa de álcool polivinílico 1% a 2,5% em relação a mistura de água-glicerina, a fim de obter um monólito com melhor aderência de catalisador. Em seguida, com a melhor *slurry* foram preparados 3 monólitos com diferentes cargas de catalisador (10%, 15% e 20%) e feitos testes catalíticos para avaliar a melhor massa de catalisador para a reação de reforma de etanol com vapor d'água.

### Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores, realizou-se: difração de raios X e oxidação à temperatura programada. As análises de difração de raios X dos suportes e dos catalisadores foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica – DEQ/UEM.

### Reforma de Etanol

Os testes catalíticos foram precedidos por um procedimento de ativação *in situ* com uma atmosfera redutora composta por 60% de N<sub>2</sub> e 40% de H<sub>2</sub> em volume, com passos de aquecimento a 100°C (0,5h), 200°C (1h) e 500°C (4h). As condições operacionais durante os testes catalíticos foram de temperatura igual a 450 °C, pressão atmosférica, razão molar da mistura reagente (H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) igual a 10/1 e vazão total de reagente de 0,5 g/min. No reagente utilizou-se álcool etílico absoluto PA da Laborclin, com pureza de 99,5%. A conversão de etanol e da seletividade dos produtos em base seca foram calculadas pelas Equações 1 e 2.

$$Conversão_{etanol} = \left( \frac{F_{etanol}^{entra} - F_{etanol}^{sai}}{F_{etanol}^{entra}} \right) * 100\% \quad (1)$$

$$Seletividade_i = \sum_i \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{total}} * 100\% \quad (2)$$

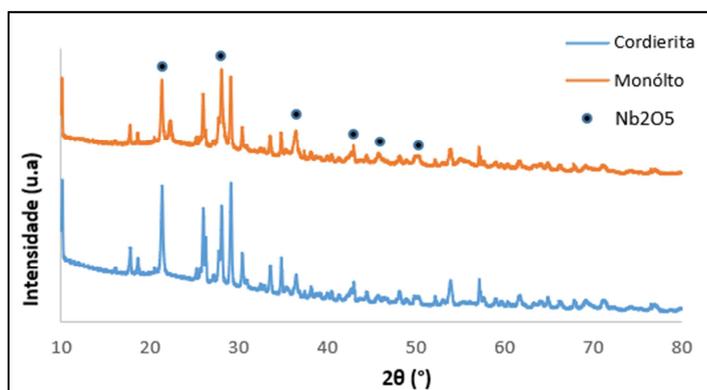
Nas quais  $F_{etanol}^{entra}$  e  $F_{etanol}^{sai}$  são as vazões molares de etanol na entrada e na saída do reator, respectivamente, e  $\dot{n}_i$  é a vazão molar da espécie *i* na saída do reator

## Resultados e Discussão

Após realizados os ensaios de preparação de slurry com composições diferentes de água, glicerina, álcool polivinílico e catalisador, e submeter os

monólitos a um banho ultrassônico para avaliar a melhor aderência, obteve-se como melhor resultado (82% de massa de catalizador aderida) a razão de glicerina/catalisador igual a 2, de água/catalisador de 1,7 e a massa de álcool polivinílico 2,3% em relação a mistura de água-glicerina.

Os resultados obtidos a partir das análises de difração raios X para cordierita e o monólito com 20% de catalisador são apresentados na Figura 1. Nota-se que a intensidade dos picos para o monólito é menor quando comparada com a intensidade dos picos da cordierita. Ainda, os picos que surgem ou aumentam a intensidade representam o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), pois devido a pequena presença de níquel e cobre não é possível observá-los com o DRX.



**Figura 1:** Análise de difração de raios X para a cordierita e o monólito com 20% de catalisador.

As Tabela 2 exibe a distribuição de produtos e a conversão da reação realizada com 20%, 15% e 10% de catalisador depositado na cordierita, além da deposição de coque formada no catalisador após os testes catalíticos.

**Tabela 2:** Conversão, seletividade e quantificação de coque para as reações.

% Cat	Conv. (%)	Seletividade (%)								Coque (mmol/g <sub>cat</sub> )
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	
20	94,7	53,5	15,2	7,9	15,4	0,4	3,4	4,3	0,2	15,6
15	71,5	57,1	0,0	2,5	0,9	16,3	22,6	0,7	0,0	0,11
10	78,8	63,9	1,8	2,4	1,6	1,2	28,3	0,7	0,0	0,24

A partir das possíveis reações para reforma do etanol e das reações paralelas presentes nos trabalhos de MATTOS et al. 2012 e CONTRERAS et al., 2014 notou-se que para a primeira reação os produtos em maiores quantidades são o hidrogênio, acetaldeído, metano, monóxido e dióxido de carbono. O hidrogênio é formado a partir da desidrogenação do etanol e da reforma ou decomposição do acetaldeído formando CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>. Na segunda reação, os produtos em maiores quantidades são o hidrogênio, eteno e etano, indicando reações paralelas em detrimento das principais vias da reação de reforma, como a desidratação do etanol formando eteno. Já na

terceira reação, os produtos em maiores quantidades são o hidrogênio e o eteno, provavelmente devido a principal reação ocorrendo ser a desidratação do etanol.

Ainda, observou-se que quanto menor a quantidade de catalisador mais difícil a realização de reforma do etanol, visto que a vazão total de reagente permaneceu constante para todas as reações e, também, que muitos produtos intermediários são formados.

A partir da análise de oxidação a temperatura programada, verificou-se maior formação de coque para a primeira reação, já para as demais a formação foi pequena, pois como o tempo de residência era menor não houve tempo de ocorrer reações de formação de coque.

## Conclusões

Foi possível analisar o efeito da composição da *slurry* com o catalisador CuNi/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ca, sendo a composição com melhor aderência obtida com proporção de glicerina/catalisador em pó igual a 2, de água/catalisador em pó de 1,7 e a massa de álcool polivinílico 2,3% em relação a mistura de água-glicerina. Avaliando o monólito com melhor aderência de catalisador na reação de reforma do etanol com vapor d'água, foi possível concluir que quanto menor a quantidade de catalisador maior a quantidade de produtos intermediários formados, sendo o monólito com carga de 20% a melhor opção para a reação de reforma.

## Agradecimentos

Aos orientadores; ao programa institucional de bolsas de iniciação científica; às colegas de pesquisa.

## Referências

BALZAROTTI, R. et al. Ni/CeO<sub>2</sub>-thin ceramic layer depositions on ceramic monoliths for syngas production by Oxy Steam Reforming of biogas. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 40–48, 2016.

CONTRERAS, J. L. et al. Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014.

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

MUROYAMA, H. et al. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1575-1581, 2010.

30º Encontro Anual de Iniciação Científica  
10º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



11 e 12 de novembro de  
**2021**