

ANÁLISE DE SELETIVIDADE E CONVERSÃO DA REAÇÃO DE REFORMA DE ETANOL SOB INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE ENTRADA.

Pedro Henrique Viana Pichitelli Vitor (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Diogo Carrenho Berto, 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 / Processos Industriais de Engenharia Química

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Reforma do etanol; Hidrogênio verde.

RESUMO

O presente experimento foi elaborado com objetivo de estudar a influência das variáveis de entrada nas várias reações que podem ocorrer na reforma do etanol com vapor d'água. Nesse experimento foram utilizados quatro catalisadores acomodados em série no módulo reacional, os quais foram selecionados a partir dos resultados de trabalhos anteriores. A intenção de se utilizar esses catalisadores foi direcionar o caminho reacional de modo a evitar a formação de intermediários não desejáveis. O experimento foi realizado variando a vazão e a razão dos reagentes, além da temperatura de operação. Os produtos formados foram avaliados em cada condição de entrada. Os dados catalogados mostram que apesar de temperaturas mais altas (em torno de 550 °C) promoverem conversões mais altas, o caminho ideal para a obtenção de estabilidade catalítica e seletividade ao hidrogênio é favorecido em temperaturas em torno dos 300 °C.

INTRODUÇÃO

A reforma catalítica do bioetanol com vapor d'água tem sido foco de pesquisas nos últimos 20 anos por fornecer hidrogênio verde (MENG; LEUNG e LEUNG, 2007). A dificuldade vem do extenso número de reações indesejadas que, entre outros produtos, gera formação de coque e desativa prematuramente os catalisadores (BARTHOLOMEW, 2001). Visando direcionar o caminho catalítico de modo a evitar a formação de intermediários que favoreçam a produção de coque – que por sua vez causa a desativação do catalisador – este trabalho tem o objetivo de, a partir de quatro catalisadores definidos e analisados anteriormente, e arranjados em série dentro do módulo experimental, entender a influência de alguns parâmetros de entrada na seletividade ao hidrogênio e na conversão dos reagentes, de forma a criar uma base para testes mais elaborados no futuro que foquem em parâmetros de entrada que promovam as reações desejadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do trabalho foi utilizado um módulo reacional contendo um reator do tipo PBR recheado com 4 g de catalisadores (1- Cu/SnO; 2- CuNiNa₂O/Nb₂O₅; 3- Ni/alumina; 4- Ni/CeO₂), sendo 1 g de cada. Os catalisadores foram escolhidos e sintetizados com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, tal como o trabalho de SILVA et al. (2016). Para a condução do experimento foram utilizados: balança analítica, bolhômetro e cromatografia líquida e gasosa para análise de amostras.

Nos testes catalíticos, N₂ foi utilizado como gás de arraste e foram estipulados três parâmetros de entrada para serem variados: vazão líquida de reagentes (g/min), temperatura e razão água/etanol. Para cada um desses parâmetros foram testados dois valores (um inferior e outro superior): a vazão de reagentes foi de aproximadamente 50 ou 110 dm³/(g_{cat}.h), a temperatura inferior do sistema foi de 300 °C e a superior de 550 °C, e a razão molar água/etanol foi de 3 ou 10. Previamente a cada teste foram realizados a limpeza do reator, a troca e a ativação dos catalisadores. As reações foram conduzidas por 4 h, e a cada hora foram coletadas amostras para determinação da vazão de produtos líquidos e da composição das fases líquida e gasosa. Esses dados foram usados para avaliar a influência dos três parâmetros na conversão do etanol, na seletividade ao H₂ e na composição dos produtos obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar dos resultados obtidos não serem suficientes para a definição dos parâmetros ótimos de entrada, eles fornecem um indicativo de como as variáveis escolhidas interferem na conversão e na seletividade da reação. Os resultados foram analisados com base nas reações e processos descritos por MENG et al. (2007). Como a reação global desejada é $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$, a saída ideal deve apresentar o máximo de hidrogênio e dióxido de carbono.

Na Figura 1 é apresentado um gráfico obtido a partir de dados da reação conduzida na temperatura de 300°C, na razão N₂/etanol de ~2/1 e na maior razão água/etanol (10/1). Nessas condições observou-se uma conversão de etanol de cerca de 52% e uma alta seletividade por CO₂ e H₂, que indica a preferência pelo caminho reacional desejado. Na Figura 2, o gráfico apresentado foi obtido a partir da reação realizada na temperatura superior (550°C), com baixa vazão de reagentes e baixa razão água/etanol (3/1). Neste teste foi observado a conversão máxima de etanol, no entanto, ainda há presença de metano e monóxido de carbono, que são indesejáveis, pois além de reduzir a seletividade ao CO₂, podem levar à formação de coque. Outro teste catalítico, cujos resultados estão mostrados no gráfico da Figura 3, foi realizado em condições idênticas ao teste apresentado na Figura 2, exceto pela temperatura, que neste caso foi de 300°C. Com a menor temperatura a conversão foi reduzida para cerca de 46%, no entanto, foi observada uma alta seletividade ao hidrogênio. A ausência de CO₂ e a presença de acetaldeído indicam

que a reação não foi completa, e o H₂ formado vem provavelmente da desidratação do etanol.

