

Análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni/Nb₂O₅

Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol on the Ni/Nb₂O₅

RESUMO

Daniela Fernandes da Cunha
danielacunha@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Gabriel Lamino Camilo
glaminocamilo@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

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

Neste trabalho foi realizada a análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do etanol considerando as principais reações catalisadas por Ni/Nb₂O₅, com o objetivo de avaliar a influência da composição da carga de reagentes, a pressão e a temperatura de operação de um reator sobre a quantidade de hidrogênio obtida, assim como o rendimento do processo e a composição da corrente dos produtos gasosos. As variáveis temperatura, pressão e razão molar água/etanol assumiram valores entre: 200 °C – 800 °C, 1 atm – 5 atm e 2 – 9, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram-se coerentes aos reportados na literatura. Além disto, foram obtidas informações de condições operacionais que possibilitam a otimização do processo. A análise termodinâmica indicou que a produção de hidrogênio aumenta com o acréscimo de temperatura até um certo limite, assim como a razão água/etanol; além disto, o aumento da pressão não foi favorável para a reação de reforma a vapor do etanol.

PALAVRAS-CHAVE: Catálise heterogênea. Hidrogênio. Otimização.

ABSTRACT

In this work, a thermodynamic analysis of the ethanol steam reforming reaction was carried out considering the main reactions made by Ni/Nb₂O₅ catalyst, in order to evaluate the influence of the reagent charge composition, the pressure and the temperature operating of the reactor on the amount of hydrogen obtained, as well as the process yield and the composition of the gaseous product stream. The variables temperature, pressure and water/ethanol molar ratio assumed values between: 200 °C – 800 °C, 1 atm – 5 atm and 2 – 9, respectively. The results obtained were consistent with those reported in the literature. In addition, information was obtained on operating conditions that enable the optimization of the process. The thermodynamic analysis indicated that the hydrogen production increases with the increase in temperature up to a certain limit as well as the water/ethanol ratio; in addition, the pressure increase was not favorable for the ethanol steam reforming reaction.

KEYWORDS: Heterogeneous catalysis. Hydrogen. Optimization.

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.



INTRODUÇÃO

O atual cenário energético mundial e a sua perspectiva de crescimento de demanda, levando em consideração os níveis de crescimento econômico em contraste com a necessidade de redução das emissões de poluentes (e respeito às normas ambientais), tornam evidente a necessidade da busca por novas fontes e formas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes. Neste contexto, o hidrogênio destaca-se como alternativa, sendo um combustível de queima limpa e podendo ser obtido de fontes renováveis, como bioetanol.

A reforma a vapor do etanol (RVE) como via de produção de hidrogênio utiliza o etanol como matéria-prima renovável, com a vantagem de possuir baixa toxicidade, ser de fácil armazenamento e transporte seguro, além do país já possuir infraestrutura bem estabelecida. O etanol é também considerado pouco poluente, e de acordo com Chen et. al (2009), o processo de fotossíntese compensa a emissão do dióxido de carbono; este é resultante da combustão do etanol, em contrapartida aos combustíveis fósseis que durante a queima, emite componentes tóxicos e poluentes.

A reforma a vapor do etanol, de acordo com Barroso et. al (2013) é caracterizada por uma sequência de reações que dependem das variáveis de condição do processo como temperatura, pressão, concentração dos reagentes na alimentação, além do tipo de catalisador utilizado. Para Wheeler et. al (2014) o suporte influencia de forma significativa na seletividade do H_2 e conversão do etanol. A produção de hidrogênio, a partir desta tecnologia, é conduzida sobre um catalisador heterogêneo, cujo sólido favorece a conversão de etanol em temperaturas mais baixas.

Um catalisador bastante promissor é o suportado em nióbio, uma vez que apresenta propriedades ácidas, baixo custo, pode ser reutilizado e além disto, o Brasil possui uma das maiores reservas desse metal, além de apresentar também a capacidade de interação com a fase metálica (efeito SMSI). O metal níquel se apresenta como uma excelente fase ativa devido suas propriedades catalíticas, que, segundo Davda et. al (2005), favorece a quebra das ligações C-C, C-H, C-O e O-H.

