

Análise termodinâmica da reforma de etanol: efeito de temperatura e composição

Thermodynamic analysis of ethanol reforming: temperature and composition effect

RESUMO

Arnaldo Vinicius Dias Paes
arnaldop@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

Fernando Alves da Silva
fernandoa@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil.

O hidrogênio é considerado um promissor substituto para os combustíveis fósseis, tendo em vista sua abundância em natureza e seu alto poder energético. Dentre os métodos de produção de hidrogênio destaca-se a reação de reforma catalítica a vapor de etanol. Assim, a utilização de catalisadores com boa seletividade e estabilidade garantem bom rendimento durante o processo. Realizou-se o balanço material por componente para as reações de decomposição de etanol, reforma a vapor de metano e deslocamento gás-água, na qual estas reações representam a reforma global. Assim, obteve-se um sistema não linear com as extensões das reações como incógnitas do sistema. A análise termodinâmica foi realizada por meio das propriedades termodinâmicas (Entalpia e Entropia) no qual observou-se que o aumento de temperatura para a faixa de 700 – 800 K favoreceu o aumento da seletividade ao H_2 e CO_2 , enquanto o aumento da razão de alimentação etanol:água contribuiu para que os subprodutos estáveis das reações envolvidas se convertessem, se aproximando da reação global de reforma a vapor de etanol.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio. Energia. Catálise heterogênea.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



ABSTRACT

The hydrogen is considered a promising substitute for fossil fuels, because of its abundance in nature and large energy power. Ethanol steam reforming is one of the best ways to produce hydrogen, which consists of a catalytic reaction. Thus, the use of catalysts with good selectivity and stability guarantees good performance during the process. The material balance per component was made according to ethanol decomposition reaction, steam reforming of methane, water-gas-shift, which all those reactions represent the global reforming. So, it was obtained a nonlinear system of three equations with each reaction extensions are the unknown variables of the system. The thermodynamic analysis was carried out by means of thermodynamic properties (Enthalpy and Entropy), in which was observed that the increase of temperature to the range of 700 – 800 K favored the increase of selectivity to H_2 and CO_2 , while the increase of inlet ethanol:water ratio contributed to the conversion of stable by-products of the reactions involved, approaching the desired reaction.

KEYWORDS: Hydrogen. Energy. Heterogeneous catalysis.



INTRODUÇÃO

Os principais métodos de obtenção de energia têm origem na queima de combustíveis fósseis como petróleo, carvão mineral e gás natural. Segundo Sharma *et al.* (2017), o consumo crescente destes combustíveis, ocasionado pelo crescimento industrial e populacional tem gerado diversos impactos, como crise energética, aquecimento global e mudanças climáticas. Assim, a necessidade de desenvolvimento sustentável tem despertado interesse global no desenvolvimento de fontes de energia alternativas a partir de fontes renováveis, dentre tais fontes destaca-se as chamadas células a combustível (CAC). Alves da Silva *et al.* (2014) destaca que o uso de hidrogênio molecular em CAC leva a produção de vapor d'água e energias nas formas elétrica e cogeração de calor.

A utilização do hidrogênio nas CAC se torna vantajosa pelo fato de sua obtenção ser bastante flexível. Existem diversas formas para produzi-lo, e de acordo Silva e Adonis (2009) em escala industrial destacam-se: a eletrólise da água, oxidação parcial ou pirólise de hidrocarbonetos e reforma a vapor de etanol, cujo produtos globais da reação de reforma a vapor de etanol correspondem a H_2 e CO_2 .

Catalisadores de cobre e níquel tem sido amplamente utilizado nas reações de reforma a vapor de etanol, devido a sua alta seletividade ao hidrogênio, estabilidade e capacidade de conversão de produtos intermediários. A utilização de cobre em catalisadores de níquel apresenta um efeito sinérgico de estabilizar a estrutura do sítio ativo na superfície do catalisador, como destacado por Vaidya e Rodrigues (2006), prevenindo sua desativação causada pela sinterização.

