

INFLUÊNCIA DO GÁS INERTE NA REFORMA DE ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA UTILIZANDO O CATALISADOR DE CUNI/CEO₂ SUPORTADO EM CORDIERITA.

Ana Luiza Furlan de Araújo (PIC/CNPq/FA/UEM), Marcos de Souza (Orientador),
e-mail: ra109544@uem.br.

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

Engenharias; engenharia química; reatores químicos.

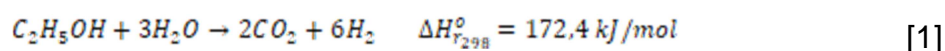
Palavras-chave: Hidrogênio; etanol; monólito.

Resumo:

Com uma demanda mundial crescente de fontes de energia renováveis, o hidrogênio se mostra como um grande candidato a ser o combustível do futuro, podendo ser obtido por meio da reação de reforma do etanol com vapor d'água. O etanol, por sua vez, é produzido a partir da fermentação da biomassa da cana-de-açúcar, matéria-prima que apresenta alta disponibilidade. Este estudo objetiva analisar a influência da presença de um gás inerte (N₂) na conversão do etanol e vapor de água em H₂, utilizando o catalisador CuNi/CeO₂ em forma de pellets e suportado em monólito de cordierita, a fim de determinar qual configuração e vazão de N₂ são mais eficazes para tal. Observou-se uma melhora na conversão quando empregado o gás inerte, porém o efeito oposto do desejado ocorreu quando esta vazão foi muito alta. Ademais, os testes catalíticos realizados com o monólito proporcionam resultados mais satisfatórios.

Introdução

Das diversas maneiras de produção de hidrogênio, a que nos interessa neste presente estudo é a obtenção através do etanol, que por sua vez é obtido da fermentação de biomassa. Utilizaremos a reforma do etanol com vapor de água, que é uma forma sustentável, sem liberação de carbono desde o começo de sua linha de produção. A reforma catalítica empregada neste estudo é a reforma com vapor d'água, que se mostra a mais eficiente na produção de hidrogênio:



Foi utilizado o catalisador CuNi/CeO₂, pelletizado e suportado em monólito de cordierita, onde foi depositado utilizando-se a técnica de dip-coating, objetivando analisar a influência o gás de arraste nitrogênio sobre a reação de reforma do

etanol e vapor de água e a conversão destes em hidrogênio, após o preparo, caracterização e aplicação do catalisador em testes catalíticos.

Materiais e Métodos

Para a síntese catalisador empregado neste estudo, Cu/Ni/CeO₂, foram utilizados óxido de cério (CeO₂), da marca Dinâmica, nitrato de níquel ((Ni(NO₃)₂·6H₂O) da marca Dinâmica, nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O) da marca Sigma-Aldrich. Após a realização dos cálculos necessários, foi feita a síntese dos catalisadores por impregnação úmida e simultânea, baseada no trabalho de Dancini-Pontes et al. (2015). O material foi peletizado e triturado, passando então por um conjunto de peneiras para que atinja a faixa granulométrica desejada. O pó com granulometria menor foi separado para ser posteriormente depositado no substrato cerâmico. Para o preparo da slurry, a mistura utilizada para impregnar o catalisador no monólito de cordierita, da marca DXY, foram necessários água deionizada, álcool poli vinílico da marca Dinâmica, catalisador e glicerina da marca Dinâmica. Com a slurry pronta, iniciou-se o processo de impregnação do substrato por dip-coating, baseado no método de Balzarotti et al. (2016). Após a obtenção da carga desejada de catalisador, o substrato foi calcinado. Os testes catalíticos foram operados no módulo de reforma de etanol com vapor d'água da Figura 1. Antes de dar início aos testes catalíticos, os catalisadores foram ativados in situ. No início da reação, no dia seguinte, a medição foi feita na primeira, segunda, terceira, quarta e quinta hora após o início da reação. Os produtos gasosos foram coletados em ampolas e analisados em cromatógrafo a gás trace GC da Thermo Finnigan equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e duas colunas cromatográficas ligadas em série, Peneira Molecular 13X e Porapak N. A programação utilizada para a temperatura foi: 45 °C por 7 min, rampa de 25 °C/min até 180 °C e permaneceu em 180 °C por 5 min. O gás padrão utilizado para as cromatografias é uma mistura fornecida pela Linde com as proporções molares: 2,0% CO₂, 2,0% CO, 10,0% C₂H₆, 10,0% C₂H₄, 5,0% CH₄, 21,0% N₂ e 50,0%. Os produtos líquidos foram coletados em vials e analisados em cromatógrafo a gás Varian 3300, equipado com detector de condutividade térmica, com a coluna capilar 10 % Carbowax 20M em CHR W HP. A programação para a temperatura durante a realização das análises foi de: 2 min a 50 °C, 25 °C/min até 100 °C e por fim 2 min a 100 °C.