Desta forma, a produção de hidrogênio sobre catalisadores de níquel suportado em nióbio ocorre por duas principais rotas, sendo estas de acordo com Freni, Maggio e Cavallaro (1996), a reforma parcial a vapor descrita Eq. 1, que ocorre em elevadas temperaturas, e a reações de troca água-gás (Water Gas Shift Reaction) descrita na Eq. 2, ocorrendo temperaturas mais baixas.



Ainda de acordo com Holladay et. al (2009) é possível a ocorrência de reações paralelas que dependendo das condições termodinâmicas, poderão ser significativas. A nióbia possui caráter ácido, e desta forma, favorece a desidratação do etanol descrita pela Eq. 3, o que resulta na formação do eteno, produto gasoso indesejável, mas comum nesse processo. A formação de eteno não é desejável, pois de acordo com Vaidya e Rodrigues (2006), eteno origina coque por sua polimerização causando prejuízos ao sistema. Além destas reações, a literatura

reporta também a reforma do metano (ou metanação) descrita pela Eq. 4 (HOU e HUGHES, 2001).



O objetivo deste estudo foi realizar uma análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol considerando a seletividade de catalisadores do tipo níquel/nióbio, que visa avaliar a influência da composição da carga de reagentes na alimentação, pressão e a temperatura de operação do processo sobre a quantidade de hidrogênio obtida, assim como o rendimento do processo e a composição da corrente dos produtos gasosos, e desta forma verificar quais as melhores condições para otimizar o processo RVE.

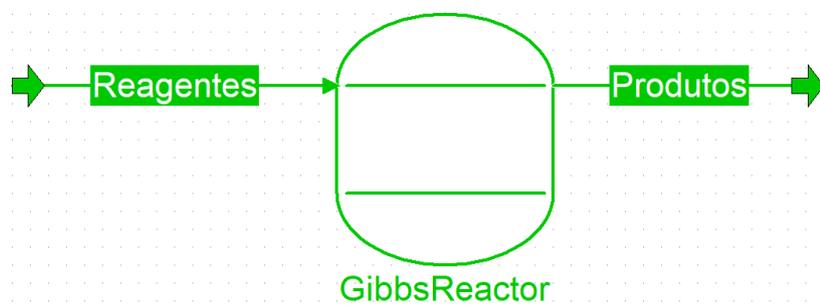
MATERIAL E MÉTODOS

A análise termodinâmica da RVE foi realizada no software gratuito COCO® (*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN*), cuja simulação foi realizada no reator de minimização de Gibbs, modelo que estima o equilíbrio químico da reação minimizando a energia livre de Gibbs nas condições especificadas. As reações utilizadas na simulação foram as equações descritas nas Eq. 1, Eq. 2, Eq. 3, Eq. 4. Através das reações químicas especificadas no modelo, um conjunto de equações linearmente independentes é gerado através do balanço de elementos. Os cálculos do reator são realizados iterativamente.

Considerou-se que na entrada do reator a mistura reagente é formada exclusivamente por $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e H_2O , enquanto que de acordo com a literatura, as espécies químicas formadas na reação foram: H_2O , C_2H_4 , H_2 , CH_4 , CO_2 e CO .

As variações de condições de operação de temperatura T , pressão total P e razão molar água/etanol R consideradas assumiram valores na faixa de: T entre 200°C – 800°C , P entre 1 atm – 5 atm e R entre 2 – 9. O reator foi considerado isotérmico e reação em fase gasosa, representada pela equação de estado de Peng Robinson. O fluxograma da simulação está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma do processo no reator de Gibbs.



Fonte: Autoria própria (2020).

Ademais, foi utilizada a ferramenta no programa: estudo paramétrico, com o objetivo de estudar como os valores de entrada do fluxograma em uma faixa específica afetam as variáveis de saída. Com essas informações obtidas foi possível obter os dados mencionados no tópico de resultados e discussão, sendo possível a

otimização do processo RVE. O pacote de propriedades termodinâmicas selecionado para a resolução foi o *TEA (CAPE-OPEN 1.1)* e o pacote de reações escolhido foi o *CORN Reaction Package Manager*.

