

REFORMA A VAPOR DE ETANOL: ESTUDO DE CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO EM UM PROTÓTIPO REFORMADOR

Márcio Evaristo da Silva, mevaristo@feg.unesp.br¹
Marivone Nunho Sousa marivone@dequi.eel.usp.br²
José Luz Silveira, joseluz@feg.unesp.br¹

¹UNESP - Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá – Departamento de Energia
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, CEP: 12516-410, Guaratinguetá – SP (Brasil)

²USP – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena – Departamento de Engenharia Química
Estrada do campinho, s/nº - CEP: 12602-810, Lorena-SP – (Brasil)

Resumo: *A demanda por energia limpa e as alternativas energéticas que substituam ou complementem as fontes utilizadas, atualmente, tem sido um constante desafio para estudiosos e pesquisadores. O hidrogênio combustível é uma importante alternativa para a redução dos impactos ambientais causados pelas emissões de gases provenientes de combustíveis de origem fóssil. Nesse contexto, o etanol como fonte geradora de hidrogênio tem várias vantagens comparadas a outro combustível primário. Dentre os principais processos de produção de hidrogênio, encontram-se os processos eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos. A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio em escala industrial. É um processo termoquímico que utiliza mais de uma etapa catalítica, é endotérmico e consiste na conversão catalítica da mistura vapor d'água e hidrocarboneto ou álcool em hidrogênio. Um dos caminhos promissores para a produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono via reações catalíticas de reforma a vapor de etanol é o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, tais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos. O objetivo deste trabalho é apresentar os estudos realizados com catalisadores mono e bimetálicos (Ni, Cu; Pt; Pd) suportados em óxidos de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), céria (CeO_2) e óxidos mistos $Al_2O_3-CeO_2$; $Al_2O_3-ZrO_2$; CeO_2-ZrO_2 . Além disso, almeja-se, também, mostrar alguns ensaios experimentais realizados em um protótipo reformador de etanol.*

Palavras-chave: *Hidrogênio, Reforma a vapor, Etanol, Catálise*

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o grande interesse no uso de compostos contendo hidrogênio para o armazenamento, transporte ou uso deste como combustível não poluente e de alto poder calorífico tem sido causado não apenas por seus benefícios ambientais de longo prazo, mas também por seu potencial de estimular inovações. O Hidrogênio é uma fonte de energia limpa (livre de carbono), que pode ser utilizada diretamente em sistemas a combustão interna ou convertidos em energia elétrica através de células a combustíveis (sistemas que apresentam maior eficiência comparada a outros sistemas de energia). Portanto, o desenvolvimento de células a combustível, assim como muitas outras tecnologias vantajosas, está diretamente ligado ao desenvolvimento de sistemas eficientes de processamento de combustíveis para a obtenção de hidrogênio (Silva, M.E. et al., 2009; Benito, M. et al., 2007; Soyal-Baltacioglu, F. et al., 2008).

O hidrogênio pode ser produzido através de diferentes processos. Entretanto, para se conseguir a vantagem ambiental do hidrogênio é importante que a rota tecnológica de produção seja ambientalmente correta. A reforma a vapor de gás natural é o principal processo de produção de hidrogênio em escala industrial. Além do gás natural, outras matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são: metanol, gasolina e etanol. Entre as várias matérias-primas de origem fóssil ou renovável que podem ser reformadas destaca-se o etanol devido à sua origem renovável e, também, pela viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio (Silva, M.E. et al., 2007; Bi, J.L. et al., 2007; Deng, X. et al., 2008).

Como o etanol possui um grande diferencial ambiental e tendo em vista que o Brasil apresenta uma grande infraestrutura para sua produção e distribuição, então a produção de hidrogênio a partir do etanol se torna uma rota importante para o desenvolvimento da tecnologia do hidrogênio combustível, tornando-o um promissor insumo energético alternativo e renovável para o país. Nesse contexto, as reações catalíticas do processo de reforma a vapor do etanol se tornam uma das chaves tecnológicas que contribuem para a implementação de melhorias na infra-estrutura de

produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis que visam o desenvolvimento de alternativas energética e sustentável (Silveira, J.L. et al., 2008).

O desenvolvimento de novos catalisadores é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio através de reações catalíticas de reforma a vapor de etanol. Para maximizar a produção de hidrogênio é preciso preparar catalisadores e suportes apropriados. O desafio da reforma a vapor do bioetanol é a deposição de carbono no catalisador que pode causar a desativação. Contudo, a escolha de suportes adequados pode inibir o grau de deposição de carbono (um suporte ideal não deve apresentar quaisquer reações de desidratação para reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador) e a seleção das fases metálicas e do método de preparação também são importantes na determinação da estrutura eletrônica dos catalisadores. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetalicos e/ou suportes de óxidos mistos é um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa deposição de carbono (Vizcaíno, A.J. et al., 2006; Meng, N. et al., 2007).

As reações de reforma a vapor de etanol (RVE) tem sido investigada, recentemente, por vários pesquisadores utilizando metais como Pd, Pt, Ni, Co, La, Ru suportados em diferentes óxidos. Dentre os quais se encontram suportes conhecidos como alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2), que apresentaram atividades e seletividades na produção de hidrogênio através do processo de RVE. A natureza do suporte é, um dos fatores, importante para a seletividade de H_2 . Diferentes suportes podem apresentar uma larga faixa de acidez, por exemplo, desde uma baixa acidez para a sílica até a alta acidez para titânia e $\gamma-Al_2O_3$. Conforme mostra a ordem crescente relativa ao número de sítios ácidos dos seguintes suportes $SiO_2 \ll ZrO_2 < Al_2O_3 < TiO_2$ (Petre, A.L., et al., 2001; Bi, J.-L. et al., 2007; Deng, X. et al., 2008). De acordo com Sean S.-Y. Lin, et al., (2009), a atividade de metais nobres, tais como cobalto, tem sido investigada para a produção de hidrogênio em diversos suportes, tais como Al_2O_3 , MgO, ZnO, SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , e $CeZrO_2$ (Sean S.-Y. Lin a, Do Heui Kim b, Su Y. Haa; 2009).

