

Catalisadores para Reforma a Vapor de Etanol

M. P. Cantão – LACTEC

N. F. Machado, R. R. Domingues,
C. G. Alonso, A. C. Furtado – UEM

Introdução

- ▶ Etanol: combustível interessante para CaC
 - Combustível renovável
 - Eficiência reformador+célula maior que combustão
 - Grande cadeia de distribuição no país
- ▶ Desafio tecnológico: novos catalisadores
 - Ligação C–C dificulta uso de catalisadores comerciais (reforma de gás natural e metanol)

Objetivo

- ▶ Obtenção de catalisadores específicos para a reforma de etanol
 - Seletividade
 - Durabilidade
 - Produção de hidrogênio
- ▶ Projeto COPEL Geração – LACTEC – UEM
 - Programa P&D ANEEL, Lei 9.991/2000

Metodologia

- ▶ Desenvolvimento de novos materiais
 - Caracterização: materiais e catálise
- ▶ Seleção de sistemas catalíticos
 - Combinação de metais ativos e suportes
 - Variação de temperatura, reagente e fluxo
- ▶ Amostras: massa $\geq 2,5$ gramas
 - Teste em condição similar ao uso em reatores

Reações



- Reação de reforma a vapor
- Reação "alvo"



- Reforma parcial de etanol



- Desidrogenação do etanol

Reações

- ▶ $C_2H_5OH \rightarrow CH_4 + CO + H_2$
 - Decomposição do etanol

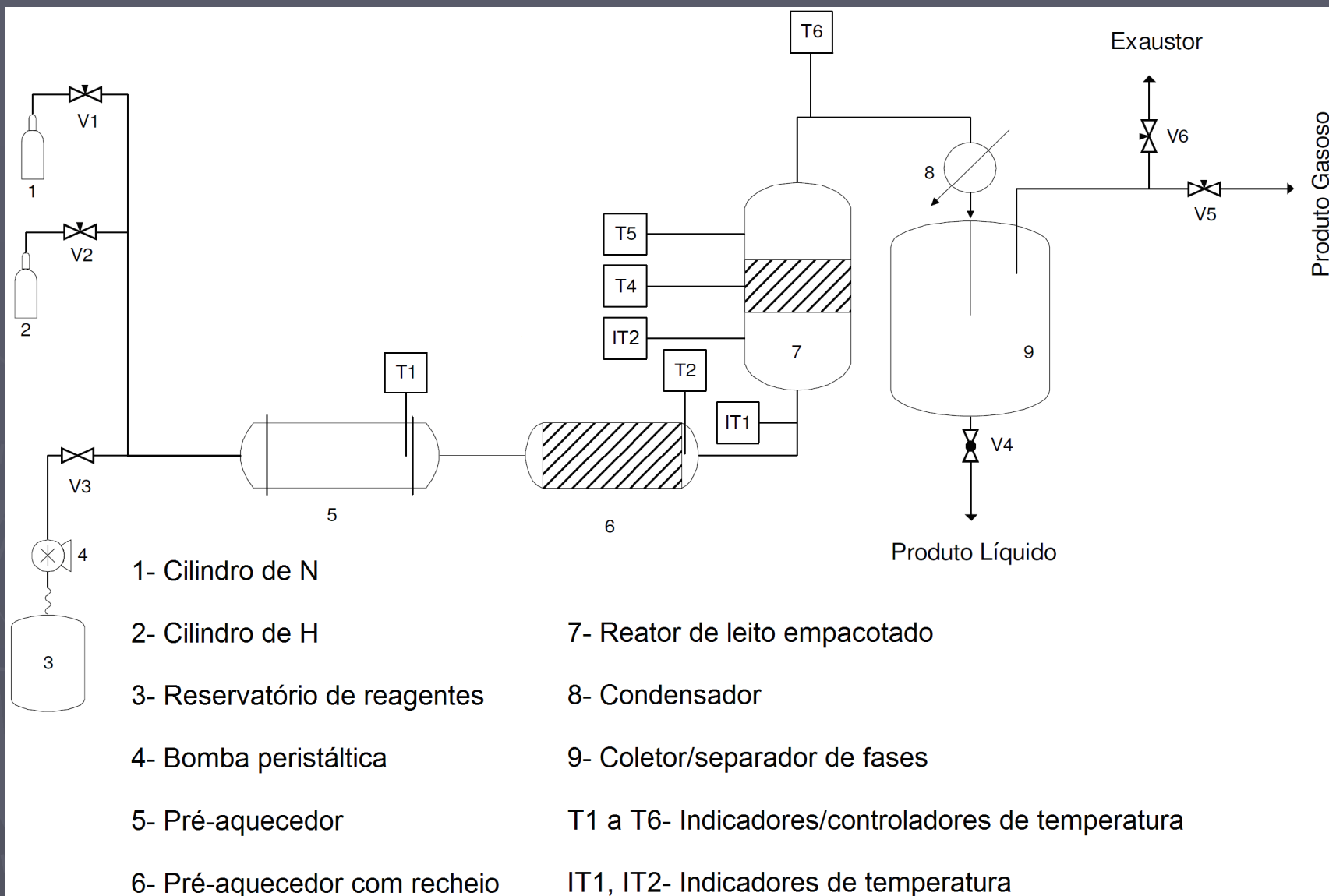
- ▶ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2$
 - Deslocamento água-gás (*shift*)

