

## Efeito da dopagem com NaOH em catalisadores bimetálicos para produção de hidrogênio a partir da reforma vapor de etanol.

## Effect of NaOH doping on bimetallic catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming

### RESUMO

**Arnaldo Vinicius Dias Paes**  
[arnaldop@alunos.utfpr.edu.br](mailto:arnaldop@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil

**Fernando Alves da Silva**  
[fernandoa@utfpr.edu.br](mailto:fernandoa@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, PR, Brasil

Grande parte do hidrogênio produzido no cenário energético mundial é decorrente de processos que utilizam como matéria prima combustíveis fósseis, como metano ( $\text{CH}_4$ ), porém sua utilização acarreta em diversos problemas ambientais, devido aos poluentes lançados na atmosfera. A utilização de células à combustível (CAC) surge com um grande potencial ao utilizar hidrogênio, que por sua vez pode ser produzido através de um método denominado reforma a vapor de etanol, um processo considerado limpo visto que não há emissão de poluentes atmosféricos. Tal processo é baseado em reações catalíticas, assim, a utilização de um catalisador com boa seletividade e estabilidade garante bom rendimento durante o processo. Os testes catalíticos foram realizados utilizando catalisadores Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y$  e Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{O}$  com temperatura de reação de 450 °C e razão molar de água:etanol 10:1. O catalisador Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{O}$  apresentou maior conversão de etanol e maior seletividade ao hidrogênio quando comparado ao catalisador Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y$ , devido ao recobrimento dos sítios ácidos do suporte pela adição do dopante NaOH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cobre e níquel. Acidez. Reforma a vapor de etanol. Produção de Hidrogênio.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

Most of the hydrogen produced in the world energy scenario comes from processes which uses fossil fuels, like methane ( $\text{CH}_4$ ), as raw material, but its leads to several environmental problems, because it releases pollutants into the atmosphere. As a great potential the cell fuels arises using hydrogen, which can be produced by a method called ethanol steam reforming, which is considerate a clean process since there is no emission of atmosphere pollutants. This process is based on catalytic reactions, so the use of a catalyst with a good selectivity and stability ensures a good yield during the process. Catalytic tests were performed with Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y$  and Cu-Ni /  $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{O}$ , with a reaction temperature of 450°C and a 10: 1 water: ethanol molar ratio. Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{O}$  catalyst presented higher ethanol conversion and higher selectivity to hydrogen compared to Cu-Ni/ $\text{Nb}_x\text{O}_y$  catalyst, due to the coating of the acidic sites of the support by the addition of the NaOH dopant.

**KEYWORDS:** Cooper and nickel. Acidity. Ethanol steam reforming. Hydrogen production.

## INTRODUÇÃO

Os principais métodos de obtenção de energia têm origem na queima de combustíveis fósseis como petróleo, carvão mineral e gás natural. O consumo crescente destes combustíveis, ocasionado pelo crescimento industrial e populacional tem gerado diversos impactos ambientais devido aos gases poluentes lançados à atmosfera.

Assim, visando suprir a demanda energética e reduzir os impactos ambientais, a utilização das chamadas Células a Combustível (CAC) se torna vantajosa. Além disso, tal fonte é considerada limpa visto que não há emissão de poluentes. Estes dispositivos apresentam como produto de reação vapor d'água e energias na forma elétrica e cogeração de calor.

Catalisadores de cobre e níquel tem sido amplamente utilizado nas reações de reforma a vapor, devido a sua alta seletividade ao hidrogênio, estabilidade e conversão de etanol. Sendo que o cobre atua no processo de desidrogenação da molécula de etanol, e o níquel responsável pela ruptura da ligação carbono-carbono formando subprodutos como metano, monóxido de carbono e hidrogênio.

Assim, o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar o efeito da adição de dopante NaOH em catalisadores de cobre e níquel suportados em pentóxido de nióbio na conversão de etanol, seletividade ao hidrogênio e composição dos produtos formados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos catalisadores ocorreu através do método de impregnação úmida utilizando nitrato de níquel e nitrato de cobre como precursores da fase ativa, a fim de se obter 1% em massa de cobre e 5% em massa de níquel. Como precursor do suporte foi utilizado ácido nióbio HY-340. Os catalisadores foram calcinados a 400 °C durante 5h.