Breen et al. (2002), mostra o comportamento dos catalisadores metálicos Rh, Pd e Pt suportados em alumina, céria e zirconia na reforma a vapor de etanol em diferentes temperaturas. No suporte alumina a ordem de atividade dos metais foi $Rh > Pd > Pt$. Entretanto, para os suportes de céria e zircônia a ordem de atividade catalítica foi $Pt=Rh > Pd$. Já Mattos, L.V. e Noronha, F.B. (2005) estudaram comportamento do catalisador de Pt preparado por impregnação do suporte CeO_2 preparado por dois métodos distintos: calcinação e precipitação do precursor $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Observaram que o catalisador de Pt/ CeO_2 preparado a partir do suporte calcinado apresentou maior capacidade de estocagem de oxigênio, maior dispersão e maior estabilidade para a oxidação parcial do etanol.

Silva M.E. et al. (2008), relatam que a utilização do sistema Al_2O_3/ZrO_2 é uma promissora alternativa, pois combina as propriedades do óxido de zircônio (ZrO_2 , óxido que apresenta promissoras características para melhorar a performance catalítica, tais como, aumento da seletividade de H_2 e diminuição da seletividade para bio-produtos indesejáveis) com as do óxido de alumínio - Al_2O_3 óxido ácido com alta área superficial e baixo custo. Já Feio, L.S.F. et al. (2008) estudou a impregnação do óxido de cério na alumina e verificou que o aumento do teor de CeO_2 nos catalisadores de Pd/x CeO_2 - Al_2O_3 resultam em uma maior conversão de metano e, além disso, que teores maiores ou iguais a 12% de CeO_2 resultam em uma maior atividade catalítica. Além disso, Lima, S.M. et al. (2008), mostra o estudo da produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol por catalisadores de Pt/ ZrO_2 , Pt/ CeO_2 e Pt/ $CeZrO_2$, no qual apresenta a comparação do desempenho dos catalisadores durante a reforma a vapor de etanol e os efeitos dos suportes nos mecanismos de reação. Relata que a natureza do suporte afeta significativamente a distribuição dos produtos obtidos na reforma a vapor de etanol a partir de catalisadores de Pt suportados. Os catalisadores Pt/ CeO_2 e Pt/ $CeZrO_2$ favorecem a produção de H_2 e CO, enquanto que o catalisador de Pt/ ZrO_2 apresentou alta produção de acetaldeído e eteno.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar estudos com catalisadores mono e bimetalicos suportados em óxidos puros, mistos e, também, mostrar alguns ensaios experimentais realizados em um protótipo reformador de etanol.

2. REFORMAS E OXIDAÇÃO PARCIAL

Há três tipos de reações que dominam a produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários para acionar células a combustível: oxidação parcial – partial oxidation (POX) e reforma autotérmica – autothermal reforming (ATR) e reforma a vapor – steam reforming (SR).

2.1. Oxidação Parcial e Reforma Autotérmica

A oxidação parcial (POX) é um processo exotérmico no qual há a reação do combustível primário com uma quantidade de oxigênio insuficiente para uma combustão completa. A oxidação parcial normalmente requer temperaturas mais elevadas do que as temperaturas utilizadas nos processos de reforma a vapor, assim, por exemplo, a oxidação parcial do gás natural e metano é conduzida na faixa de temperatura de 1500–1600 K, enquanto que a oxidação parcial de hidrocarboneto mais pesados em temperaturas na faixa de 1150–1900 K. Entretanto, a eficiência global pode estar sujeita a requerer energia devido à perda de calor durante o processo (Brown, L.F., 2001).

A combinação dos processos, oxidação parcial e reforma a vapor, resulta na reforma autotérmica – autothermal reforming (ATR). No processo de reforma autotérmica a oxidação parcial, etapa exotérmica, supre a energia requerida pela, etapa endotérmica, reforma a vapor. Neste caso, para se manter as condições de temperaturas das reações

desejadas, é essencial que se tenha um rigoroso controle da quantidade de oxigênio fornecida na entrada da mistura reacional. Os principais produtos deste processo são monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio (Brown, L.F., 2001).

2.2. Reforma a Vapor

A reforma a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio em escala industrial. É um processo que utiliza mais de uma etapa catalítica, é endotérmico e consiste na conversão catalítica da mistura vapor de água e hidrocarboneto ou álcool em hidrogênio. A reforma a vapor pode ser um processo externo que ocorre dentro de reformadores ou pode ser um processo interno no qual a reforma ocorre dentro das células de combustível, que operam a altas temperaturas, próximos aos locais eletroquimicamente ativos (Silva, M.E., Souza, A.C., Silveira, J.L., 2008; Silva, M.E., 2005; Silva, M.E., et al. 2004).

A produção de hidrogênio através da reforma a vapor ocorre, basicamente, em duas etapas catalíticas, sendo que uma etapa ocorre em altas temperaturas “reações de reforma a vapor – Steam Reforming Reactions (SRR)” e a outra etapa em temperaturas mais baixas “reações de deslocamento água-gás – Water Gas Shift Reactions (WGSR)” (Silva, M.E., 2005). Na primeira etapa conforme mostra a Eq. (1) “SRR do metano”, há a conversão catalítica da mistura combustível/vapor d’água em um fluxo de gases de síntese que apresenta, geralmente, como produtos majoritários o H₂ e CO₂ e, como produtos secundários o CO, CH₄ e outros subprodutos que depende dos parâmetros de operação do processo de reforma.



Além da reação de reforma a vapor uma outra reação que aparece na maioria dos sistemas de processo de reforma a vapor é a reação de deslocamento água-gás – water gas shift reaction (WGSR). Esta etapa do processo remove parte do CO e produz hidrogênio adicional através da reação catalítica reversível exotérmica entre o CO e vapor de água conforme mostra a Eq. (2).