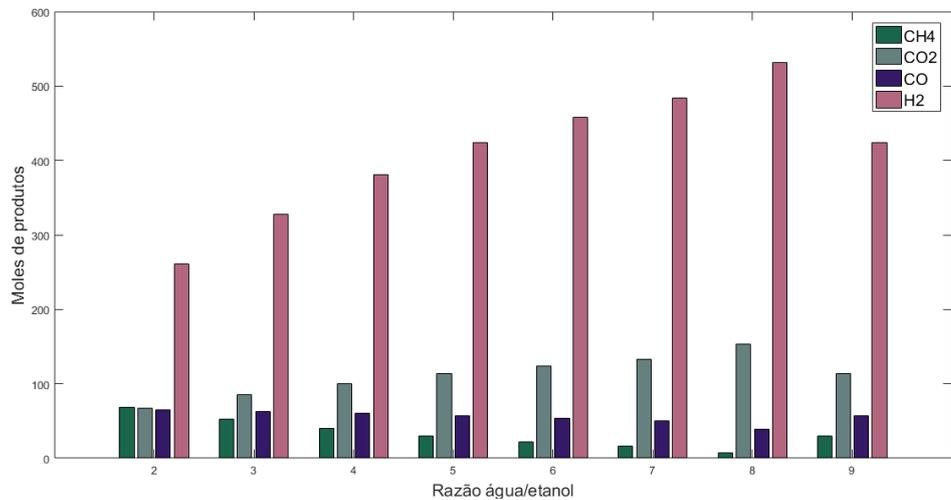
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos a partir da variação da razão molar água/etanol entre 2 e 9, conduzida na temperatura de 600°C e pressão atmosférica. A primeira observação a ser feita é o baixo rendimento de hidrogênio na razão água/etanol de 2. Nesta razão, o reagente limitante é a água, ocorrendo desta forma, a baixa conversão para H₂. Além disto, assim como nos dados experimentais obtidos por Compagnoni, Tripodi e Rossetti (2016), percebeu-se que o aumento da razão R favorece a produção do hidrogênio no equilíbrio, no entanto, até a razão de 8. O mesmo pode ser observado para a razão das espécies CO/CO₂ que sofreu diminuição, sendo perceptível um leve aumento da espécie CO₂. Tal efeito é explicado pela ocorrência da reação de *shift*, Eq. 2, cujo aumento da concentração de água desloca o equilíbrio para os produtos, CO₂ e H₂. O aumento da água no meio reacional favorece também a reação de reforma do etanol, Eq. 4, contribuindo com o aumento de H₂ no meio.

Apesar da quantidade produzida de etileno ser quase que desprezível em todas as vazões, e por este motivo não está apresentada no conjunto de dados da Figura 1, foi possível perceber a diminuição desta espécie com o aumento da razão R. Os autores Compagnoni, Tripodi e Rossetti (2016) sugerem que a utilização de elevadas R provoca a redução da formação do coque na superfície do catalisador e aumenta a quantidade de H₂; isto ocorre devido à menor produção do etileno com o aumento da razão água/etanol. A menor produção de etileno se deve ao fato do desfavorecimento da reação de desidratação do etanol, Eq. 3, uma vez que o equilíbrio é deslocado favorecendo a formação de etanol.

Além disto, percebeu-se também que a partir da razão água/etanol de 9, o rendimento de H₂ diminui, assim como a produção de CO₂, oposto ao que ocorre com a concentração do CH₄ e CO. Isto implica que altas razão água/etanol, ao favorecerem a reação global de reforma de etanol Eq. 1, alteram o equilíbrio da reação de reforma de metano no sentido da metanação. Logo, elevadas razões de água na alimentação do reator podem favorecer a formação de metano, dependente da temperatura e pressão do sistema.

Figura 2 – Efeito da razão de alimentação água/etanol na formação de produtos na RVE conduzida a 1 atm e 600°C