O objetivo do presente trabalho consistiu em avaliar termodinamicamente os efeitos da temperatura e razão molar etanol:água na alimentação de um reator para rotas reacionais selecionadas, afim de se determinar a melhor configuração para reduzir os subprodutos da reação e aumentar a seletividade aos produtos globais da reação de reforma a vapor de etanol, H_2 e CO_2 .

METODOLOGIA

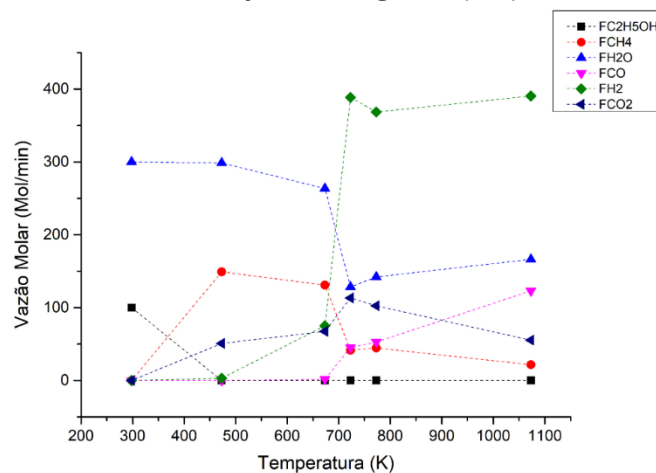
Os cálculos termodinâmicos realizados no presente trabalho foram baseados nas reações de decomposição direta de etanol, reforma de metano e deslocamento gás-água (*shift*). Tais reações foram selecionadas devido aos subprodutos estáveis observados previamente por Paes e Silva (2019) na reação de reforma a vapor com a utilização do catalisador $Cu-Ni/Nb_xO_y-Na_2O$. A partir destas reações realizou-se o balanço material por componente, considerando uma vazão de alimentação de etanol fixa em 100 mol/min e alimentação de água nos valores de 300, 600 e 1000 mol/min (razões Água:Etanol $R= 3, 6$ e 10).

Para cada condição termodinâmica (temperatura e/ou composição de alimentação) foi obtido um sistema de três equações matemáticas em função da extensão e da constante de equilíbrio de cada reação, sendo as extensões das reações as incógnitas do sistema. O equilíbrio químico para cada condição foi calculado a partir das propriedades termodinâmicas entalpia, entropia e energia livre de Gibbs (ΔH , ΔS e ΔG).

Os valores da constante de equilíbrio químico obtidos para cada uma das reações foram substituídos no sistema não linear e assim, calculou-se por meio do software matemático Wolfram Mathematica ® a extensão da reação para cada uma das reações envolvidas. A partir de tais valores, realizou-se a análise termodinâmica utilizando o Software Microsoft Office Excel 365.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 1 - Efeito da temperatura para as vazões molares em uma razão de alimentação etanol:água 1:3 (R=3).



Fonte: Autor (2020).

Pela Figura 1 visualizou-se que para baixas temperaturas (a partir de 300 K) o etanol alimentado decompõe-se em CH_4 , CO e H_2 , de acordo com a (Eq. 1). Em termos de reforma de etanol com vapor d'água, os componentes CH_4 e CO são considerados produtos indesejados (intermediários estáveis) da reação global. Por ser uma reação endotérmica, o aumento de temperatura contribui por deslocar o equilíbrio químico no sentido direto da reação, aumentando a conversão de etanol e as concentrações de CH_4 , H_2 e CO .



Tabela 1 - Vazões Molares dos componentes com a variação da temperatura para razão etanol:água R = 3.

Temperatura (K)	$F_i \cdot C_2H_5OH$	FCH ₄	FH ₂ O	FCO	FH ₂	FCO ₂
298,15	100	0	300	0	0	0
473,15	0	149,24	298,49	0	3,02	50,75
673,15	0	130,88	263,35	1,59	74,88	67,53
723,15	0	41,52	128,39	45,34	388,56	113,14
773,15	0	44,63	142,09	52,84	368,66	102,54
1073,15	0	21,6	166,34	123,15	390,47	55,26

* F_i = mol/min.

Fonte: Autor (2020).

Pela análise dos resultados dispostos na Tabela 1, verificou-se o favorecimento da reação de metanação a baixas temperaturas (473 K e 673 K) em relação à reação de reforma de metano (Eq. 2).