Esta etapa do processo se torna necessário devido à quantidade de CO presente nos produtos dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial e, principalmente, pelos limites de concentração de CO suportados por determinados tipos de célula a combustível. Como, por exemplo, as células a combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC) suportam no máximo 50 ppm de monóxido de carbono no fluxo de alimentação do ânodo, então, torna-se necessário remover o CO antes de promover a alimentação deste tipo de célula a combustível com o gás de síntese proveniente do sistema de reforma a vapor (Mathiak, J., 2004).

De acordo Santos, M.S. et al. (2005) a reação de deslocamento, WGSR, é favorecida por temperaturas baixas e excesso de vapor. Industrialmente a reação é conduzida em duas etapas, de modo a obter velocidades que a tornem viável comercialmente. A primeira etapa é conhecida como reação de deslocamento a altas temperaturas, ou reação de HTS (High Temperature Shift) e ocorre na faixa de 592 a 723 K, condição em que é favorecida cineticamente. A segunda etapa é conduzida em baixas temperaturas (473 a 523 K), sendo favorecida termodinamicamente e denominada reação de deslocamento a baixas temperaturas, LTS (Low Temperature Shift).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparação dos suportes puros Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂

Os suportes de Al₂O₃ e ZrO₂ foram preparados a partir do processo de precipitação usando soluções precursoras de nitrato de alumínio Al(NO₃)₃.9H₂O (0,5M) (99% Aldrich); oxinitrato de zircônio ZrO(NO₃).xH₂O (0,2N) (99% Aldrich) e hidróxido de amônio NH₄OH (6N) (28-30% NH₃ Aldrich). As respectivas precipitações consistiram em gotejar a solução de precursora de Al⁺³ e Zr⁺⁴, com auxílio de uma bomba peristáltica, uniformemente, sobre a solução de hidróxido de amônio (6N) em excesso, sob agitação constante, mantendo-se o pH=10. Após a precipitação os sistemas ficaram em repouso para o envelhecimento por 16 h a 298K. Após o envelhecimento, os precipitados foram filtrados e lavados com água destilada a 333K, para remoção do agente precipitante, até as águas de lavagens atingirem pH neutro e teste negativo com nitrato de cobre. Em seguida, os hidróxidos obtidos foram secados em estufa a vácuo marca Heraeus Vacutherm por 16h na temperatura de 343 K. Após resfriamento, em um dessecador, os materiais foram triturados e submetidos ao tratamento de calcinação em mufla marca Quimis a 773K por 3h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

O suporte CeO₂ foi preparado a partir do precursor hexanitrato de cério diamônico (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ através de calcinação em mufla marca Quimis a 1073K por 1h com aquecimento controlado a partir da temperatura ambiente na taxa de 10°C por minuto (10°C/min). Neste caso o tratamento térmico é responsável pela decomposição do sal precursor para obtenção da fase oxida.

3.2. Preparação dos suportes mistos Al_2O_3 -25% ZrO_2 , Al_2O_3 -25% CeO_2 , CeO_2 -25% ZrO_2

Os suportes mistos de Al_2O_3 -25% ZrO_2 e CeO_2 -25% ZrO_2 foram obtidos por co-precipitação das soluções precursoras de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,5M) (99% Aldrich); oxinitrato de zircônio $\text{ZrO}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,2N) (99% Aldrich); $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (98,5% Aldrich) e hidróxido de amônio NH_4OH (6N) (28-30% NH_3 Aldrich). As co-precipitações foram obtidas a partir das respectivas soluções precursoras, as quais foram misturadas e gotejadas, com auxílio de uma bomba peristáltica, uniformemente, sobre a solução de hidróxido de amônio (6N) em excesso, sob agitação constante, mantendo-se o $\text{pH}=10$. Após as precipitações os sistemas ficaram em repouso para o envelhecimento por 16 h a 298K. Após o envelhecimento, os precipitados foram filtrados e lavados com água destilada a 333K, para remoção do agente precipitante, até as águas de lavagens atingirem pH neutro e teste negativo com nitrato de cobre. Em seguida, os precipitados obtidos foram secados em estufa a vácuo marca Heraeus Vacutherm por 16h na temperatura de 343 K. Após resfriamento, em um dessecador, os materiais foram triturados e submetidos ao tratamento de calcinação em mufla marca Quimis a 773K por 3h com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O óxido misto Al_2O_3 -25% CeO_2 foi obtido por impregnação seca da alumina Al_2O_3 , utilizando-se solução aquosa de hexanitrito de cério diamônico $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ como precursor, de modo a obter um teor de CeO_2 igual a 25%(m/m).

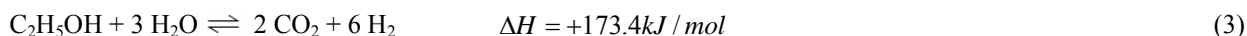
3.3. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores mono e bimetalícos foram preparados pelo método de impregnação seca (também chamado de impregnação incipiente) usando as respectivas soluções aquosas contendo os respectivos precursores, de modo a obter os teores desejados. Após a impregnação, os catalisadores são submetidos a tratamentos térmicos de secagem em estufa por 16 h à temperatura de 343K e calcinação em mufla marca Quimis por 3h a 773K para remoção de água e estabilização térmica.

O desempenho e a durabilidade do catalisador são determinados pela formulação do catalisador. Catalisadores impregnados são geralmente mais resistentes que os precipitados, e isso é uma das razões para o maior uso destes catalisadores. Quando comparamos as atividades de diferentes tipos de catalisadores é necessário levar em conta seu conteúdo de metal.

4. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA RVE

A análise termodinâmica química do processo de reforma a vapor de etanol (RVE), Eq. (3), para a obtenção de hidrogênio, não ocorre em uma única etapa e, está vinculado a um grupo de etapas elementares que envolvem intermediários orgânicos, nos quais muitas reações parciais podem ocorrer dependendo do catalisador e das condições de reação (Vizcaíno, A. J. et al., 2006; Silva, M. E. et al., 2007).