- ▶ $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
 - Desidratação do etanol

Subprodutos das Reações

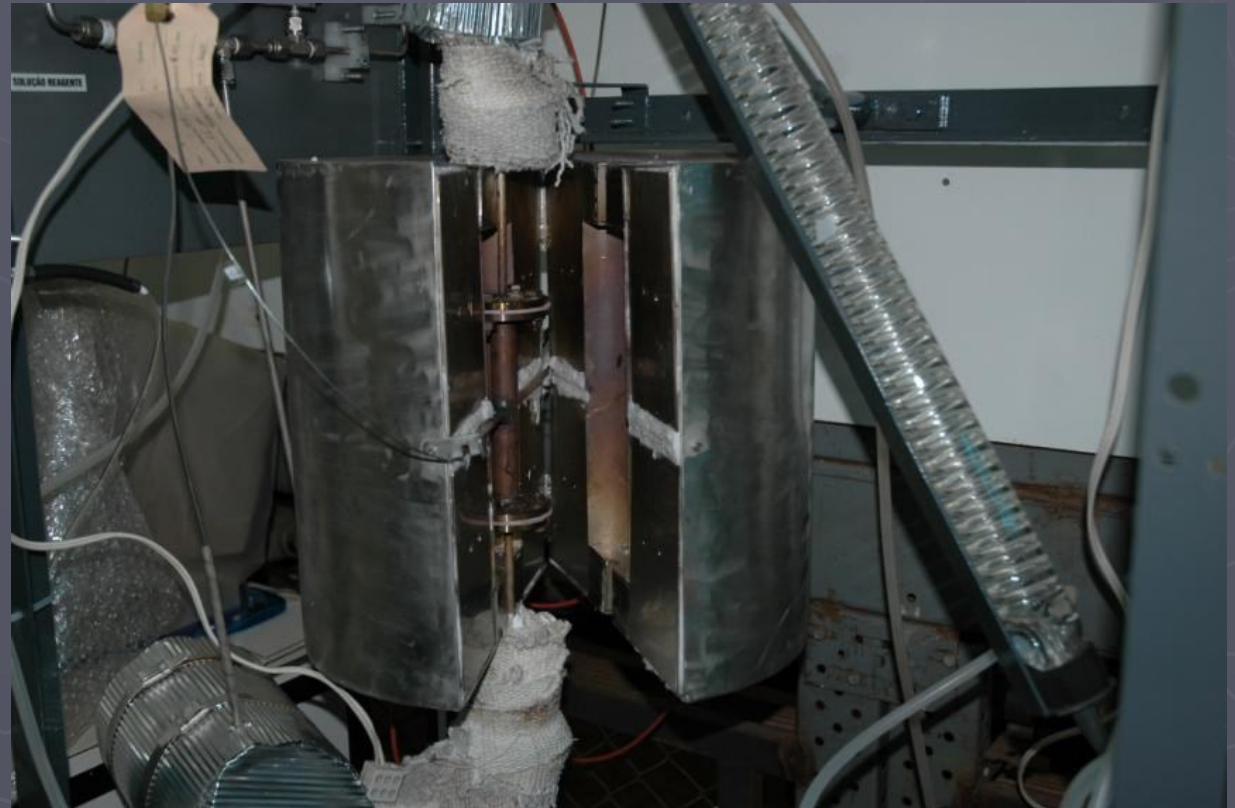
- ▶ CO_2 reforma a vapor, reação de *shift*
- ▶ CO reforma parcial, decomposição
- ▶ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ desidrogenação
- ▶ CH_4 decomposição
- ▶ C_2H_4 desidratação