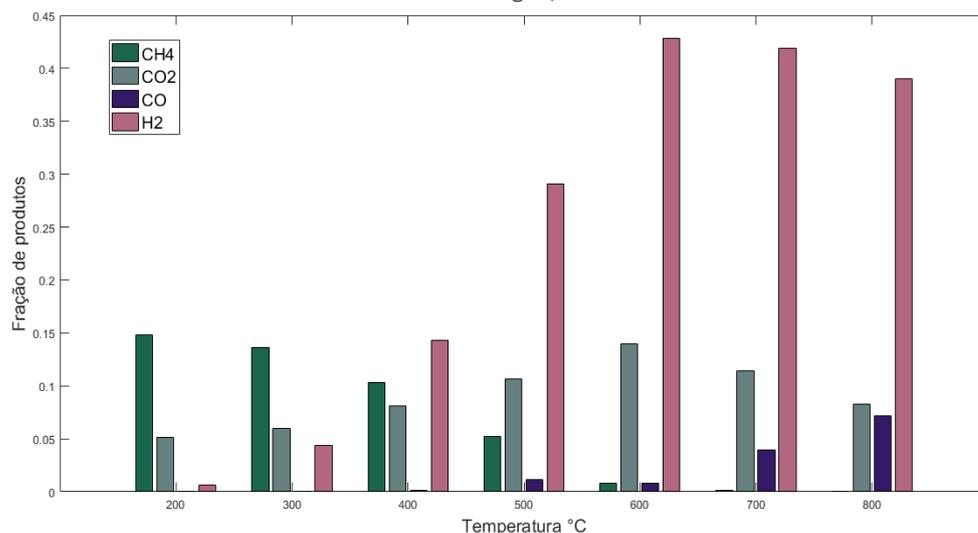


Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados obtidos através da variação da temperatura entre 200°C – 800°C, conduzida com uma razão de alimentação equivalente a 8 e pressão atmosférica, mostrado na Figura 3, indicam que a quantidade do principal produto gerado, H₂, aumentou com o aumento da temperatura, até o valor de 600°C, onde ocorreu o máximo rendimento de H₂ nessas condições. Isto ocorre devido à predominância da reação inversa de *shift* na qual, a partir desse ponto, ocasiona um consumo do hidrogênio produzido à medida que se aumenta a temperatura, dado que esta reação é exotérmica, e assim desfavorecida com o aumento da variável T.

Ademais, sob a razão R de 8, a elevação da temperatura favorece a reação direta da reforma do metano, uma vez que a concentração da espécie CH₄ sofre redução com o aumento da temperatura, na qual a partir de 700°C, sua concentração se torna desprezível no meio, indicando conversão de CH₄ quase completa. A mesma condição foi observada por Garcia e Laborde (1991), que devido ao aumento da temperatura reacional e ao aumento da razão molar de alimentação água/etanol, a produção de CH₄ decrescia, evoluindo inversamente à produção de H₂.

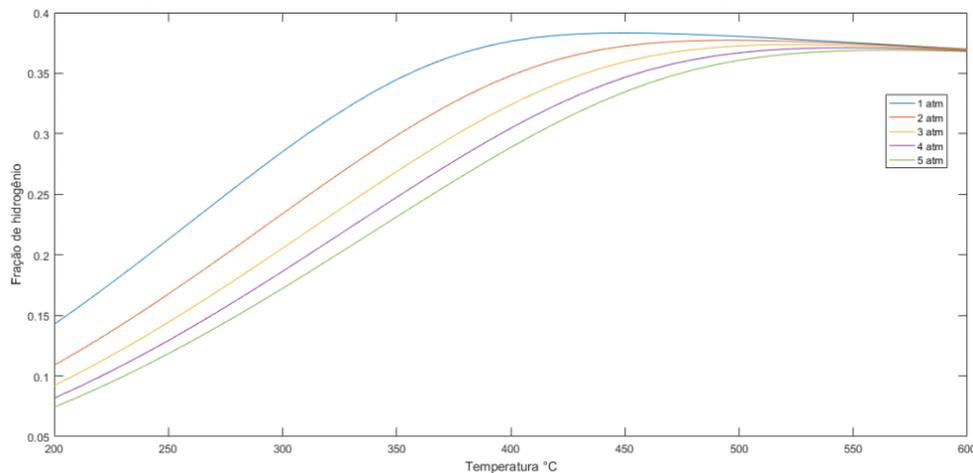
Figura 3 – Influência da temperatura na geração de produtos na RVE conduzida a pressão de 1 atm e razão água/etanol de 8



Fonte: Autoria própria (2020).

O efeito da pressão na produção de hidrogênio é ilustrado na Figura 4, para R igual a 9. Observa-se que o aumento da pressão é desfavorável a produção de hidrogênio. Wang et. al (2008) também chegou a resultados próximos, e justifica que a pressão total afeta o equilíbrio químico da RVE pela diferença na quantidade molar entre os reagentes e produtos. O Autor observou também que o aumento da pressão em temperaturas abaixo de 1300K desloca o equilíbrio para reagentes na principal reação de formação de hidrogênio (Eq. 1).