O mecanismo das principais reações inclui rotas de desidrogenação ou desidratação conforme mostra a Figura 1.

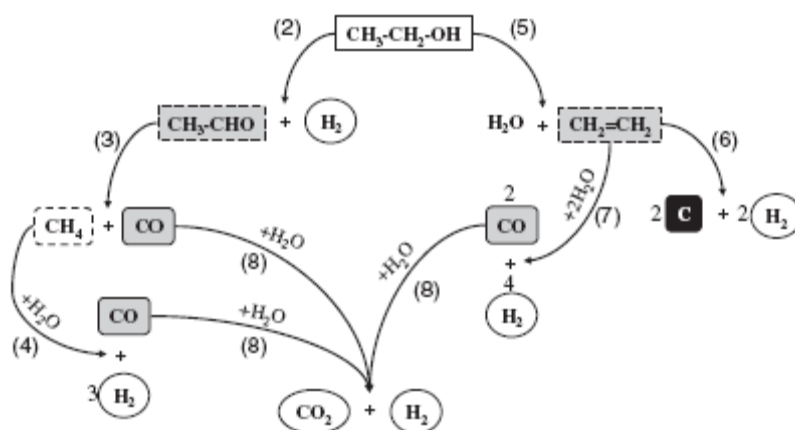


Figura 1 - Reações da reforma a vapor de etanol (Vizcaíno, A. J. et al., 2006).

De acordo com as etapas do mecanismo da reação de reforma a vapor de etanol, Fig. 1, a reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário, Eq. (4), o qual pode favorecer descarbonização do metano e do monóxido de carbono, Eq. (5). O metano por sua vez pode produzir hidrogênio e monóxido de carbono Eq. (6).





Por outro lado, as reações de desidratação produzem etileno como produto intermediário, Eq. (7), o que é facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa provocando a desativação do catalisador Eq. (8). Etileno, também, pode reagir com a água na reação de reforma a vapor produzindo hidrogênio e CO Equação (9).



O monóxido de carbono gerado na etapa anterior pode ser subsequentemente transformado em CO_2 através da reação de troca água-gás, Eq. (10), que produz mais hidrogênio.



A equação (10) mostra a reação catalítica de troca água-gás que consiste na produção adicional de hidrogênio e na eliminação de parte do monóxido de carbono realizada através de um reator catalítico denominado de reator de troca “*shift reactor*”. Isto é, o monóxido de carbono é reagido com vapor de água, formando hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é realizada a temperaturas menores 523K e, devido à reação de simples troca ser limitada pelo equilíbrio, a conversão de monóxido de carbono é incompleta, o que requer uma etapa adicional de remoção no caso de alimentação de uma célula a combustível do tipo PEM a qual requer mínimas quantidades de monóxido de carbono.

Portanto, além da seleção das fases metálicas, a escolha do suporte também é muito importante, principalmente, porque o suporte não deve apresentar quaisquer reações de desidratação para reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador conforme sugere o mecanismo da reação (5), Figura 1.

Alberton, A.L. et al., (2007) apresentam várias técnicas para avaliar a formação do carbono e sua influência na reforma a vapor de etanol. E mostram uma análise termodinâmica da reação de formação de carbono feita a partir da minimização da energia livre de Gibbs como função da temperatura e de várias razões $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, como mostra a Figura 2. Tais resultados estão de acordo com os observados por Vasudeva, K. et al. (1996) e Mas, V. et. al. (2006), onde a formação de carbono mostrou ser desfavorecida em altas razões $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Este comportamento sugere que a reação endotérmica de decomposição do metano predomine na faixa de temperatura de 773 a 873 K, Equação (11).



A gaseificação do carbono e a reação de Boudouard pode ser também uma rota importante para a remoção ou deposição do carbono dependendo das condições empregadas, Equações (12) e (13).



Pode-se observar que, Fig. 2, para razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ acima de 3, a deposição do carbono é praticamente zero acima de 600 K.

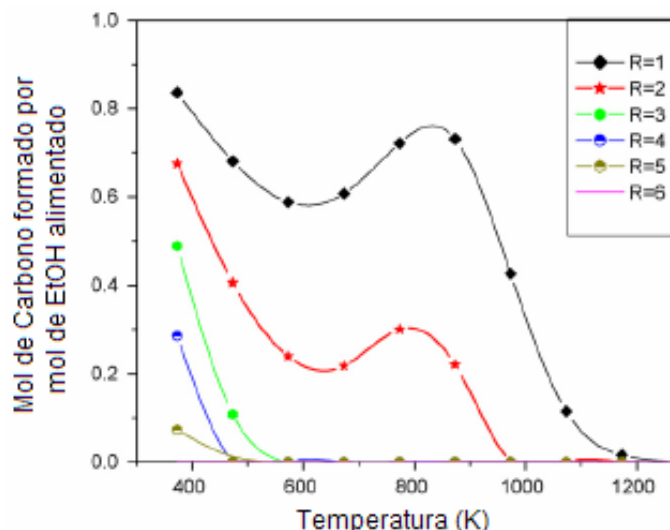


Figura 2 - Mols de carbono formado por mol de etanol alimentado para várias $R = \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ em função da temperatura (Alberton, A.L. et al. 2007).

4.1. Medida Catalítica

A atividade catalítica das amostras de catalisadores preparados para a reação de reforma a vapor do etanol (RVE), foram testadas em um micro-reator de leito fixo à pressão atmosférica. Foram colocados 50 mg de catalisador no micro-reator tubular diferencial de vidro borossilicato, com diâmetro interno de 15 mm. O gás de síntese do reator foi analisado através de cromatografia gasosa.

