



ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL EM CATALISADORES DE NIÓBIO MODIFICADOS

THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL BY MODIFIED NIOBIUM CATALYSTS

Alexia Benetti Tavares de Souza *, Fernando Alves da Silva †,

RESUMO

Visto a necessidade de formas renováveis de obtenção de energia, este trabalho foi realizado com o intuito de estudar a seletividade de catalisadores de Cu-Ni-Nb na reforma de etanol para produção de hidrogênio. O método utilizado para a síntese do catalisador foi o de coprecipitação. A análise da reação de reforma a vapor do etanol foi realizada a 300°C, 400°C e 500°C com relação molar água/etanol 4:1, 3:1, 2:1 e 1:1, o que indicou que há maior produção de hidrogênio e etileno nas maiores temperaturas, e menor taxa de desidratação com o aumento da razão água:etanol.

Palavras-chave: nióbio, hidrogênio, combustível, reforma a vapor.

ABSTRACT

With the need for renewable ways to obtain energy, this work was carried out with the aim of studying the selectivity of Cu-Ni-Nb catalysts in the reform of ethanol for hydrogen production. The method used for the synthesis of the catalyst was co-precipitation. The analysis of the ethanol steam reforming reaction was carried out at 300°C, 400°C and 500°C with a molar ratio of water/ethanol 4:1, 3:1, 2:1 and 1:1, which indicated that there is a greater production of hydrogen and ethylene at higher temperatures, and a lower dehydration rate with an increase in the water:ethanol ratio.

Keywords: niobium, hydrogen, fuel, steam reform.

1 INTRODUÇÃO

Já é conhecido o fato de que os combustíveis fósseis utilizados se esgotarão. Sendo assim, abre-se espaço para a realização de pesquisas em busca de novos meios para geração de energia. O etanol, por ser produzido a partir da cana-de-açúcar, mandioca, batata, milho e beterraba, é um recurso renovável e o hidrogênio obtido a partir deste álcool é um combustível limpo. Assim, a utilização de etanol para a produção de hidrogênio a partir da reformar a vapor é vantajosa no que tange às preocupações ambientais.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

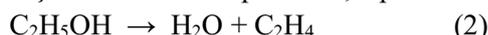
† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br



A termodinâmica da reação de reforma pode ocorrer de duas formas, com o calor fornecido externamente ou internamente. Em ambos os casos, o reator opera em compressão e temperatura altas para melhor aproveitamento. A reação global (1) da reforma a vapor do hidrogênio produz 6 mols de hidrogênio por mol de etanol.



A utilização de Nb_2O_5 como catalisador para a reação é interessante, pois o Brasil possui, aproximadamente, 98% do nióbio do mundo (SCIELO, 2015). O nióbio é o elemento menos eletropositivo da família 5A e possui forte ligação metal-metal, ou seja, possui alto ponto de fusão e ebulição. O óxido de nióbio aumenta a atividade catalítica e prolonga a vida do catalisador. Entretanto, devido ao seu caráter ácido, há também formação de etileno no processo, a partir da desidratação do etanol, representada pela reação (2).



Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da temperatura e razão molar H_2O : etanol na produção de hidrogênio

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

O catalisador foi sintetizado pelo método de coprecipitação, utilizando sais de nitrato dos metais precursores. Para o nióbio, a solubilização foi feita utilizando ácido oxálico. Após a formação do gel utilizando hidróxido de magnésio como agente precipitante, o catalisador foi seco e calcinado.

Para a análise da razão água:etanol e da temperatura de reação, foi realizada a simulação de um reator; foram consideradas as cinéticas da reação de desidratação e reforma de etanol, descritas em XXXX e YYYY. A resolução dos balanços molares foi realizada pelo método de Runge-Kutta, considerando a massa de catalisador como variável independente.