Separou-se uma pequena quantidade de catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> calcinado a 400 °C no qual foram adicionados 5 mL de NaOH para cada grama de amostra. Após a adição de NaOH, a solução foi submetida a agitação magnética durante 24h e em seguida filtrada à vácuo para remoção de excesso de líquido. Após filtragem, a amostra foi seca em estufa por um período de 24 h a uma temperatura de 100 °C.

Os testes reacionais foram conduzidos em reator de leito fixo de aço inox em formato de U ( $D_{in} = 4$  mm e  $D_{ex} = 6$  mm,  $L = 40$  cm). O sistema permite ajuste de temperatura e vazão de alimentação. A alimentação foi realizada por uma bomba peristáltica ColeParmer. Na saída, um condensador e separador de fases foi utilizado na recuperação da fase condensada e gasosa. Em todos os testes, o produto gasoso foi recolhido usando uma ampola gasométrica de vidro de 37 mL e injetado em cromatógrafo Trace ThermoFinnigan. A fração líquida foi analisada também em cromatógrafo gasoso, Varian 3300.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados dois ensaios catalíticos de reforma a vapor de etanol com temperatura de reação de 450 °C, a fim de avaliar a seletividade ao hidrogênio e a distribuição de produtos formados durante a reação bem como a conversão total de etanol. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos da composição (fração molar média ou seletividade média) dos produtos gasosos e líquidos com temperatura de reação de 450 °C sobre o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sem adição de dopante.

Tabela 1 – Rendimento médio (%) obtido sobre o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sem adição de dopante

Elemento	Percentual (%)
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	11,22
Metano (CH <sub>4</sub> )	0
Monóxido de Carbono (CO)	0
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	9
Éter Etílico ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O)	76,77
Acetaldeído (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	2,05

Fonte: Autor.

Para o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> foi possível visualizar que o principal produto formado foi o éter etílico ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) com fração molar média de 76,77 %, seguido por hidrogênio (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). A presença de sítios ácidos no suporte, característicos do pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) promove a desidratação intermolecular do etanol (Reação 1) (GUARIDO *et al.*, 2009), com formação de éter etílico, sendo que a produção deste subproduto é favorecida em temperaturas mais baixas e sítios ácidos mais fracos (MAGNOUX *et al.*, 2009). Pode-se também destacar que a formação de somente éter etílico como produto de desidratação e a ausência de etileno, proveniente de desidratação intramolecular indica que apenas um tipo ácido de sítio ácido foi formado durante a síntese do catalisador – sítio ácido de Browsted ou Lewis – e, portanto, uma distribuição homogênea de sítios ácidos sobre a superfície do nióbio (ALVES DA SILVA *et al.*, 2016). Isso também sugere que a estrutura deste óxido é única, havendo somente nióbio na forma de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou dióxido (Nb<sub>2</sub>O), que são estados de oxidação estáveis para este metal.



Ainda para este catalisador, a produção de acetaldeído pode ser atribuída a reação de desidrogenação de etanol (Reação 2), que é influenciada pela fase ativa do catalisador. Catalisadores contendo fase ativa de cobre tem sido amplamente utilizado nas reações de reforma a vapor, pois o hidrogênio se adsorve facilmente em sua forma dissociada a superfícies metálicas, o que contribui para o aumento da seletividade ao hidrogênio.



Pode-se também afirmar que apesar da baixa seletividade ao acetaldeído, este subproduto não sofre a reação de decomposição secundária (Reação 3). Tal fato, ocorre devido à ausência de subprodutos como metano e monóxido de carbono na composição da fase seca, apesar da presença do níquel como fase ativa do

catalisador, que atua principalmente na ruptura da ligação C-C. (ALVES DA SILVA *et al.*, 2016).



Houve a formação de dióxido de carbono com seletividade de aproximadamente 9%. A formação de dióxido de carbono indica que o catalisador foi seletivo para a reação global de reforma, levando a produção dos produtos finais da reação. Pode-se destacar ainda que não houve formação de CO devido a reação reversa de deslocamento gás-água (*water gas shift*, WGS, Reação 4), que pode estar relacionado pela baixa temperatura de reação e elevada fração de água na alimentação.



