

Produção de biohidrogênio via reforma do etanol utilizando-se catalisador de cálcio bimetálico

Daniel Brandão Mendes^{1*}, Julia Souto de S. R. Curvelo¹, Thayná Gaspar da Silva¹, Henrique dos Santos Oliveira¹, Vânia Márcia Duarte Pasa¹

¹Laboratório de Ensaio de Combustíveis, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte-MG – CEP: 31.270-901

*danielbm@ufmg.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O hidrogênio renovável tem sido considerado como uma forte alternativa para se atender às exigências da transição energética e pode ser obtido a partir do etanol em processos de reforma à vapor. Neste trabalho estão sendo apresentados os resultados obtidos pela reforma à vapor oxidativa do etanol (OESR) para a produção de hidrogênio com razões molares água/etanol e O₂/etanol em condições estequiométricas e utilizando catalisadores de Co, Ni e Ni/Cu suportados em óxido de cálcio. Os resultados mostram que a utilização do catalisador bimetálico resulta em conversão e rendimento de hidrogênio mais elevados que na utilização de apenas um metal suportado.

Bio-hidrogênio, Reforma à vapor, Etanol, catalisador básico, cobre

ABSTRACT - Renewable hydrogen has been considered as a strong alternative to meet the energy transition requirements and can be obtained from ethanol in steam reforming processes. This work presents the results obtained by oxidative steam reforming of ethanol (OESR) to produce hydrogen with molar ratios water/ethanol and O₂/ethanol under stoichiometric conditions and using catalysts of Co, Ni and Ni/Cu supported on oxide of calcium. The results show that the use of the bimetallic catalyst results in higher hydrogen conversion and yield than the use of only one supported metal.

Keywords: Biohydrogen, Steam reforming, Ethanol, basic catalyst, copper

Introdução

O Brasil possui um grande potencial para se tornar referência na transição energética mundial. Além de ser o maior produtor de etanol a partir da cana-de-açúcar, o setor vem buscando novas tecnologias de produção, através de outras matérias-primas, como o milho, e do etanol de 2ª geração, o qual utiliza como matéria-prima os resíduos industriais como a palha e o bagaço da cana-de-açúcar¹⁻².

A diversificação dos biocombustíveis que permitam uma maior eficiência energética, ou uma combustão mais limpa, é uma alternativa importante a ser considerada. Dentro desse contexto destaca-se o uso de hidrogênio, que pode ser obtido a partir do etanol por processos de reforma à vapor. Dentre os três principais tipos de reforma do etanol, destaca-se a reforma oxidativa e à vapor do etanol (no inglês *Oxidative Ethanol Steam Reform* – OESR) que, devido à presença do oxigênio, apresenta taxas de coqueamento menores e temperaturas para a ocorrência da reforma mais reduzidas, impactando diretamente na redução do custo do sistema e na maior durabilidade do catalisador³⁻⁴.

O catalisador é um fator extremamente importante para a obtenção de altos rendimentos de hidrogênio na reforma do etanol, o que justifica os inúmeros estudos em desenvolvimento. Diversas combinações de suporte, metal e promotores vêm sendo pesquisados para aprimorar a

produção de hidrogênio, mas também reduzir o custo do processo³⁻⁴. Neste sentido, alguns metais de transição, como Co, Ni e Cu são empregados por possuírem um valor menor que os metais nobres, mas também por apresentarem atividade catalítica relevante em processos de reforma à vapor⁴.

Diferentes suportes são empregados no preparo de catalisadores para reforma à vapor do etanol, mas tem sido relatado⁵ que o uso de metais alcalinos terrosos, como CaO, favorece a reação de desidrogenação em seus sítios ativos, levando à produção de acetaldeído e hidrogênio, além de melhorar a adsorção da água pelo catalisador, promovendo a reação de deslocamento água-gás (do inglês *Water Gas Shift*, WGS), reduzindo a formação de coque e mantendo a estabilidade do catalisador.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a atividade de catalisadores contendo Co, Ni e Ni/Cu, suportados em CaO, na reforma à vapor oxidativa do etanol.

Experimental

Preparo dos catalisadores

O suporte foi preparado a partir de casca de ovo em pó (CaCO₃), um material inorgânico residual com grande disponibilidade, alta sustentabilidade e baixo custo. Esse precursor foi calcinado a 450°C por 6h, 550°C por 1h e 900°C durante 3 horas, para se obter o CaO, usado como

suporte. O preparo dos catalisadores foi feito pelo método de impregnação úmida, sendo utilizados os sais de nitrato ou cloretos dos metais desejados como precursores e os valores de metais impregnados foram calculados em razão da porcentagem mássica do suporte. A mistura foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e em seguida realizou-se a evaporação da água à 70 °C. O material obtido foi seco por 12 horas à 70 °C e calcinado à 450 °C por 3 horas.