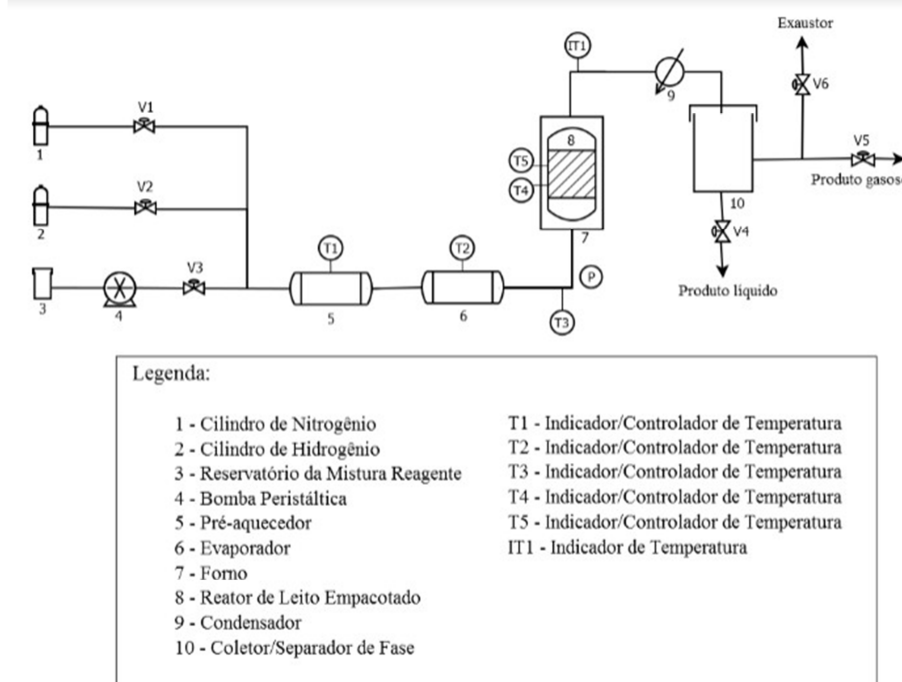


Figura 1 – Esquema ilustrativo do módulo de testes catalíticos

Resultados e Discussão

Os testes catalíticos foram realizados em duas partes, sendo uma delas com o catalisador em forma de pellets e a outra com o catalisador impregnado em monólito de cordierita. Foram testadas 3 diferentes vazões do gás inerte para cada grupo, como pode-se observar na Tabela 1, onde encontram-se as conversões médias obtidas em cada teste, possibilitando a análise da influência de ambas as variáveis.

Tabela 1 – Conversão média de cada teste catalítico.

	Teste	Forma do catalisador	Proporção de mols Etanol:N2	Conversão média (%)
Parte 1	1	Pellets	1:0	78,05
	2	Pellets	1:1	86,55
	3	Pellets	1:2	70,18
Parte 2	4	Monólito	1:0	97,81
	5	Monólito	1:1	99,85
	6	Monólito	1:2	94,71

Podemos notar o significativo aumento na conversão quando empregada a vazão de 1:1 de gás de arraste em relação ao primeiro teste, realizado sem N2, provavelmente pois o gás promove uma “limpeza” na superfície do catalisador,

removendo o coque que se forma devido a degradação dos hidrocarbonetos envolvidos na reação. Quando se utiliza Cu/Ni/CeO₂ como catalisador a deposição de coque não é tão densa (Dancini et. Al, 2015), possibilitando sua remoção pelo gás de arraste, diminuindo assim a desativação dos sítios catalíticos. Entretanto, quando a vazão foi aumentada para a proporção de 1:2, o efeito contrário do desejado ocorreu, tendo a conversão dos reagentes diminuído drasticamente, o que resultou em um valor menor, inclusive, do que o primeiro teste realizado, uma vez que em uma maior vazão o tempo de contato pode não ser o suficiente para que a reação ocorra de forma efetiva, pois diminui-se o tempo em que os reagentes permanecem dentro do reator. Assim, é notável que a presença do gás inerte é interessante para a realização da reação de reforma do etanol, desde que aplicado em uma vazão adequada. Ao analisar os dados para cada parte, vemos também que a presença do monólito aumenta exponencialmente a conversão média da reação, se tornando a opção mais interessante entre as duas.

Conclusões

Podemos concluir, a partir dos dados apresentados, que o gás inerte favorece a reação de reforma do etanol com vapor de água quando empregado em uma vazão 1:1 de nitrogênio para etanol, pois promove uma “limpeza” na superfície do catalisador, removendo o coque formado, que não é muito denso quando se utiliza Cu/Ni/CeO₂ como catalisador. A maior vazão de gás de arraste diminuiu as conversões, uma vez que em uma maior vazão o tempo de contato pode não ser o suficiente para que a reação ocorra de forma efetiva. Além disso, houve um aumento significativo da conversão na presença do monólito para todas as vazões do gás de arraste, possivelmente pela maior área de contato entre o catalisador e a mistura reagente. Desta maneira, conclui-se que utilizar uma vazão intermediária do gás inerte com o catalisador impregnado no monólito de cordierita é a alternativa mais interessante entre as apresentadas, proporcionando uma excelente conversão no produto desejado.

Referências

BALZAROTTI, R. et al. Ni/CeO₂-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.

DANCINI, I et al. Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. Elsevier, Chemical Engineering Journal, v. 273, 1 August 2015, p. 66-74.