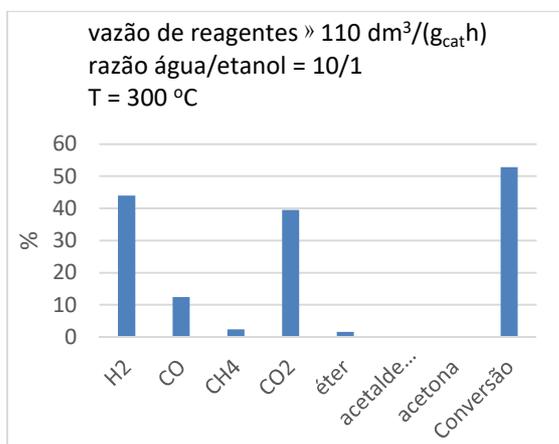


Figura 1 – Seletividade e conversão (experimento 1)

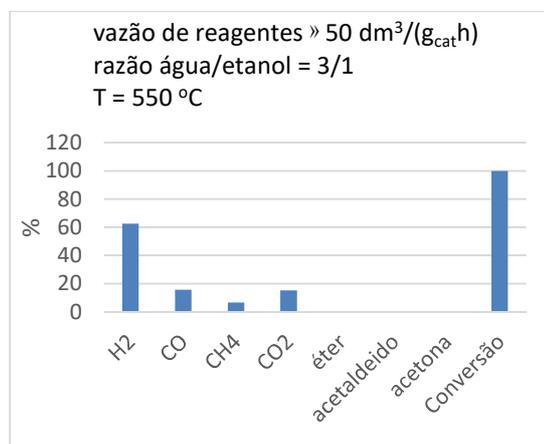


Figura 2 – Seletividade e conversão (experimento 2)

Para a obtenção do gráfico da Figura 4, um teste catalítico foi conduzido a 300°C, com alta razão água/etanol (10/1) e baixa vazão de reagentes. Neste caso houve uma elevada conversão, porém, uma expressiva produção de monóxido de carbono foi observada, o que evidencia que a reação não foi completa.

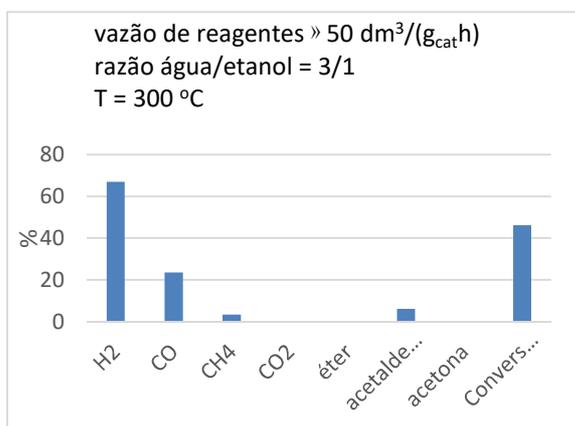


Figura 3 – Seletividade e conversão (experimento 3)

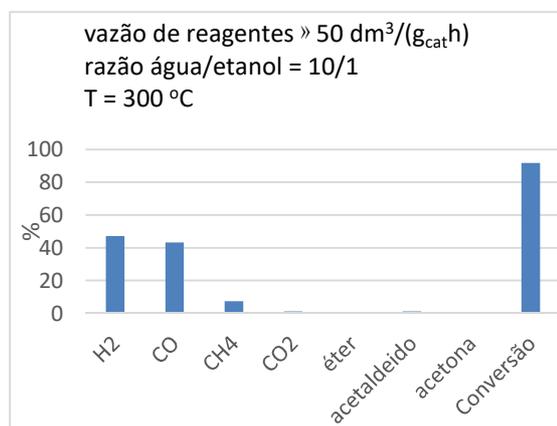


Figura 4 – Seletividade e conversão (experimento 4)

Apesar de temperaturas mais elevadas favorecerem à conversão, o caminho reacional ideal parece ser favorecido a temperatura mais baixas, em torno dos 300 °C. MENG et al. (2007) apontam que o dióxido de carbono é produzido principalmente na reação conhecida como *gas-shift*, e como atestado por JEONG et

al. (2014), esta reação tende a ocorrer em temperaturas pouco acima dos 300 °C. Uma comparação entre os experimentos 1 e 3 (Figuras 1 e 3, respectivamente) sugere que excesso de água é necessário, e uma comparação entre os experimentos 1 e 4 (Figuras 1 e 4, respectivamente) indica que uma vazão mais alta de reagentes por grama de catalisador possa induzir o caminho desejado.

CONCLUSÕES

Para uma alta conversão de reagentes, temperaturas superiores são necessárias (≥ 550 °C), mas o caminho reacional ideal, que tem o CO₂ e H₂ como principais produtos gasosos, é apenas favorecida em temperaturas mais baixas, em torno de 300 °C, a vazão de reagentes em relação à massa de catalisador também parece ser um importante fator na preferência pelo caminho catalítico desejado, com uma vazão maior tendo resultados mais promissores. Além disso, a influência da quantidade relativa de catalisadores para cada uma das reações intermediárias deve ser investigada em trabalhos futuros.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UEM, à Fundação Araucária, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro disponibilizado para a realização dessa pesquisa, bem como aos meus orientadores, especialmente à Prof.^a Isabela D. Pontes pelo apoio e motivação.

REFERÊNCIAS

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17-60, 2001.

JEONG D.; JANG W; SHIM J.; HANREVIEWON W.; Low-temperature water gas shift reaction over supported Cu catalysts. **Renewable Energy**, v. 65, p. 102-107, 2014.

MENG, N.; LEUNG D. Y. C., LEUNG M. K.H.; A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.

SILVA, F. A.; DANCINI-PONTES, I.; WURZLER, G. T.; ALONSO, C. G.; MEDINA-NETO, A.; SCALIANTE, M. H. N. O.; SOUZA, M.; MACHADO, N. R. C. F Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/NbxOy catalysts obtained by different preparation methods. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, p. 8111-8119, 2016.