Sistema de Teste



Sistema de Teste

- ▶ Forno para aquecimento do reagente no leito catalítico

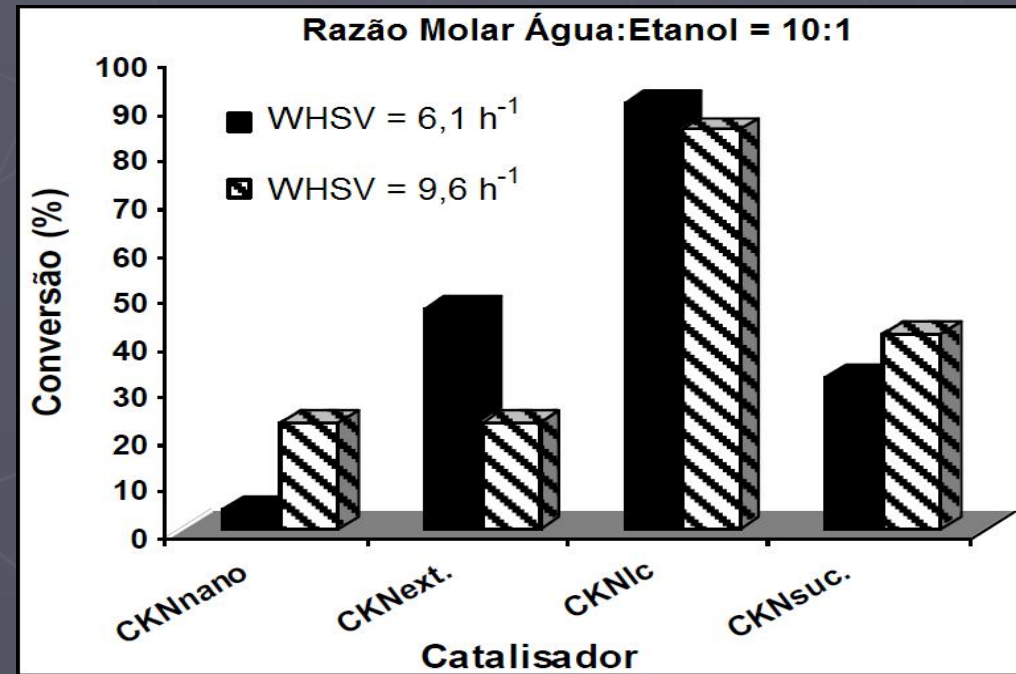
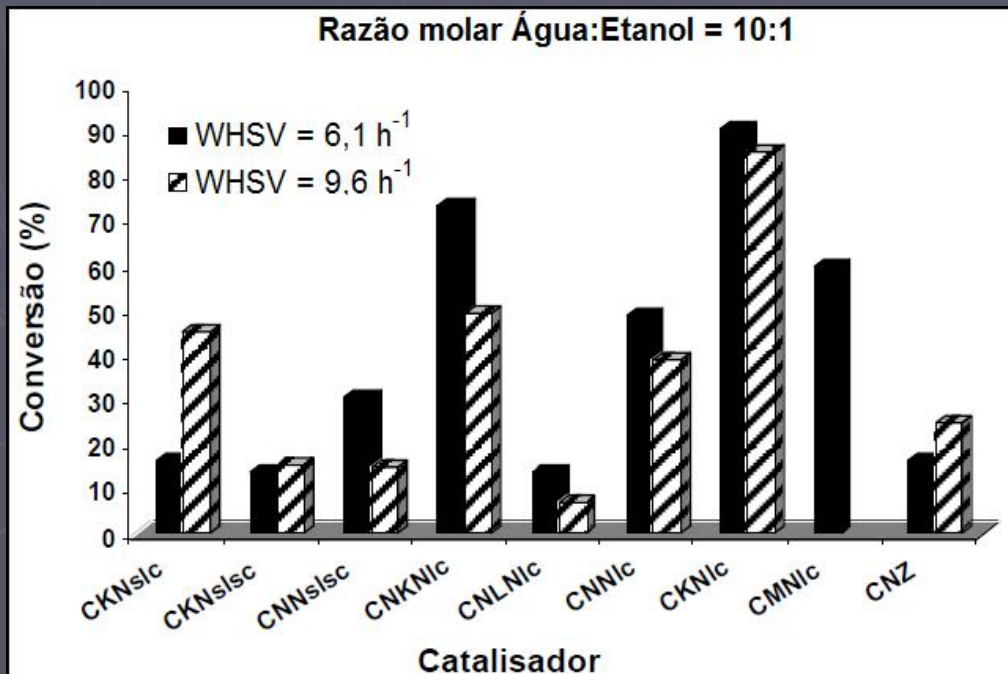