2 RESULTADOS

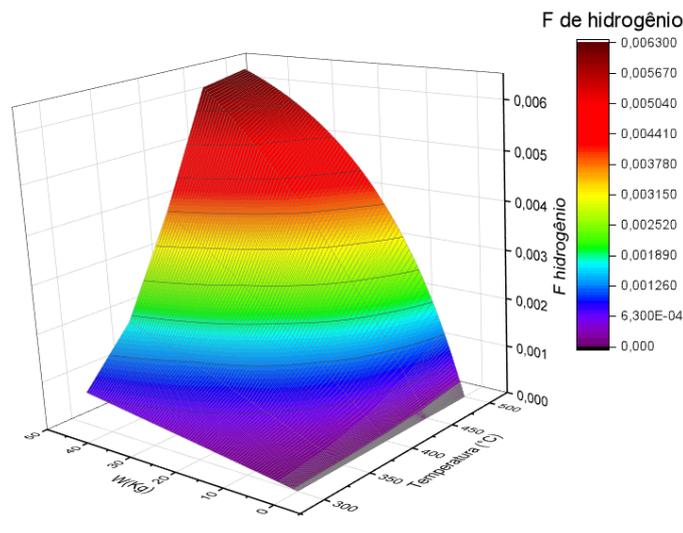
A Figura 1 apresenta a produção de hidrogênio em função da variação da temperatura. Neste sistema simulado, a razão água:etanol foi mantida na proporção estequiométrica.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br



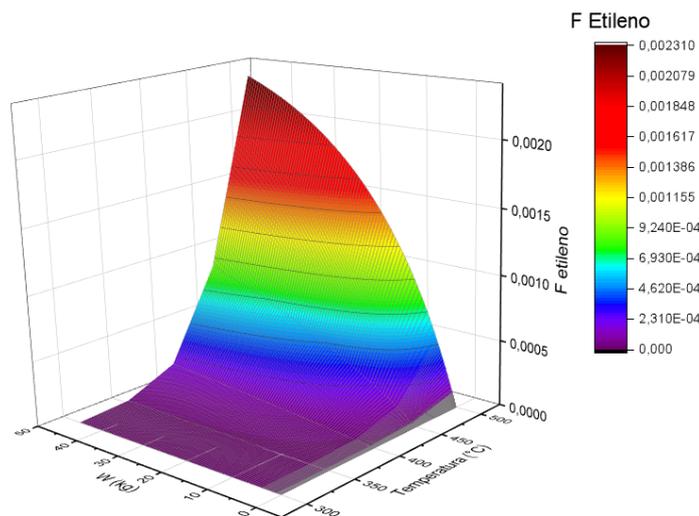
Figura 1 – Vazão molar do hidrogênio com razão água:etanol de 3:1 e variação de temperatura



Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se que o aumento da temperatura favorece a conversão de etanol a hidrogênio, com maior produção deste gás a 500°C. Entretanto, o aumento da temperatura favorece simultaneamente a desidratação de etanol, devido a maior produção de etileno, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Vazão molar do etileno com razão da água/etanol em 3:1 e variação de temperatura



Fonte: Autoria própria (2021)

O aumento da razão molar água:etanol também favorece a produção de hidrogênio, indicado pela Figura 3. Isso ocorre devido a cinética da reação ser dependente da pressão parcial de água no sistema. Já para o subproduto de desidratação, ainda houve maior produção para maiores quantidades de água, o que era esperado pois a cinética de desidratação é independente da quantidade de água. Tais resultados estão apresentado na