Antes da reação, os catalisadores foram submetidos à secagem em estufa por 2h à temperatura de 120 °C. Após um resfriamento até a temperatura ambiente, em dessecador, realizou-se a pesagem das amostras dos catalisadores e introdução da amostra no micro-reator. Em seguida, foi realizada uma limpeza do sistema reacional através da passagem de um fluxo de N_2 de 100 cm^3/min à temperatura ambiente durante 10 min e, posterior, aquecimento do micro-reator até 400 °C (durante o qual foi realizado um ajuste do fluxo de N_2 de 100 cm^3/min para 50 cm^3/min a partir dos 100 °C). A ativação dos catalisadores foi realizada através de redução com passagem de fluxo de H_2 , a 50 cm^3/min à temperatura de 400 °C durante 2 horas.

Após a ativação e realização de uma limpeza no sistema reacional com a passagem de um fluxo de N_2 de 100 cm^3/min à 400 °C durante 30 min, o micro-reator foi fechado e iniciou-se a passagem de fluxo de N_2 pelo conjunto saturador-condensador a 20°C, por cerca de 15 minutos, mantendo-se o reator isolado para atingir a estabilização da composição da mistura de alimentação etanol/água, purgar o ar atmosférico presente no conjunto saturador-condensador e, além disso, possibilitar a análise da mistura reacional por cromatografia gasosa. A abertura da mistura reacional para o reator e seqüência de análises dos produtos da reação, foi regularmente espaçada de 6 minutos, num total de 1 hora de reação sob regime cinético.

Os produtos da reação foram separados e quantificados através dos seguintes equipamentos utilizados no sistema de reforma a vapor experimental: cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, com detector de ionização de chama; Colunas Porapak Q e Molecular; Integrador-processador (Varian modelo 4270) para análise dos produtos da reação; Controlador de vazão de gases Matheson, com quatro canais independentes; Banho termostático para controle de temperatura, fabricados pela Optherm, com o objetivo de manter constante a pressão parcial de reagente na mistura gasosa etanol/água; Forno elétrico tubular equipado com indicador/controlador de temperatura (marca Robert Schaum).

A avaliação da atividade da RVE e seletividade (S_i) das substâncias dependem da conversão de etanol ($\%C_{\text{EtOH}}$), da distribuição dos produtos e da produção de hidrogênio ($\%H_2$). A conversão de etanol ($\%C_{\text{EtOH}}$), produção de hidrogênio ($\%H_2$) e seletividade de hidrogênio (S_{H_2}) foram calculadas de acordo com as Eqs. (14), (15) e (16) conforme mostra outros estudos (Benito, M. et al., 2007; Bi, J. L. et al., 2007; Deng, X. et al., 2008; Hernández, R. P. et al. 2008).

$$\%C_{\text{EtOH}} = \frac{(A_{\text{EtOH}(in)}) - (A_{\text{EtOH}(out)})}{A_{\text{EtOH}(in)}} \times 100 \quad (14)$$

$$\%H_2 = \frac{A_{H_2(out)}}{A_{Total}} \times 100 \quad (15)$$

$$S_{H_2} = \frac{A_{H_2}}{\sum A_{Produtos}} \times 100 \quad (16)$$

4.2. Influência da temperatura

A dependência da energia de Gibbs com a temperatura pode ser expressa de vários modos diferentes, dependendo da conveniência do problema. Conforme apresentado na Fig. 3 e nas Eq. (17) e (18).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (17)$$

$$d\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^{\circ}}{T^2} \quad (18)$$

A Fig. mostra a variação da energia de Gibbs (ΔG°) em função da temperatura para a reforma a vapor de etanol, na qual se pode observar que próximo a 790 K a ΔG° torna-se nula indicando que a reação ocorre em altas temperaturas, ou seja, o ΔH° é positivo. E, além disso, a intersecção da reta com o eixo horizontal apresenta um valor positivo o que indica que a reação é endotérmica.

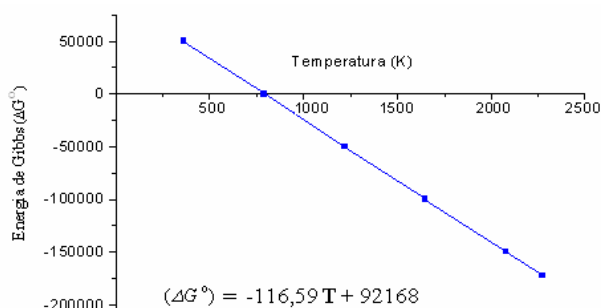


Fig.3. Variação da energia de Gibbs em função da temperatura.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na temperatura da reação de reforma do etanol proporcionará uma maior formação de produtos. Portanto, a reação global da reforma a vapor do etanol é favorecida pela temperatura, ou seja, um aumento de temperatura corresponde a um aumento da concentração de equilíbrio dos produtos.

4.3. Influência da pressão

De acordo com o princípio de Le Chatelier, um aumento na pressão operacional da reação global de reforma a vapor do etanol proporcionará um deslocamento no equilíbrio da reação no sentido de diminuir o número de moles. Isto é, um aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes. Portanto, um aumento da pressão acarreta uma diminuição do grau de avanço da reação global de reforma a vapor do etanol e, conseqüentemente, diminui a produção de hidrogênio. A Fig. mostra o comportamento do grau de avanço da reação global da reforma a vapor do etanol em função das diferentes pressões e temperaturas. Pode-se observar que, com exceção do comportamento na temperatura de 573 K, o grau de avanço não apresenta uma variação significativa com a variação da pressão. Portanto, pode-se concluir que a variação da pressão não favorece a produção de hidrogênio.