Teste catalítico

As reações para teste dos catalisadores ocorreram por 2 horas em um sistema reacional composto por um tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro interno em um forno com temperatura ajustada à 450 °C. A alimentação da mistura água/etanol se deu através de uma bomba peristáltica e a inserção de ar se deu usando-se um controlador de vazão mantendo-se a razão molar O₂/etanol em 0,25 e velocidade espacial gasosa (GHSV) de 13000 h⁻¹. Os produtos líquidos foram recolhidos em banho de gelo (condensado) e os gases foram inseridos diretamente no cromatógrafo para análise.

Análises dos produtos

Os gases produzidos pelas reações de reforma foram analisados pela técnica de Cromatografia Gasosa acoplada aos detectores TCD e FID, sendo utilizado o equipamento Agilent Technologies, modelo 7890B GC System.

Para a quantificação de etanol nas amostras líquidas obtidas a partir da condensação dos efluentes dos reatores e das matérias-primas utilizou-se a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada ao Detector TCD, no equipamento Agilent 8860, em conformidade às normas ASTM 5501-12 e ABNT NBR 16041

Resultados e Discussão

Como é possível perceber pela Figura 1, o catalisador de cobalto suportado em CaO apresentou conversão de 35,1%, maior que o catalisador Ni/CaO, com 20,9%. Porém este último apresentou melhor rendimento e pureza de hidrogênio, respectivamente 14,7% e 71,3%. Ao se combinar o níquel com o cobre obteve-se um aumento significativo na conversão, atingindo 63,5% e um rendimento mais que duas vezes maior, de 31,3%.

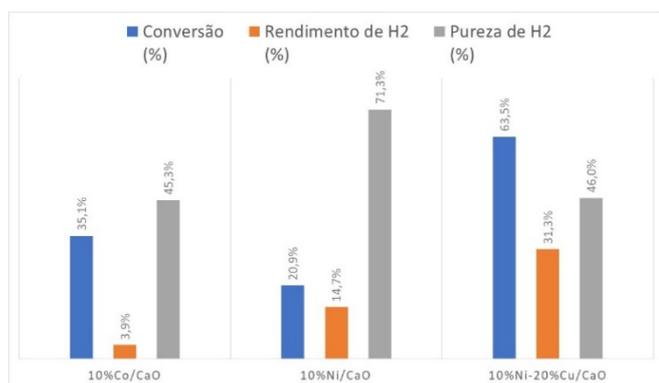


Figura 1. Conversões de etanol, rendimentos e purezas de hidrogênio na OESR para os catalisadores estudados.

Este aumento no rendimento de hidrogênio pode estar relacionado à característica oxofílica do cobre que promove mais facilmente a oxidação dos compostos e, com isso, fornece mais energia para o sistema, resultando em uma melhor reforma do etanol. Este comportamento pode ser confirmado pela maior seletividade do CO₂ conforme dados da Tabela 1. Contudo, não houve alterações significativas na seletividade do metano, o que poderá reduzir a vida útil do catalisador com a possível elevação das taxas das reações paralelas que levam à formação do coque a partir do CH₄. Estudos complementares devem ser feitos visando melhorar os resultados já alcançados.

Tabela 1. Seletividades de CH₄, CO e CO₂ obtidos na OESR para os catalisadores estudados

Catalisador	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
10%Co/CaO	41,2	49,9	8,8
10%Ni/CaO	43,9	52,1	4,0
10%Ni-20%Cu/CaO	41,3	42,7	16,0

Conclusões

O uso do catalisador bimetálico de Ni e Cu em suporte básico de baixo custo, como o CaO de origem residual (egg shell), se mostrou promissor para promover a reforma oxidativa do etanol. Porém, ainda necessitam modificações no catalisador e testes em outras condições experimentais para se garantir a redução da seletividade do metano e, possivelmente com isso, o aumento nos rendimentos de hidrogênio e na vida útil do catalisador.

Agradecimentos

Agradecemos a toda equipe do Laboratório de Ensaio de Combustíveis/ LEC-UFMG pelo suporte nas análises cromatográficas e ao Programa Rota 2030/ FUNDEP pelo financiamento do projeto.

Referências

1. CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. *Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar*, Brasília, DF, v. 10, n. 4 abril **2023**.
2. RAÍZEN. *Etanol de segunda geração: potencial e oportunidades*, Site Raízen, **2023**.
3. S. Ogo; Y. Sekine, *Fuel Processing Technology*, **2020**, 199, 106238.
4. V. Palma; C. Ruocco; M. Cortese; M. Martino, *Catalysts*, **2020**, 10, 665
5. H. Hsieh; P.Tsai; Y.Chang; S. Weng; H. Sheu; Y. Chuang; C. Lee, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 39932-39944