

Reforma do etanol com vapor d'água sob ciclos de reação-regeneração utilizando mistura de água e oxigênio para a regeneração

Pedro Tachini Garcia (PIC/CNPq/FA/UEM), João Vitor da Silva (PIC/CNPq/FA/UEM) Isabela Dancini Pontes (Orientador), Marcos de Souza (Coorientador), Maria Vitória Naranti Alves, Jhuan Carlos de Livio de Almeida. E-mail: idpontes@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química, Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Reatores Químicos.

Palavras-chave: Reforma do etanol, hidrogênio, regeneração catalítica.

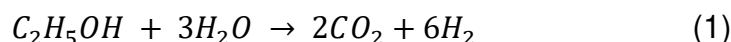
RESUMO

Este trabalho avalia a reforma do etanol com vapor d'água sob ciclos de reação-regeneração-reação, utilizando mistura de água e oxigênio para minimizar os efeitos da desativação do catalisador por coque (Morris, A.; CALVIN, B., 2015). Os resultados demonstraram regeneração eficiente, mantendo alta conversão do etanol e boa seletividade para hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Uma das dificuldades da reforma do etanol é a desativação catalítica, pois podem formar coque e outros contaminantes. A utilização de oxigênio, vapor d'água, ou de sua mistura para a regeneração dos catalisadores configura-se como uma estratégia promissora (LIU, L.; CHENG, S. Y.; LI, J. B.; HUANG, Y. F., 2007).

O hidrogênio tem um grande potencial em se tratando de fonte renovável de energia e a finalidade desta linha de pesquisa está em estudar a reação (HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; et al., 2015).



Pôde-se analisar também que a reação de reforma a vapor gera gaseificação do carbono depositado e a oxidação integral dos resíduos carbonáceos mais recalcitrantes, por meio do oxigênio controlado. Isso tende a melhorar a vida útil dos catalisadores durante os vários ciclos de reação-regeneração-reação (LÓPES, E.; DIVINS, N. J.; ANZOLA, A.; et al., 2013). Dessa forma, trata-se de um estudo com elevado potencial no campo energético, ainda, as múltiplas utilidades do hidrogênio, em especial no setor de biocombustíveis, que constitui objeto de estudo de vários campos de pesquisa científicos e tecnológicos (DEMIRBAS, A., 2007).

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento feito teve o uso de um catalisador cobre e níquel suportados em óxido de nióbio e dopados com sódio (CuNi/Nb₂O₅-Na). Foram feitas duas reações completas com uma quantidade de 5,00 g de catalisador. A reação proposta tem tempo de 14 horas, com medidas tiradas a cada 1 hora. Após a reação, o

catalisador é regenerado com duas correntes controladas, uma de vapor d'água e outra de ar comprimido, tendo essas correntes uma proporção de $1,67 \cdot 10^{-2}$ mol/min de água para $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/min de ar para a reação 1 e para a reação 2, $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/min para $5 \cdot 10^{-3}$ mol/min. Posteriormente a reação foi retomada por mais 3 a 7 horas, para avaliar as condições iniciais do catalisador logo após a regeneração, se a conversão e a seletividade voltam a ser como no catalisador fresco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a primeira reação realizada de 14h, que está mostrada na figura 1, foi realizada a regeneração com a razão de $1,67 \cdot 10^{-2}$ mol/min de água para $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol/min de ar comprimido. Após a regeneração foram retiradas 3 medidas e os resultados de seletividade e conversão podem ser encontrados na Figura 2. Observa-se que a seletividade de H_2 se mantém a mesma, após a regeneração, mas a conversão, apesar de na primeira hora apresentar boa reprodutibilidade do catalisador regenerado, cai rapidamente a partir da segunda hora.