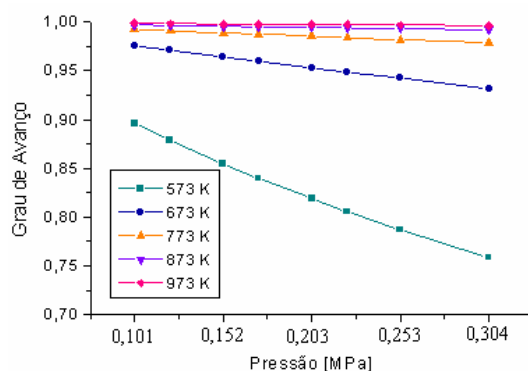


Fig.4. Grau de avanço em função da pressão em diferentes temper

5. Ensaios experimentais em sistema reformador

A Fig. 5 mostra um esquema com os componentes do sistema de produção de hidrogênio através da reforma a vapor do etanol seguido por um sistema de purificação do gás de síntese operando com duas colunas em ciclos PSA, para aplicação em célula a combustível do tipo PEM (Proposto e desenvolvido pelo Grupo de Otimização de Sistemas Energéticos - www.feg.unesp.br/gose).

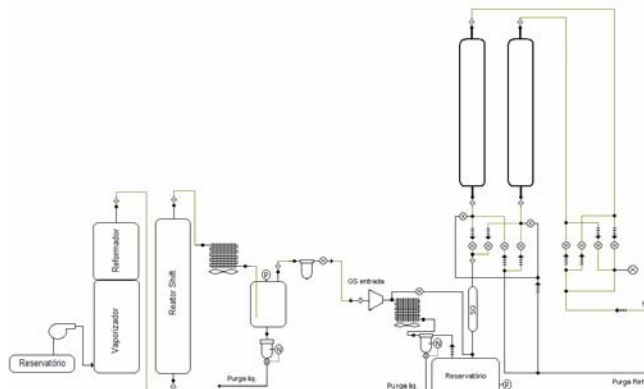


Fig.5. Sistema de reforma a vapor – Purificação – Gás de síntese.

Os componentes principais da etapa de reforma a vapor do etanol mostrados na Fig. 1 são: bomba dosadora, vaporizador, reator catalítico de reforma “reformador” e um reator catalítico de troca água-gás “*reator shift*”. A bomba dosadora realiza a alimentação da mistura (água destilada – etanol) e o vaporizador promove a vaporização da mistura que alimenta o primeiro reator catalítico “reformador”, etapa de alta temperatura onde ocorrem as reações de reforma a vapor que formam uma mistura gasosa rica em hidrogênio. Em seguida, esta mistura gasosa é submetida ao processo catalítico do reator “shift” que remove parte do CO e produz hidrogênio adicional para o sistema. O gás de síntese rico em hidrogênio após o sistema de reforma a vapor é submetido a um sistema de purificação por adsorção molecular PSA (*Pressure Swing Adsorption*) para minimizar as impurezas, principalmente, as concentrações de CO. Desta forma, o gás de síntese rico em hidrogênio após o sistema de purificação PSA pode alimentar uma célula a combustível do tipo PEM, pois apresenta baixas concentrações de CO (Silva, M.E. et al., 2007; Silva, M.E., 2005).

A Fig. 6 mostra o sistema de reforma a vapor do etanol proposto associados às tecnologias de células a combustíveis. De acordo com as tecnologias de células a combustíveis e as características do sistema de reforma a vapor é possível implementar a operação em conjunto do processo de reforma a vapor com vários tipos de células a combustíveis.

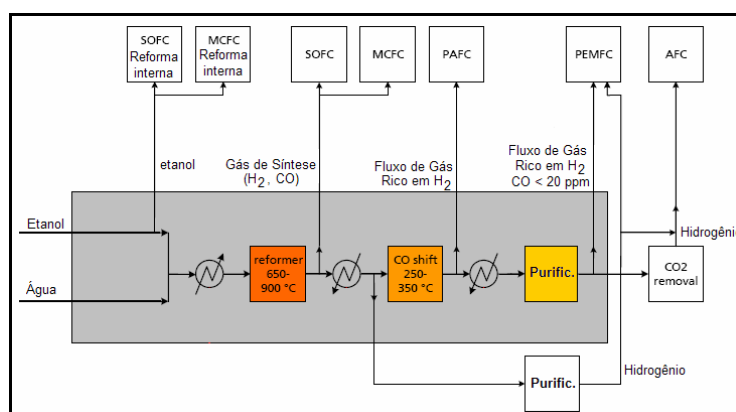


Fig.6. O sistema de reforma a vapor de etanol e as tecnologias de células a combustíveis (Aiche, T., 2005).

Os ensaios experimentais foram realizados no protótipo reformador seguido do purificador por adsorção molecular. Antes dos ensaios os catalisadores Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ e Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ foram reduzidos em fluxo de H₂/N₂, respectivamente, a 773K e 503K. A Tabela 1 mostra os parâmetros de operação dos componentes do sistema.

TABELA 1
PARÂMETROS DE OPERÇÃO DO SISTEMA

COMPONENTE DO SISTEMA	PARÂMETRO DE OPERAÇÃO
Vaporizador	Razão volumétrica água/etanol: (1-3) Temperatura dos gases gerados: 923 K
Reformador	Catalisador: NiCu / γ -Al ₂ O ₃ Temperatura de reação: 923 K; 1 atm
Reator Shift	Catalisador: CuZnO/ γ -Al ₂ O ₃ Temperatura de reação: 493 K; 1 atm
Purificador	Leitos de adsorção molecular: ciclos PSA Vazão de alimentação: 25 l/min, 0,4 bar Temperatura de alimentação: 40°C (máx) Pressão de entrada: 0,6 bar Pressão de trabalho: 6,5 bar

6. RESULTADOS

6.1. Desempenho do catalisador NiCu/ γ -Al₂O₃

O catalisador utilizado apresentou um desempenho melhor de sua atividade catalítica para reforma a vapor do etanol e seletividade para a produção de hidrogênio próximo a 886 K, conforme mostra a Fig. 7. Nesta temperatura atingiu-se uma concentração molar de hidrogênio da ordem de 68% e concentrações de monóxido de carbono em aproximadamente 6%, numa situação em que os reagentes foram associados em sua proporção estequiométrica. Os produtos da reforma a vapor do etanol foram quantificados através da técnica de análise de cromatografia gasosa. Para altas concentrações das substâncias, utilizou-se um TCD (*Thermal Conductivity Detector*), uma coluna Porapak N de 3,6 m (80-100 malhas) seguida por uma coluna recheada por uma peneira molecular 5 Å de 0,9 m (60-80 malhas) e argônio como fase móvel.