Sistema Cu/Nb₂O₅

- ▶ Adequado à reforma de metanol
- ▶ Avaliado para reforma de etanol
- ▶ Métodos de preparação de amostra
 - Experiência na preparação de amostras
 - Determinação do melhor método
- ▶ Aditivos para melhoria de desempenho
 - K e Mg: diminuição da acidez do suporte
 - Ni: quebra da ligação C–C

Resultados

- Avaliação das composições
 - Melhor material: Cu-K/ Nb_2O_5 (CKN)



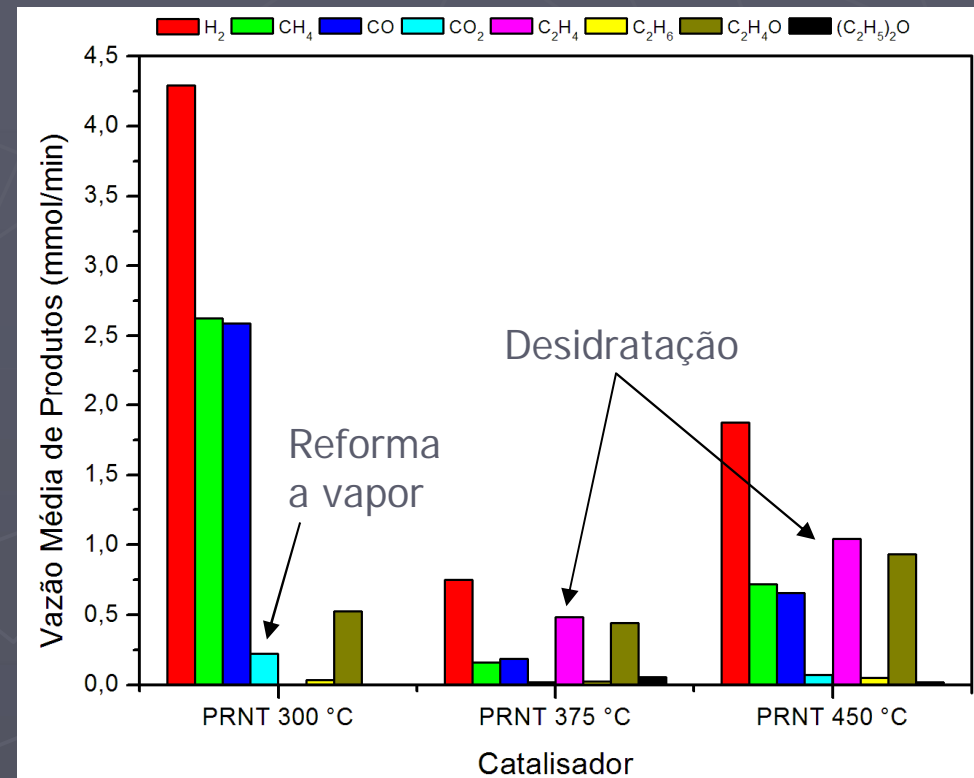