De acordo com a estequiometria da reação de decomposição do etanol ser 1:1:1:1 (Eq. 1) é possível verificar que, dos 100 mols/min reagidos, deveriam ser formados 100 mols/min de CH₄, 100 mols/min de CO e 100 mols/min de H₂. Analisando os valores dispostos na Tabela 1 verificou-se que para temperaturas de 473 K e 673 K a vazão molar de saída de CH₄ corresponde, respectivamente, a 149,24 mol/min e 130,88 mol/min. Isso sugere que a reação de metanação é favorecida a baixas temperaturas em relação a reação de reforma de metano.

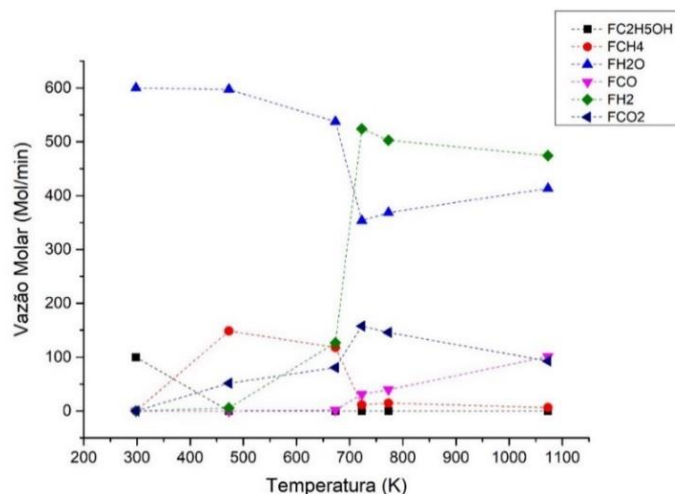
Com o aumento da temperatura para valores superiores a 673,15 K verificou-se que a reação de reforma de metano passou a ser favorecida em relação à reação de metanação. Pelo fato de a reação de reforma de metano ser uma reação endotérmica, o aumento da temperatura da reação favoreceu o deslocamento do equilíbrio para o sentido dos produtos, levando a diminuição das vazões molares de CH₄ e H₂O e aumentando as vazões molares de CO e H₂.

Com o aumento da temperatura para valores superiores a 723,15 K foi possível verificar o decréscimo das vazões molares de CO₂ e H₂, e aumento das vazões molares de CH₄, H₂O e CO. Tais resultados indicam que a reação deslocamento gás-água (*shift*) (Eq. 3), por ser uma reação exotérmica, tem o seu sentido de equilíbrio deslocado para os reagentes, a fim de minimizar a perturbação externa que foi adicionada ao sistema.



Devido a este deslocamento de equilíbrio da reação gás-água (*shift*), há o aumento das vazões molares de CO e H₂O, que por sua vez influenciam na reação de reforma de metano. Com o aumento da concentração de CO, o equilíbrio químico desloca-se para o sentido da reação inversa (metanação) levando ao aumento das concentrações de CH₄ e H₂O, como observado.

Figura 2 - Efeito da temperatura para as vazões molares em uma razão de alimentação etanol:água 1:6 (R=6).



Fonte: Autor (2020).

Por meio da análise da Figura 2, visualizou-se que o aumento da razão de alimentação etanol:água de 1:3 para 1:6 elevou a seletividade a H₂ e CO₂, sendo os maiores valores de seletividade observados na faixa de temperatura 700-800 K. Também foi possível verificar decréscimo nos valores de vazões para o CO e CH₄ nessa faixa de temperatura, o que indica que o aumento da concentração de água na alimentação favoreceu a reação global de reforma de etanol.