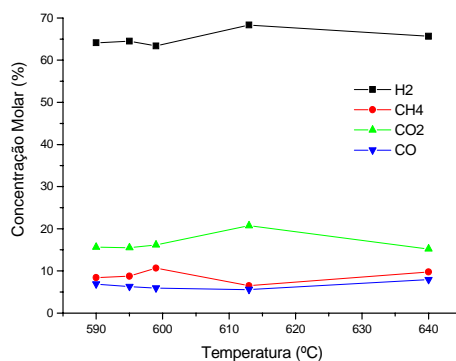


Fig. 7. Desempenho do catalisador NiCu/ γ -Al₂O₃ na reforma a vapor do etanol.

Os testes foram realizados com o reator numa situação de estabilidade térmica com flutuações não superiores a 4°C e com a mistura etanol/água sendo fornecida na vazão de 40 mL.h⁻¹. Nesta situação, a atividade catalítica do sistema testado foi sempre superior a 93%. A análise do gás de síntese mostrou que 5,38 mols de hidrogênio foram produzidos para cada mol de etanol processado, na temperatura de máxima produção deste gás, o que implica numa eficiência catalítica, obtida em relação à estequiometria da reação global do processo, de aproximadamente 89,7%.

6.2. Ensaios experimentais

As análises cromatográficas dos ensaios foram realizadas em um cromatógrafo a gás configurado com coluna porapak N e peneira molecular 5A.

A Tabela 2 mostra o resultado da análise cromatográfica do gás de síntese obtido nos ensaios experimentais do sistema de reforma a vapor de etanol. Observa-se uma alta produção de hidrogênio e baixas concentrações de CO; CH₄ e CO₂ sugerindo que as reações de reforma e de deslocamento água-gás foram altamente favorecidas nas temperaturas de reação, respectivamente, a 923 K e 493 K.

TABELA 2
RESULTADO DA ANÁLISE DO GÁS DE SÍNTESE – ANTES E APÓS A PURIFICAÇÃO

Amostras	H ₂ (%mol/mol)	CO (%mol/mol)	CH ₄ (%mol/mol)	CO ₂ (%mol/mol)
Gás de Síntese - Reformador	75,24	8,64	6,79	8,12
Gás de Síntese – Reformador / Purificador	99,84	< 1,0	< 1,0	< 1,0

Além disso, os resultados do gás de síntese, coletado depois do sistema de purificação por adsorção molecular PSA (*Pressure Swing Adsorption*), mostram um fluxo de gás rico em hidrogênio, isto é, 99,84 % mol/mol de H₂ e baixíssimas % mol/mol de CO, CH₄; CO₂.

7. CONCLUSÕES

Os resultados parciais obtidos mostram que a escolha de suportes adequados, a seleção das fases metálicas e do método de preparação são importantes para o desenvolvimento de novos catalisadores ativos para a reforma a vapor de etanol. O método de preparação e a utilização de suportes de óxidos mistos são promissoras alternativas para melhorar a performance catalítica, tais como, aumento da seletividade de H₂ e diminuição da seletividade para bio-produtos indesejáveis.

Os sistemas catalíticos contendo céria e óxidos mistos citados na preparação serão em breve testados no protótipo reformador, os quais devem apresentar um aumento na conversão de etanol, assim como maior produção de H₂ comparados aos catalisadores utilizados inicialmente, portanto, provendo um sistema catalítico mais ativo na reforma a vapor de etanol. Desta forma, a variação dos parâmetros estudados e os resultados obtidos corroboram a importância de desenvolvimento de novos materiais como catalisadores bimetálicos e/ou suportes de óxidos mistos como um dos caminhos promissores para se alcançar alta produção de hidrogênio com baixa formação de subprodutos na reforma a vapor de etanol.

A quantidade e concentração de hidrogênio produzido são influenciadas pelos parâmetros do processo reforma a vapor de etanol, tais como H₂O/EtOH e temperatura. O fluxo de gás de síntese rico em H₂ obtido após o sistema de purificação possibilita a utilização do hidrogênio produzido como insumo para produção de eletricidade em células a combustível do tipo PEM. Portanto, pode-se concluir que a reforma a vapor de etanol consiste numa importante rota para obtenção de hidrogênio combustível, o qual pode ser utilizado para gerar eletricidade em célula a combustível possibilitando que o hidrogênio se torne um insumo energético alternativo e renovável para o país.

Além disso, o desenvolvimento desta tecnologia, também, contribui para o aumento da geração distribuída e descentralizada de energia. Desta forma, além de favorecer o avanço da tecnologia do hidrogênio combustível no país, o qual pode ser utilizado em veículos elétricos equipados com células a combustíveis, também contribui para a diminuição das emissões de poluentes ao meio ambiente.

8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico pelo suporte financeiro.

9. REFERÊNCIAS

- Aiche, T., 2005. Steam Reforming of Methane and Bio-ethanol: Post-Graduate Course Bioenergy - Theory & Applications, Department of Energy Technology, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE), Helsinki University of Technology – HUT, pp. 18-19.
- Alberton, A.L., Souza, M.M.V.M., Schmal, M., 2007. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*. vol. 123, pp. 257-264.
- Benito, M., Padilla, R., Rodríguez, L., Sanz, J.L.; Daza, L., 2007. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: Effect of active phase and zirconia structure. *Journal of Power Sources*. v. 169, p. 167–176.
- Bi, J.-L., Hong, Y.-Y., Lee, C.-C., Yeh, C.-T., Wang, C.-B., 2007. Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. vol. 129, pp. 322–329.
- Breen, J.P., Burch, R., Coleman, H.M., 2002. Metal Catalysed Steam Reforming of Ethanol in the Production of Hydrogen for Fuel Cell Applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, pp. 65-74.