Tabela 2 – Rendimento médio (%) obtido sobre o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> com adição de dopante

Elemento	Percentual (%)
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	21,5
Metano (CH <sub>4</sub> )	7,21
Monóxido de Carbono (CO)	47,05
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	0
Éter Etílico ((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O)	0
Acetaldeído (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	24,33

Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 2, é possível visualizar que o principal produto formado na reação de reforma foi o monóxido de carbono. Sua elevada seletividade indica que a rota deste catalisador segue a reação de decomposição de etanol (Reação 5), no qual é produzido CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>. Apesar de se tratar de um subproduto obtido de uma reação em série, a decomposição do etanol é termodinamicamente favorável na temperatura de reação. (Guarido *et al.*, 2009).



Grande parte do CO produzido permanece na forma de subproduto, o que indica que a reação *shift* não foi favorecida. Além da decomposição de etanol, o monóxido de carbono também pode ser produzido junto ao hidrogênio a partir da reação de reforma de metano (Reação 6), sendo que esta reação é favorecida a temperaturas elevadas e altas taxas de água na alimentação. (Alvarado e Gracia, 2010).



A seletividade do acetaldeído foi maior no catalisador com dopagem quando comparado ao catalisador sem dopagem. Tal fato sugere que o recobrimento dos sítios ácidos pelo dopante modifica os níveis de interação metal-suporte e ou metal-metal, uma vez que tal propriedade é a principal responsável pelo mecanismo da reação de desidrogenação (Kumar *et al.*, 2016)

Em ambos os catalisadores não houve desidratação intramolecular (Reação 7), pois não foi observado a formação de etileno. Consequentemente, a ausência de etano é justificada pois não ocorre hidrogenação do etileno (Reação 8). Estes fatos

indicam que a utilização do dopante foi o principal responsável por inibir que reações paralelas ocorram sobre estes catalisadores.



Tabela 3 – Conversão de Etanol a 450 °C (100 mg de catalisador, razão de água:etanol 10:1, vazão de nitrogênio 5mL/s)

Catalisador	Conversão de Etanol (%)	Fração Molar de H <sub>2</sub> (%)
Cu-Ni/Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	82,57	11
Cu-Ni/Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Na <sub>2</sub> O	87,06	21,5

Fonte: Autor.

Apesar da elevada conversão, a menor produção de hidrogênio para o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> observada na Tabela 3, está relacionado com a presença de sítios ácidos na superfície do catalisador, que favorecem a reação de desidratação do etanol, formando produtos como éter etílico e água.

O catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Na<sub>2</sub>O apresentou uma composição molar de 21,5% a hidrogênio. Este aumento a hidrogênio, quando comparado ao catalisador sem adição de dopante possivelmente se deu pelo preenchimento dos sítios ácidos pelo dopante Na<sub>2</sub>O, que inibiu reações paralelas. A maior produção de hidrogênio foi resultado de reações em série de desidrogenação, decomposição e reforma parcial de metano, que juntas formam o processo global de reforma do etanol para obtenção de hidrogênio.

## CONCLUSÃO

Através dos resultados apresentados foi possível visualizar que o catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Na<sub>2</sub>O apresentou melhores resultados quando comparado ao catalisador Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> sem adição de dopante. Tal melhora no desempenho do catalisador foi atribuído ao recobrimento dos sítios ácidos da superfície do catalisador quando preenchidos pela adição de dopante sódio, que fez com que as reações de decomposição de etanol seguida pela reação *shift* se sobrepusessem à reação de desidratação intra e intermolecular, tendo como consequência maior conversão de etanol e seletividade ao hidrogênio.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo espaço concedido para realização das atividades.

## REFERÊNCIAS

ALVES DA SILVA, F., DANCINI-PONTES, I., WURZLER, G. T., ALONSO, C. G., MEDINA-NETO, A., SCALIANTE, M. H. N. O., DE SOUZA, M., FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalyst obtained by diferente preparation methods. International Journal of Hydrogen Energy, 41, 8111-8119, 2016.

GUARIDO, C. E. M., CESAR, D. SCHMAL, M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst, Catalysis Today, 142, 252-257, 2009.

MAGNOUS, F., GNEP, N.S., MAURY, S., CADRAN, N. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zelites presenting similar Brosted acidity. Applied Catalysis A: General, 367, 39-46, 2009.

ALVARADO, F. D., GRACIA, F. Steam reforming of etanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis including diferente carbono deposits representation. Chemical Engineering Journal, 165, 649-657, 2010.

KUMAR, A., PRASSAD, R., UPHADYAY, S.N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous desactivation. Renewable and Sustainable Energy Rewies, 74, 89-103, 2017.