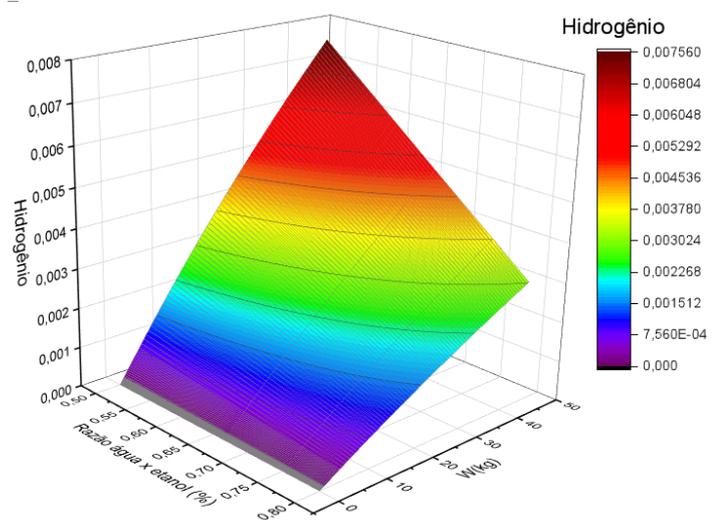
* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br



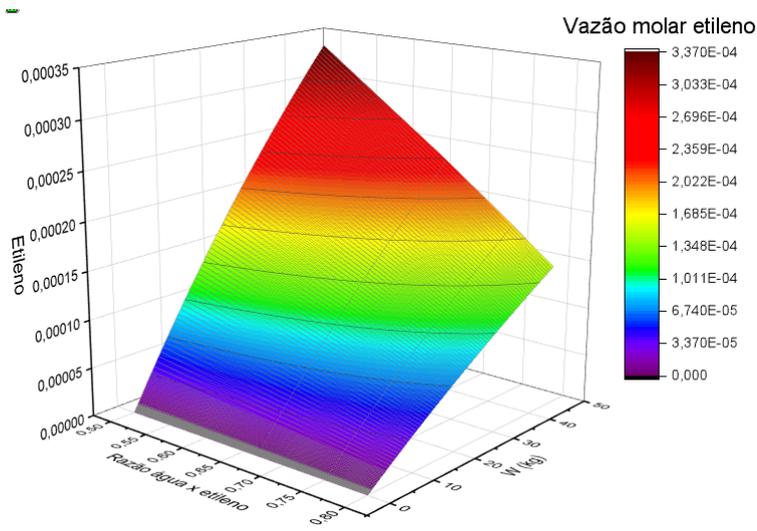
Figura 4, e o aumento da quantidade de etileno mesmo em elevadas razões água:etanol sugere que a água não impede ou reduz a velocidade da reação de desidratação.

Figura 3 – Vazão molar do hidrogênio com temperatura em 400°C e variação da razão água/etanol



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 4 – Vazão molar do etileno com temperatura em 400°C e variação da razão água/etanol



Fonte: Autoria própria (2021)

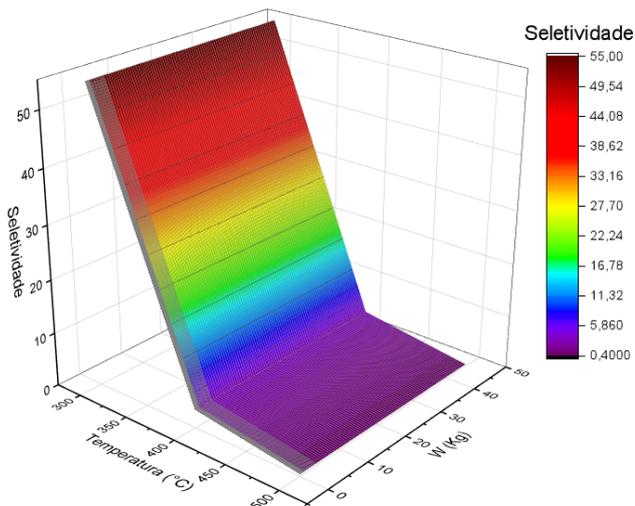
A Figura 5 apresenta os dados da seletividade ao hidrogênio em função da temperatura. Pode-se observar que a seletividade não se modifica em função da quantidade de catalisador, mas sim, apenas em função da temperatura.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br



