



UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reforma a vapor do etanol sobre catalisadores a base de níquel para a produção de gás de síntese

ProCat

Laboratório de Processos Catalíticos

Vinicius C. Ávila, Guilherme de Souza, Nilson R. Marcílio, Oscar W. Perez-Lopez

Departamento de Engenharia Química - UFRGS

Porto Alegre - RS - Brasil

INTRODUÇÃO

Neste trabalho, foi estudada a influência de diferentes parâmetros operacionais no desempenho de catalisadores Ni-Al co-precipitados modificados com diferentes metais (Co, Mg, Mo, Zn) na reação de reforma a vapor do etanol, visando à obtenção de gás de síntese (mistura de H₂ e CO).

METODOLOGIA

A preparação de catalisadores foi feita por co-precipitação contínua e a caracterização dos mesmos foi realizada em um equipamento multipropósito e em uma termobalança. Os ensaios catalíticos foram precedidos por etapa de ativação com H₂ *in situ*. Os testes foram feitos em reator tubular de leito fixo, de 400 a 600°C, à pressão atmosférica, carga de 0,1 g (diluída em 0,1 g de SiC) com alimentação de 100 mL.min⁻¹ de N₂ e de 0,1 a 0,8 mL.h⁻¹ da mistura água-etanol. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa.

EXPERIMENTAL

Tabela 1. Composição nominal molar dos catalisadores e resultados de suas áreas específicas.

Amostra	Composição nominal (mol%)						Sbet (m ² /g)
	Mg	Mo	Co	Zn	Ni	Al	
NA	0	0	0	0	66	33	143
MgNA	11	0	0	0	55	33	159
MoNA	0	11	0	0	55	33	168
CoNA	0	0	11	0	55	33	138
ZnNA	0	0	0	11	55	33	141

Os perfis de TPR-H₂ são mostrados na Figura 1 e revelam a presença de um pico de redução em temperaturas entre 600-800°C.

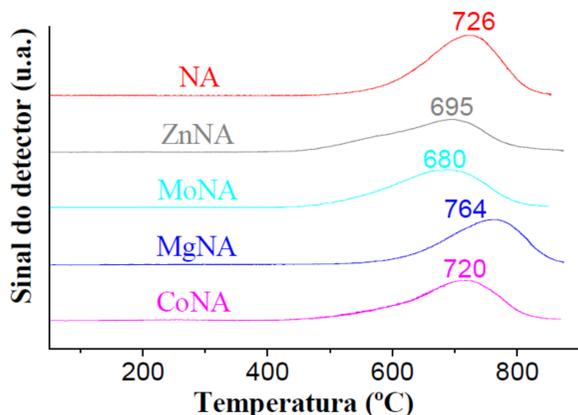


Figura 1. Perfis de TPR-H₂ das amostras.

A partir da análise dos perfis de TPD-NH₃ (Figura 2) foi possível fazer uma avaliação da acidez dos sítios dos diferentes catalisadores testados. As curvas de TPD revelam que há diminuição da interação de NH₃ com ambos os sítios fracos e moderadamente ácidos com a substituição parcial de Ni por um terceiro metal.

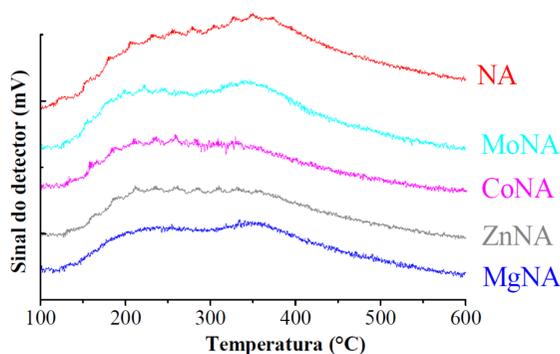


Figura 2. Perfis de TPD-NH₃ das amostras.

Conforme resultados de conversão do etanol e consumo de água (Figura 3), supõe-se a ocorrência de um período de ativação das amostras NA e MgNA durante a reação, já que a redução dos óxidos presentes ocorre em temperaturas superiores às demais, como mostrado na análise TPR (Figura 1). Além disto a Figura 3 revela uma diminuição no consumo de água para as amostras na temperatura de 450°C, o que aponta para a maior ocorrência de reações de desidratação.