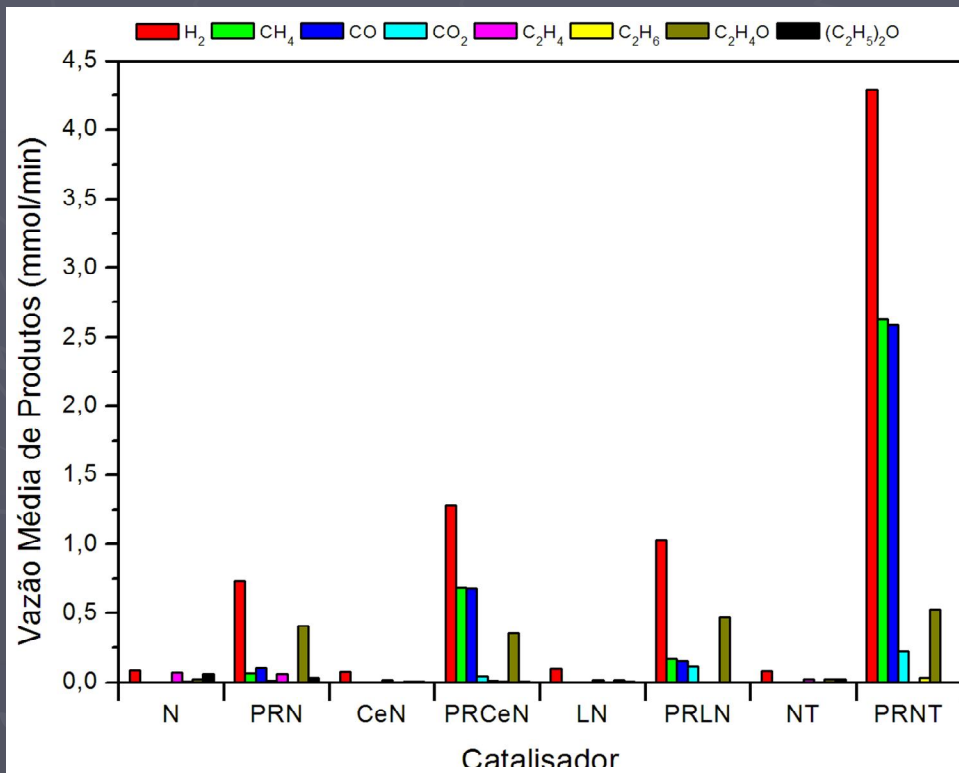
Acta Scientiarum. Technology, vol. 29, pp. 1-7, 2007

Sistema Cu-Pd-Ru/ Me_xO_y

- ▶ Adição de fases ativas: paládio e rutênio
- ▶ Processo de seleção de catalisadores:
 - Fase ativa: combinações de Cu, Pd e Ru, sobre Nb_2O_5
 - Suporte: fase ativa em óxidos puros e misturas de dois óxidos
 - Temperatura: catalisador selecionado nas temperaturas de 300, 375 e 450°C