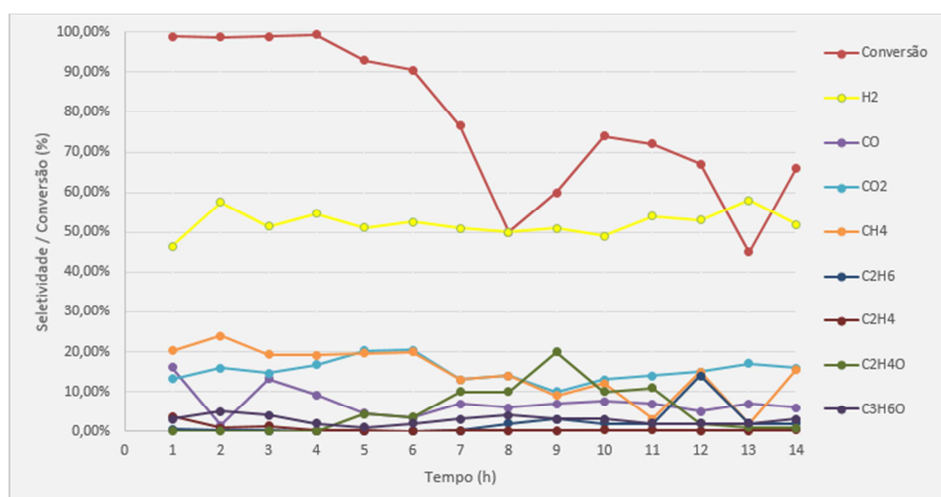


Figura 1: Conversão e seletividade pré-regeneração

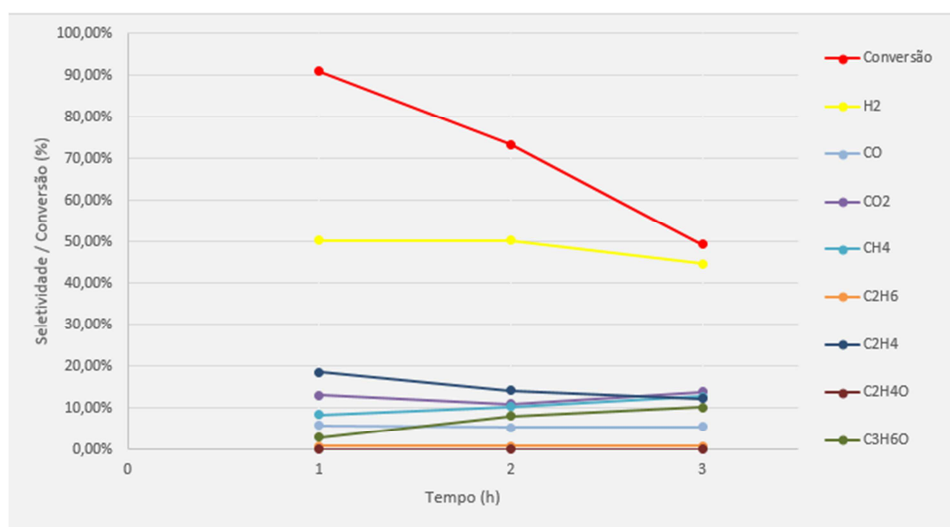


Figura 2: Conversão e seletividade pós regeneração.

A reação 2 feita com o catalisador fresco detalha a conversão e seletividade na Figura 3. A regeneração teve uma razão de $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/min de água e $5 \cdot 10^{-3}$ mol/min de ar comprimido e a seletividade e conversão da reação estão na Figura 4. Nesta figura vemos que a conversão começa alta, mas a maior seletividade é de acetaldeído. Há chance da alta vazão de ar oxidar o catalisador e apenas desidrogenar o etanol, sem seguir com os mecanismos da reforma até a quinta hora. Neste momento, o H_2 produzido na desidrogenação do etanol reduziu a fase ativa do catalisador. A partir de então a seletividade de H_2 e outros produtos aumentam significativamente e alcançam os valores de seletividade do catalisador fresco.