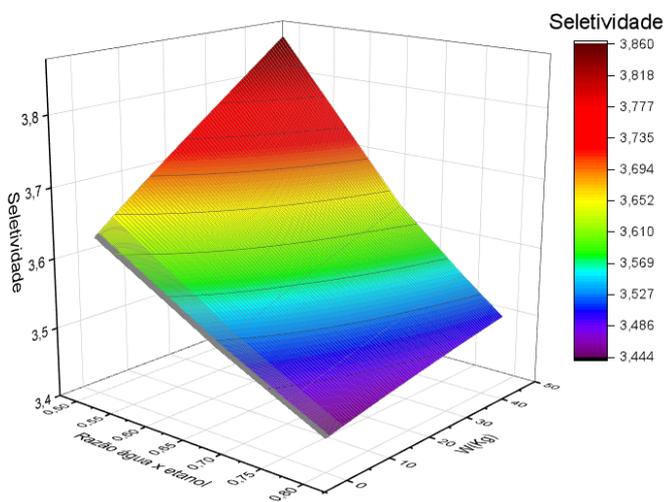
Figura 5 – Seletividade com razão água/etanol em 3:1 e variação da temperatura.



Fonte: Autoria própria (2021)

Por outro lado, quando se analisa a seletividade a uma temperatura constante, em função da razão água:etanol, houve maior variação, com a seletividade sendo máxima ao hidrogênio (menor etileno) para maiores quantidade de água e maior tamanho de reator.

Figura 6 – Seletividade em função da razão água/etanol, 400°C



Fonte: Autoria própria (2021)

3 CONCLUSÃO

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br



Durante os experimentos notou-se que com o aumento da temperatura há um aumento na produção de hidrogênio e, conseqüentemente, na produção de etileno. Com a redução da temperatura para 300°C há uma produção de etileno reduzida, e também reduz-se a produção de hidrogênio

Dados os resultados obtidos, entende-se que é necessário que exista um equilíbrio entre a produção de hidrogênio, etileno. Neste caso a temperatura ideal é a de 400°C, onde há uma quantidade considerável de hidrogênio e uma quantidade menor de etileno.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre me apoiaram. Ao meu professor, Fernando Alves da Silva que me orientou ao longo dessa pesquisa. A fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

SILVA, Martins *et al.* **Uso de catalisadores de nióbio na produção de biodiesel**. 2009. Disponível em: <https://www.ufs.br/conteudo/2996-uso-de-catalisadores-de-ni-bio>. Acesso em: 13 set. 2021.

SOYAL-BALTACđOG~LU, Fatma. Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts. **Catalysis Today**. Istanbul, p. 183-186. 21 jul. 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/Micro/Downloads/cin%C3%A9tica%20-%20reforma.pdf>. Acesso em: 14 set. 2021.

MAIA, Thaísa A. et al. **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/gama-Al₂O₃**. Química Nova [online]. 2007, v. 30, n. 2, pp. 339-345. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200019>>. Epub 13 Mar 2007. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200019>. Acesso em 14 set. 2021.

LOPES, Osmando F. et al. **ÓXIDOS DE NIÓBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**. Química Nova [online]. 2015, v. 38, n. 1, pp. 106-117. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>>. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>. Acesso em 14 set. 2021.

SOYAL-BALTACđOG~LU, Fatma. Steam reforming of ethanol over Pt–Ni Catalysts. **Catalysis Today**. Istanbul, p. 183-186. 21 jul. 2008. Disponível em: <file:///C:/Users/Micro/Downloads/cin%C3%A9tica%20-%20reforma.pdf>. Acesso em: 14 set. 2021.

KAGYRMANOVA, A.P.. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. *Chemical Engineering Journal*. Novosibirsk, p. 188-194. 11 jun. 2011. Disponível em: <file:///C:/Users/Micro/Downloads/cin%C3%A9tica%20-%20desidrata%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 14 set. 2021.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; alexias@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; fernandoa@ufpr.edu.br