Resultados

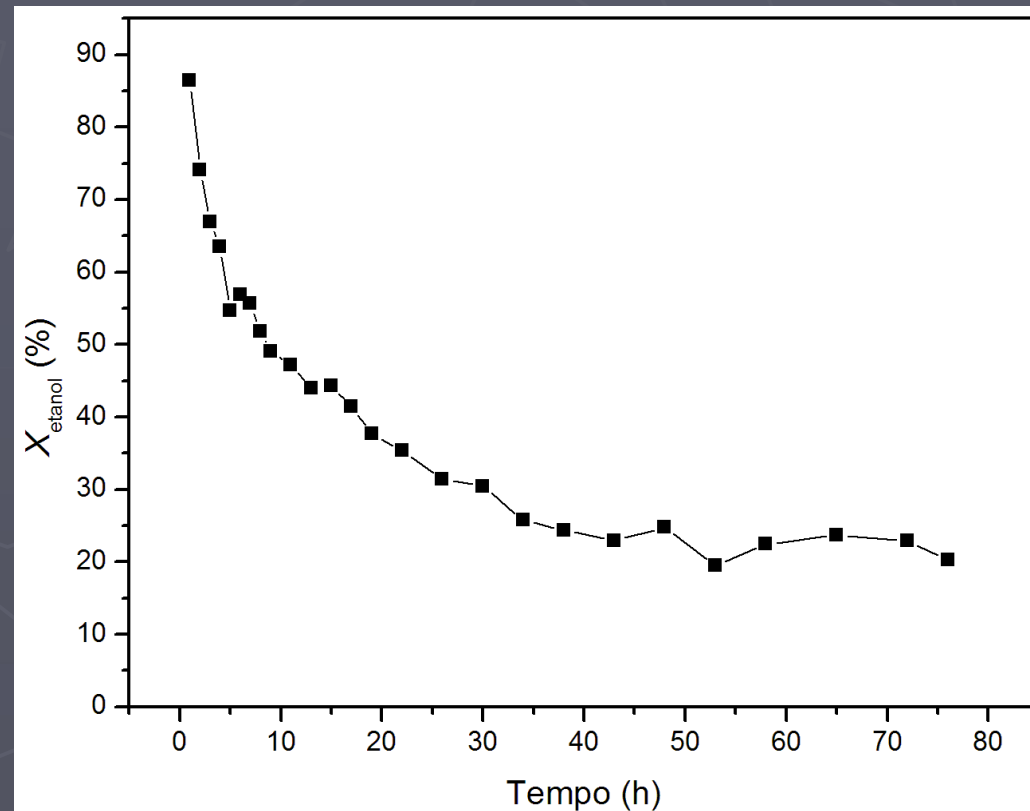
► Seleção do catalisador e temperatura de reforma



Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 3333-3341, 2009

Resultados

- ▶ Teste de longa duração
 - Estabilização em 20% de conversão
 - Valor mínimo: ~30%



Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34,
pp. 3333-3341, 2009

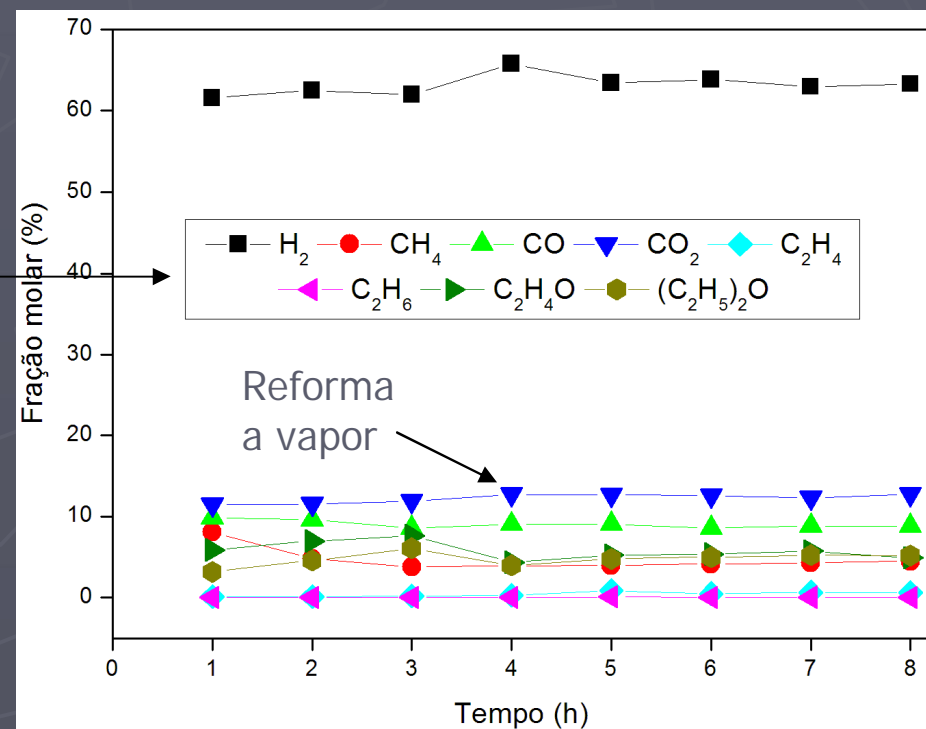
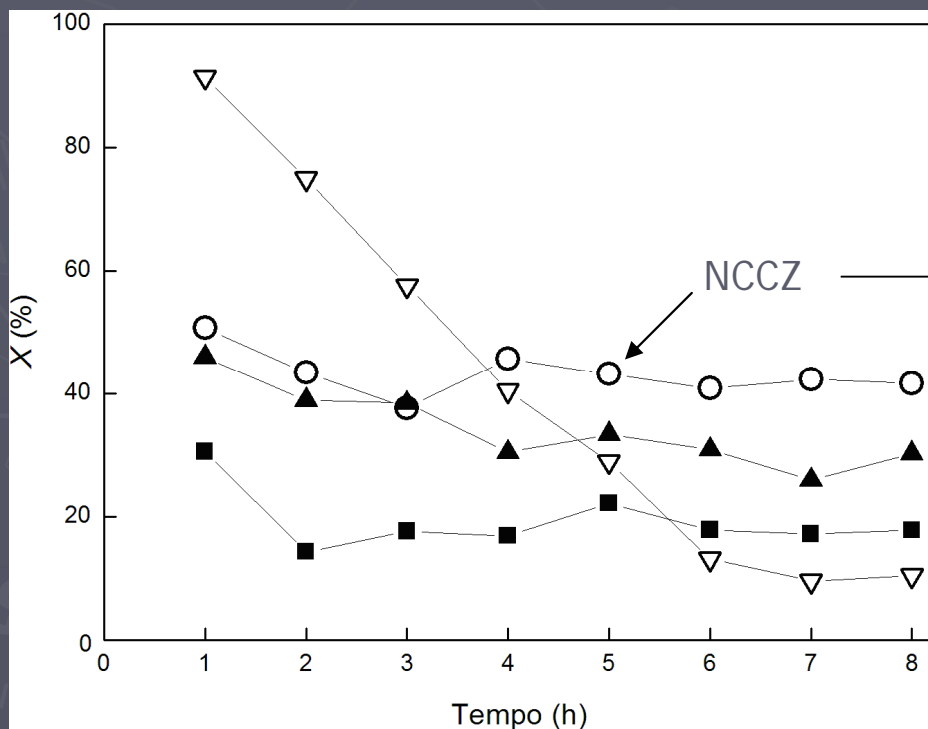
Sistema Ni-Cu/Me_xO_y

- ▶ Níquel: efeito positivo em outros sistemas de reforma de etanol
- ▶ Avaliação do efeito de outros suportes
- ▶ Materiais de suporte:
 - Nb₂O₅: NCN
 - α-Al₂O₃: NCA
 - ZnO: NCZ
 - Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂: NCCZ