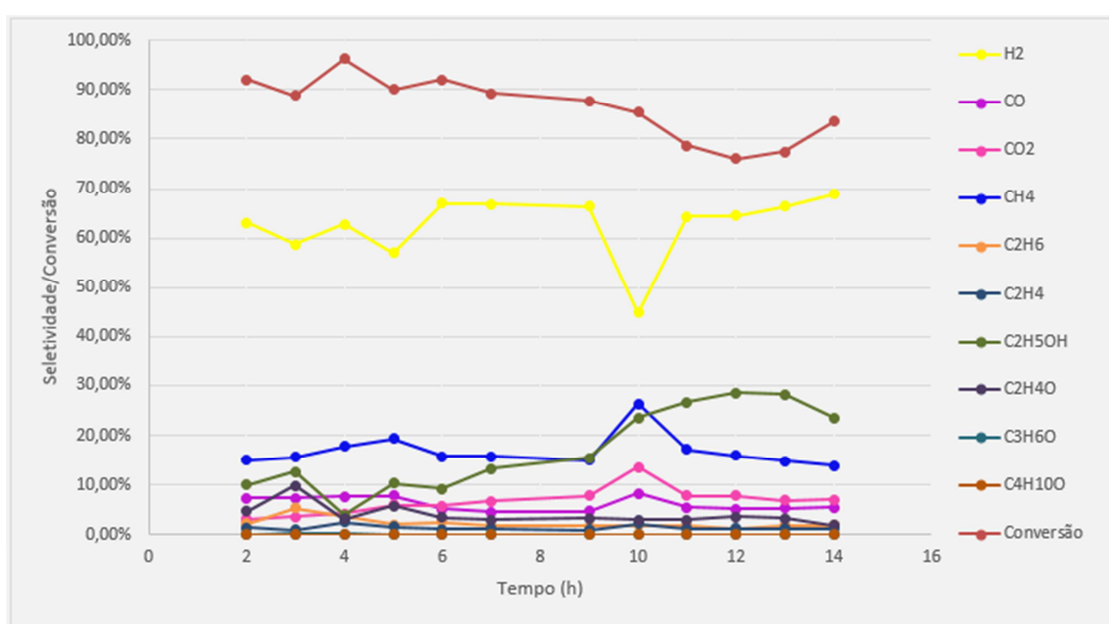


Figura 3: Conversão e seletividade pré-regeneração.

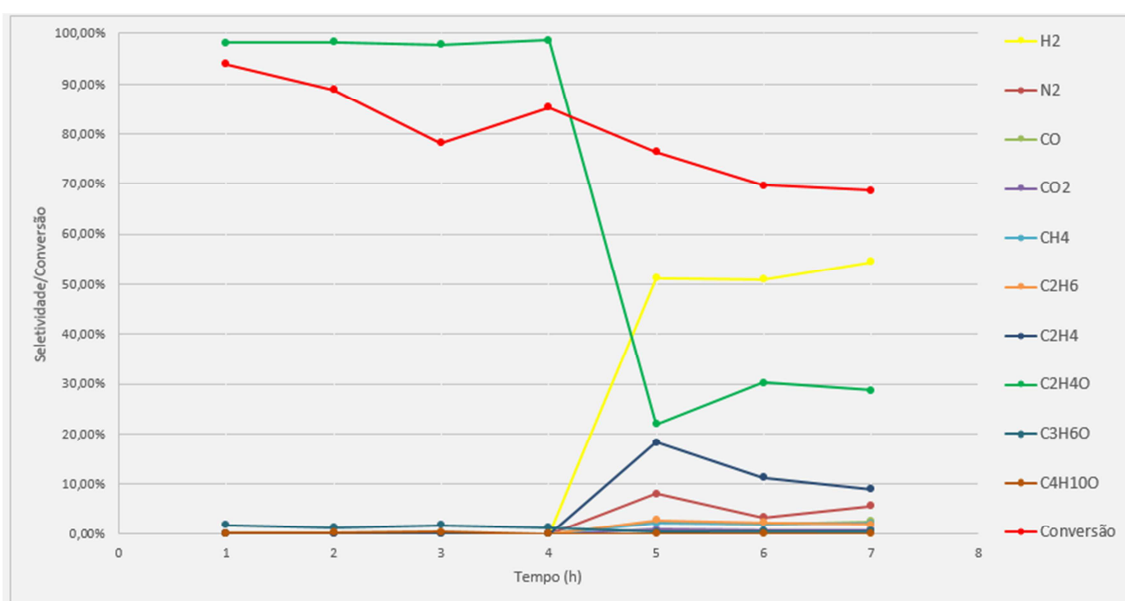


Figura 4: Conversão e seletividade pós-regeneração.

CONCLUSÕES

A regeneração com água e oxigênio mostrou-se eficaz na remoção de coque. No primeiro caso, com menor concentração de O_2 , manteve-se a conversão do etanol e a seletividade para hidrogênio em níveis elevados. No caso com maior concentração de O_2 , o catalisador desativado por oxidação da fase ativa, mas provou ser capaz de ser reativado com o H_2 produzido pela desidrogenação do etanol. Assim, o método proposto apresenta-se como uma alternativa viável e promissora para a produção sustentável de hidrogênio e à desativação por coque.

REFERÊNCIAS

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 1-18, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128506000256>

ScienceDirect+1. Acesso em: 25 setembro 2025.

HOU, T.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; WANG, D.; CAI, W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 132-148, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114010752>

ScienceDirect+1 Acesso em: 25 setembro 2025.

LÓPES, E.; DIVINS, N. J.; ANZOLA, A.; SCHBIB, S.; BORIO, D.; LLORCA, J. Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4418-4428, 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319913003066>

ScienceDirect+1 Acesso em: 25 setembro 2025.

LIU, L.; CHENG, S. Y.; LI, J. B.; HUANG, Y. F. Mitigating environmental pollution and impacts from fossil fuels: The role of alternative fuels. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 29, n. 12, p. 1069-1080, jun. 2007. Disponível em: Mitigating Environmental Pollution and Impacts from Fossil Fuels: The Role of Alternative Fuels. Acesso em: 25 setembro 2025.

MORRIS, D.; CALVIN, H. Bartholomew. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 145-269, 2015. Disponível em: Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. Acesso em: 25 setembro 2025.