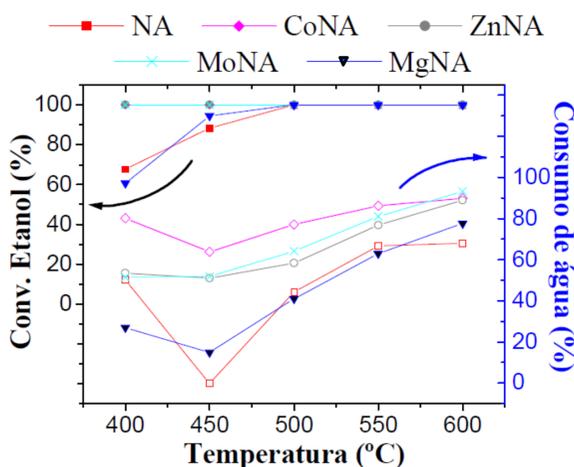


Figura 3. Conversão de etanol (símbolos cheios) e consumo de água (símbolos vazados) em função da temperatura.

Os valores de seletividade para os componentes do gás de síntese (H₂ e CO) para diferentes temperaturas de reação são apresentados na Figura 4. Os resultados mostram um aumento da seletividade para H₂ e para CO com o aumento da temperatura.

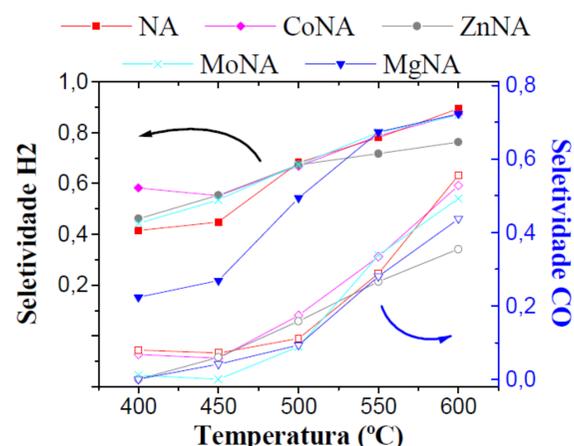


Figura 4. Variação da seletividade para H₂ (símbolos cheios) e para CO (símbolos vazados) em função da temperatura.

Na Figura 5 estão representados os valores de seletividade dos produtos em função da vazão de reagentes para a reação conduzida com a amostra NA em 500°C. De uma forma geral, a seletividade para H₂ e para CO é maior para altos tempos de residência.

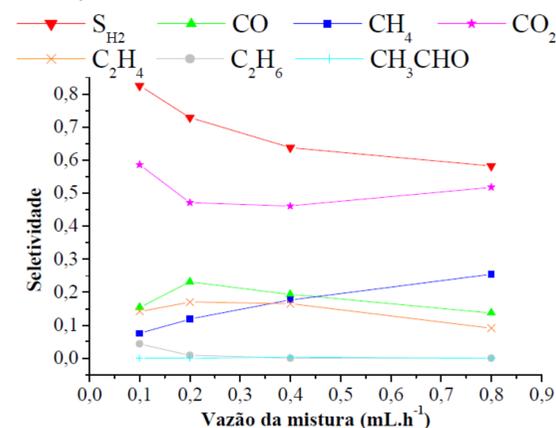


Figura 5. Seletividade da reação a 500°C em função da vazão de alimentação da mistura para a amostra NA.

As curvas TPO-DTA dos catalisadores NA utilizados nos testes com diferentes razões molares água:etanol estão dispostas na Figura 6. As curvas mostram como há menor formação de coque com a utilização de uma mistura com maior quantidade de água.

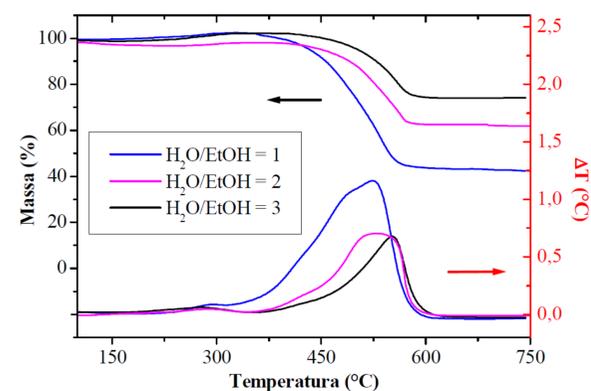


Figura 6. Curvas TPO-DTA dos catalisadores NA.

CONCLUSÃO

A substituição parcial de Ni pelos metais Mg e Mo aumenta a área específica do catalisador. Os perfis de TPR-H₂ mostram que a redução ocorre em temperaturas entre 600 e 800°C. Pelas análises de TPD-NH₃, observou-se que NA é a amostra com maior caráter ácido. Além disto, as amostras NA e MgNA apresentaram menores conversões de etanol e consumo de água em temperaturas baixas. Quanto à seletividade para H₂ e para CO, concluiu-se que a mesma aumenta com o aumento da temperatura de reação e com a diminuição da vazão de reagentes. Através das análises de TPO-DTA, notou-se que há maior formação de coque para a razão molar água/etanol mais baixa.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).