- Brown, L.F., 2001. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 381-97.
- Deng, X.; Sun, J.; Yu, S.; Xi, J.; Zhu, W.; Qui, X.; 2008. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 1008-1013.
- Feio, L.S.F., Hori, C.E., Mattos, L.V., Zanchet, D., Noronha, F.B., Bueno, J.M.C., 2008. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 348, pp. 183-192.
- Hernández, P.R., Galicia, G.M., Anaya, M.D., Palacios, J., Chavez, C.A., Alatorre, A., 2008. Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 4569-4576.
- Lima, S.M., Silva, A.M., Cruz, I.O., Jacobs, G., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B., 2008. H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 138, pp. 162-168.
- Mas, V. Kipreos, R., Amadeo, N., Laborde, M., 2006. Thermodynamic Analysis of Ethanol/Water System with the Stoichiometric Method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 3, pp. 21-28.
- Mathiak, J., Heinzl, A., Roes, J., Kalk, T., Kraus, H., Brandt, H., 2004. Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, vol. 131, pp. 112-119.
- Mattos, L.V., Noronha, F.B., 2005. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, Vol. 233, pp. 453-463.
- Meng, N.; Leng, D.Y.C.; Leung, M.K., 2007. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3238-3247.
- Petre, A.L., Auroux, A., Gélin, P., Calararu, M., Ionescu, N.I., 2001. Acid-base properties of supported gallium oxide catalysts, *Thermochimica Acta*, Vol. 379, pp. 177-185.
- Santos, M.S., Berrocal, G.P., Fierro, J.L.G., Rangell, M.C., 2005. Caracterização de Catalisadores de catalisadores à base de níquel suportado em óxido de lantânio para a WGSR,” *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat*, Vol. 2, pp. 825-830.
- Sean S.-Y. Lin a, Do Heui Kim b, Su Y. Haa., 2009. Metallic phases of cobalt-based catalysts in ethanol steam reforming: The effect of cerium oxide. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 355, pp. 69-77.
- Silva, M.E., 2005. Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1 kW, Dissertação de Mestrado. Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.
- Silva, M.E., Silveira, J.L., Sousa, M.N., Martinelli Jr., L.C., Santos, R. e J.A. Reis, 2009. Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: Eighth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - CLAGTEE2009. Vol. 1, 6p.
- Silva, M.E., Souza, A.C., Silveira, J.L., Sosa, M.I., 2004. Preliminary technical analysis of ethanol reforming to operation of molten carbonate fuel cell. ENCIT2004 - 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Vol. 1, 10 pages.
- Silva, M.E.; Silveira, J.L.; Souza, A.C.C., 2007. Análise experimental da produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol. In: VII Congreso Latinoamericano Generación y Transporte de Energía Eléctrica. Proceedings of the CLAGTEE 2007, Vol. 1, 7p.
- Silva, M.E.; Sousa, M.N.; Silveira, J.L., 2008. Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Pd suportado em diferentes óxidos Al₂O₃, ZrO₂ e Al₂O₃-5%ZrO₂. In: Iberoamerican Workshop on Hydrogen and Fuel Cell IWHFC 2008, Proceedings of UNINDU2008, Vol. 1, 12p.
- Silveira, J.L.; Silva, M.E.; Souza, A.C.C., 2008. Thermodynamic analysis of direct steam reforming of ethanol in molten carbonate fuel cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, ASME. Vol. 5, n. 2, 144 p.
- Soyal-Baltacioglu, F.; Aksoylu, A.E.; Onsan, Z.I., 2008. Steam reforming of etanol over Pt-Ni catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 3, pp. 21.
- Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., Dhingra, D.C., 1996. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 21, pp. 13-18.
- Vizcaíno, A.J.; Carrero, A., Calles, J.A., 2006. Hydrogen production ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 1450-1461.

10. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

ETHANOL STEAM REFORMING: MONO AND BIMETALLIC CATALYSTS STUDY FOR HIDROGEN PRODUCTION IN PROTOTYPE REFORMER

Márcio Evaristo da Silva, mevaristo@feg.unesp.br¹
Marivone Nunho Sousa marivone@dequi.eel.usp.br²
José Luz Silveira, joseluz@feg.unesp.br¹

¹UNESP - Sao Paulo State University – Energy Department
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333, CEP: 12516-410, Guaratinguetá – SP (Brasil)

²USP – Sao Paulo University EEL-USP – Chemical Engineering Department
Estrada do campinho, s/nº - CEP: 12602-810, Lorena-SP – (Brasil)

Abstract. *The demand for energy cleans and energetic alternatives that replacement or supplement at sources used, in fact, has been a constant challenge to researchers. The hydrogen combustibile is an alternative important for reduction of ambient impacts caused by gas emissions from fossil fuels. In this context, ethanol as a source of hydrogen has several advantages compared to other "primary fuel". Among the main processes for producing hydrogen can cite the processes electrolytic, photolytic and thermochemical. The steam reforming is the process main used for hydrogen production on an industrial scale. The thermochemical process that present more than one catalytic step is endothermic and is consist at catalytic conversion of the mixture of water vapor and hydrocarbon or alcohol into hydrogen. One of the promising routes to produce hydrogen with low carbon deposition via catalytic steam reforming of ethanol is the development of new catalytic systems, such as bimetallic catalysts supported on mixed oxides. The aim of this work were exhibit the studies of mono and bimetallic catalysts (Ni, Cu, Pt, Pd) supported on oxides: alumina (Al₂O₃), zircônia (ZrO₂), ceria (CeO₂) and mixed oxides of Al₂O₃-ZrO₂, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂. Furthermore, it aims to also show some experimental tests performed on a prototype ethanol reformer.*

Keywords: *Hydrogen, Steam reforming, Ethanol, Catalysis*

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.