Figura 4 – Efeito da pressão total na produção de hidrogênio na RVE



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

A partir da análise termodinâmica da reforma a vapor de etanol evidenciou-se que a produção de hidrogênio não é ideal a razões água/etanol inferiores a 3, aumentado substancialmente com o aumento da razão de água/etanol até o limite de 8, na qual obteve-se a conversão máxima para o principal produto a 600°C em

pressão atmosférica. A partir deste ponto, o aumento da razão deixou de ser favorável, por provocar o deslocamento no equilíbrio da reação de *shift*. Além disto, a reação de reforma do metano é favorecida a altas temperaturas nesta mesma razão a pressão atmosférica.

Com o aumento de temperatura, foi possível observar que o rendimento de H₂ aumentou substancialmente até a temperatura de 600°C, condição na qual foi obtido o máximo rendimento de H₂ em condições de pressão atmosférica e razão de 8. Acima deste ponto, a RVE não se mostrou favorecida, visto que ocorre uma queda de conversão do H₂, o que indica que em temperaturas extremas, ocorre consumo de hidrogênio pela reação *shift*, uma vez que foi observado o aumento da espécie CO.

O aumento da pressão não se mostrou favorável a RVE, cujos melhores rendimentos foram obtidos a pressões próximas a atmosférica. Os resultados apresentados mostraram-se coerentes com os resultados reportados na literatura. A partir do estudo paramétrico verificou-se que os melhores parâmetros para a ocorrência da RVE em relação a rendimento da espécie hidrogênio foram na razão água/etanol de 8 conduzida na temperatura de 600°C à pressão atmosférica. Como sugestão para futuros trabalhos, sugere-se a realização da análise termodinâmica da RVE considerando uma maior quantidade de possíveis reações na presença do catalisador estudado e variáveis como a razão de inerte na alimentação.

REFERÊNCIAS

BARROSO, M. N., GALETTI, A. E., GOMEZ, M. F., ARRÚA, L. A., ABELLO, M. C. Ni-catalysts supported on Zn_xMg_{1-x}Al₂O₄ for ethanol steam reforming: Influence of the substitution for Mg on catalytic activity and stability. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 142–149, 2013. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.051>. Acesso em: 15 ago. 2020.

CHEN, H., YU, H., TANG, Y., PAN, M., YANG, G., PENG, F., YANG, J. Hydrogen production via autothermal reforming of ethanol over noble metal catalysts supported on oxides. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 18, p. 191–198, 2009. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60106-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60106-1). Acesso em: 20 ago. 2020.

COMPAGNONI, M.; TRIPODI, A.; ROSSETTI, I. Parametric study and kinetic testing for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 899–909, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.002>. Acesso em: 20 ago. 2020.

DAVDA, R. R., SHABAKER, J. W., HUBER, G. W., CORTRIGHT, R. D., & DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 171–186, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>. Acesso em: 20 ago. 2020.

FRENI, S.; MAGGIO, G.; CAVALLARO, S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach. *Journal of Power Sources*, v. 62, p. 67- 73, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02403-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02403-2). Acesso em: 22 ago. 2020.

GARCIA, E. Y.; LABORDE, M. A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.16, 307, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(91\)90166-G](https://doi.org/10.1016/0360-3199(91)90166-G). Acesso em: 22 ago. 2020.

HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., & WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, v. 139, p. 244–260, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>. Acesso em: 22 ago. 2020.

HOU, K., HUGHES, R. The kinetic of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 311-328, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3). Acesso em: 22 ago. 2020.

VAIDYA, P.; RODRIGUES, A. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, v. 117, p39-49, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.051>. Acesso em: 26 ago. 2020.

WHEELER, C.; JHALANI, A.; KLEIN, E. J.; TUMMALA, S.; SCHMIDT, L. D. The water–gas-shift reaction at short contact times. *Journal of Catalysis*, v. 223, p. 191-199, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.002>. Acesso em: 20 ago. 2020.

YE, J. L.; WANG, Y.Q.; LIU, Y.; WANG, H. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6602-6611, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.036>. Acesso em: 22 ago. 2020.