Tabela 2 - Vazões molares dos componentes com a variação da temperatura para razão etanol:água (R = 6)

Temperatura (K)	Fi*C ₂ H ₅ OH	FCH ₄	FH ₂ O	FCO	FH ₂	FCO ₂
298,15	100	0	600	0	0	0
473,15	0	148,65	597,31	0	5,39	51,35
673,15	0	118	537,57	1,56	126,42	80,43
723,15	0	11,21	353,4	30,99	524,18	157,8
773,15	0	14,4	368,39	39,58	502,81	146,02
1073,15	0	6,18	413,41	101,04	474,22	92,78

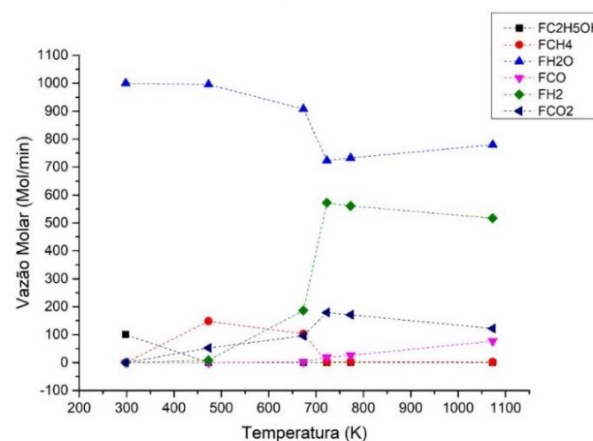
*Fi = mol/min.

Fonte: Autor (2020).

Mediante análise dos dados dispostos na Tabela 2, visualizou-se que a reação de metanação foi favorecida a baixas temperaturas, assim como observado para a configuração de R = 3. No entanto, os valores de seletividade para os compostos intermediários (CH₄ e CO) foram menores, o que indica que o aumento da razão de alimentação etanol:água favoreceu a conversão dos subprodutos intermediários das reações.

O aumento de temperatura para a faixa de 723,15-773,15 K foi responsável pelo aumento das concentrações de H₂ e CO e decréscimo das concentrações de CH₄ e H₂O, indicando que a reação de reforma de metano (Eq. 2) foi favorecida, por ser endotérmica. Para temperaturas superiores a 773,15 K observou-se o decréscimo das concentrações de CO₂, H₂ e aumento das concentrações de H₂O e CO, o que indicou o desfavorecimento da reação de deslocamento gás-água (*shift*) (Eq. 3).

Figura 3 – Efeito da temperatura para as vazões molares em uma razão de alimentação etanol:água 1:10 (R=10).



Fonte: Autor (2020).

Por meio da Figura 3 observou-se que a máxima seletividade ao hidrogênio e dióxido de carbono foi observada na faixa de temperatura de 700-800 K. No entanto, os valores das vazões molares de hidrogênio apresentaram pouca variação em relação aos valores das vazões molares obtidos para a configuração de razão etanol:água 1:6 (R = 6).

De acordo com a análise termodinâmica proposta por Ioannides (2001), o parâmetro que mais afeta a seletividade ao hidrogênio é a razão molar de alimentação do sistema; quanto maior a razão molar do sistema, menor a formação relativa de hidrogênio em relação aos subprodutos obtidos, pois é necessário o aumento de energia para evaporação da água, o que influencia no equilíbrio termodinâmico das reações.

Tabela 3 - Vazões molares dos componentes com a variação da temperatura para razão etanol:água (R = 10)

Temperatura (K)	Fi*C ₂ H ₅ OH	FCH ₄	FH ₂ O	FCO	FH ₂	FCO ₂
298,15	100	0	1000	0	0	0
473,15	0	147,88	995,76	0,00	8,48	52,12
673,15	0	103,04	907,69	1,62	186,24	95,35
723,15	0	2,24	723,23	18,75	572,29	179,01
773,15	0	3,38	732,70	25,93	560,54	170,68
1073,15	0	1,70	779,96	76,56	516,65	121,74

*Fi = mol/min.

Fonte: Autor (2020).

De acordo com os dados dispostos na Tabela 3, verificou-se que o aumento da concentração de água na alimentação foi responsável por diminuir significativamente as seletividades a CH₄ e CO. Isso se dá devido ao favorecimento da reação de reforma de metano (Eq. 3), no qual o aumento de H₂O tem por função deslocar o equilíbrio químico no sentido direto da reação, favorecendo a reforma de metano e aumentando as seletividades a CO e H₂. O CO formado na reação de reforma de metano é consumido junto a H₂O na reação de deslocamento gás-água (*shift*) para formação de CO₂ e H₂.