Resultados

► Conversão e durabilidade

- Todos, exceto NCZ
- Melhor catalisador: Ni-Cu/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂



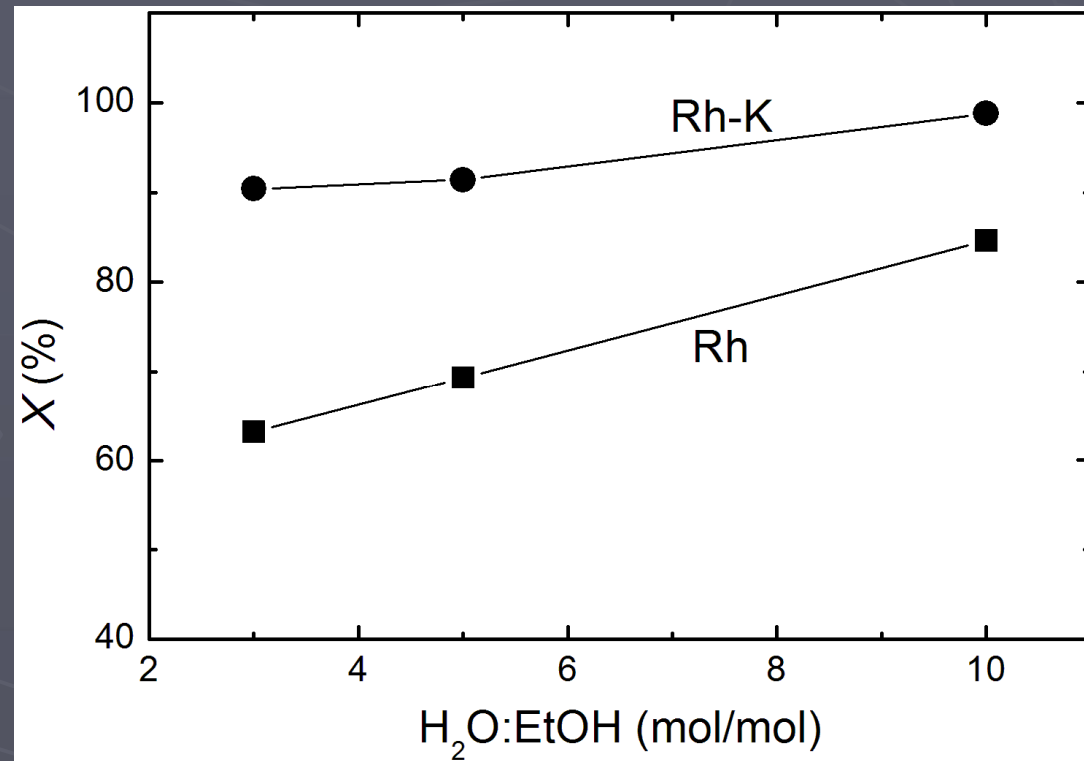
Sistema Rh/NaY

- ▶ Abordagem inédita
 - Nenhum artigo com catalisador suportado em zeólita
- ▶ Objetivo: grande área superficial
 - Maior contato do reagente com o catalisador
 - Potencial para melhor desempenho

Resultados

► Avaliação preliminar

- Catalisador produz hidrogênio



Journal of Power Sources,
vol. 183, pp. 713-716, 2008

Conclusões

- ▶ Seletividade e estabilidade
 - Ainda não há catalisadores adequados
 - Massa muito pequena favorece teste
- ▶ Catalisadores UEM-LACTEC
 - Estabilidade verificada no sistema Ni-Cu/Me_xO_y
 - Conversão >40%: eficiência reforma+célula é superior à combustão
 - Reator depende de avanços na pesquisa

Próximos Passos

- ▶ Finalizar desenvolvimento de catalisadores
- ▶ Desenvolver reator de reforma de etanol
- ▶ Determinar etapas para produção de catalisadores

Obrigado!

Contato:

cantao@lactec.org.br

41 3361-6331