Pela estequiometria da reação global de reforma a vapor (Eq. 4), há a produção de três mols de H₂ para cada mol de CO₂ produzido.



Razões molares maiores que 3 indicam reações paralelas ocorrendo simultaneamente com a reação desejada. Assim, o valor mais próximo a 3 corresponde a configuração (temperatura e razão molar de alimentação) no qual as reações envolvidas mais se aproximam da reação global de reforma a vapor de etanol.

Tabela 4 – Razões molares H_2/CO_2 para diferentes temperaturas e razões de alimentação etanol:água

Razão Etanol:Água	473,15 K	673,15 K	723,15 K	773,15 K	1073,15 K
1:3	0,060	1,109	3,434	3,595	7,067
1:6	0,105	1,572	3,322	3,444	5,112
1:10	0,163	1,953	3,197	3,284	4,244

Fonte: Autor (2020).

De acordo com a Tabela 4, observou-se que os valores mais próximos a 3 correspondem a 3,197 e 3,284 para as temperaturas de 723,15 K e 773,15 K, ambas com razão de alimentação etanol:água 1:10 ($R=10$). Isso sugere que o aumento da razão molar etanol:água na alimentação contribuiu para que os subprodutos das reações envolvidas se convertessem, se aproximando da reação global de reforma a vapor.

Além da conversão dos subprodutos com o aumento da razão molar etanol:água na alimentação, o aumento desta razão também é responsável pelo aumento da conversão do etanol, aumento da seletividade ao H_2 e CO_2 e redução de subprodutos como CO e CH_4 , como destacado por Mattos (2012). Ainda, segundo as análises propostas por Fierro *et al.* (2002), observou-se que a taxa de formação de coque foi baixa para razões molares etanol:água superiores a 1:10. Isso indica que a elevada concentração de água na alimentação também contribuiu para inibir reações de formação de coque e conseqüentemente, desativação do catalisador.

CONCLUSÃO

Por meio dos resultados apresentados observou-se que a maior seletividade aos produtos globais da reação de reforma a vapor de etanol se deu na faixa de temperatura de 723,15 K e 773,15 K, devido ao favorecimento das reações de decomposição direta do etanol e reforma a vapor de metano. O aumento da razão de alimentação etanol:água contribuiu para a conversão dos subprodutos intermediários, no qual para a configuração de $R = 10$ observou-se que a razão molar H_2/CO_2 apresentou valor mais próximo a 3, o que indica que para essa faixa de temperatura e razão de alimentação etanol:água há o desfavorecimento de reações paralelas ocorrendo junto a reação desejada.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo apoio para a realização da pesquisa e ao meu orientador Fernando Alves da Silva, por estar sempre presente ajudando no desenvolvimento das atividades.

REFERÊNCIAS

ALVES DA SILVA, F. **Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR.

BARBOSA, E. **Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores Cu-Ni/ZnO**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos, 2008.

FISHTIK, I. et al. **A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 25, n. 1, p. 31-45, 2000.

FIERRO, V. et al. **Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications**. Catalysis Today, v. 75, n. 1-4, p. 141-144, 2002.

IOANNIDES, Theophilos. **Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications**. Journal of Power Sources, v. 92, n. 1-2, p. 17-25, 2001.

KALAKOTA, R.; ROBINSON, M. **E-business: estratégias para alcançar o sucesso no mundo digital**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

MATTOS, Lisiane V. et al. **Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation**. Chemical reviews, v. 112, n. 7, p. 4094-4123, 2012.

PAES, V. D. Arnaldo, SILVA, A. Fernando. **Efeito da dopagem com NaOH em catalisadores bimetalicos para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol**. – Relatório final de iniciação científica- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

SHARMA, Yogesh Chandra et al. **Ethanol steam reforming for hydrogen production: latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 74, p. 89-103, 2017. Teste 123

SALIBA SILVA, ADONIS M. et al. **Hidrogênio nuclear-possibilidade para o Brasil**. 2009.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E; **Insight into steam reforming of etanol to produce hydrogen for fuel cells.** Chemical Engineering Journal, 117, p39-49, 2006.