



Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de biometano e bioetanol

Hydrogen production from biomethane and bioethanol steam reforming

Felipe Antonio Dela Rosa¹, Jeferson Rocha Queiroz², Fernando Alves da Silva³

RESUMO

O hidrogênio tem se destacado como uma alternativa sustentável para a produção de energia, especialmente quando derivado de biocombustíveis. Neste estudo, foi avaliado um catalisador de níquel-alumina para obtenção de hidrogênio a partir de biometano e bioetanol. Os testes indicaram elevada seletividade ao H₂, porém com a formação de coque no catalisador, limitando sua aplicação industrial devido à desativação. No entanto, o catalisador mostrou uma maior seletividade na produção de hidrogênio a partir do biometano, uma reação mais simples e livre de subprodutos. Isso sugere o potencial do biometano como uma fonte viável de hidrogênio, apesar dos desafios com o catalisador. A pesquisa destaca a importância de encontrar soluções para prolongar a vida útil do catalisador e promover a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis e sustentáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisador; Hidrogênio; Reforma.

ABSTRACT

Hydrogen has been highlighted as a sustainable alternative for energy production, especially when derived from biofuels. In this study, a nickel-alumina catalyst was evaluated to obtain hydrogen from biomethane and bioethanol. Tests indicated high selectivity for H₂, but with coke formation in the catalyst, limiting its industrial application due to deactivation. However, the catalyst showed greater selectivity in hydrogen production from biomethane since its simpler reaction and free from byproducts. This suggests biomethane's potential as a viable source of hydrogen, despite challenges with the catalyst. The research highlights the importance of finding solutions to extend the useful life of the catalyst and promote the production of hydrogen from renewable and sustainable sources.

KEYWORDS: Catalyst; Hydrogen; Reform.

INTRODUÇÃO

A necessidade de substituir fontes de energia insustentáveis por alternativas mais ecológicas é uma prioridade global devido aos desafios climáticos atuais. O aumento da demanda por energia, impulsionado pelo crescimento populacional e desenvolvimento econômico, exerce pressão sobre os recursos naturais e causa danos ambientais. Portanto, a transição para uma matriz energética sustentável é fundamental para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e preservar o planeta para as futuras gerações (DUPONT; GRASSI; ROMITTI, 2015).

Uma solução promissora é o uso de hidrogênio como fonte de energia alternativa, especialmente quando produzido de maneira limpa. O hidrogênio, devido à sua alta densidade energética, é adequado para armazenamento em grande escala e distribuição eficiente. Com tecnologias avançadas, como células a combustível, pode ser convertido em eletricidade e calor, atendendo às demandas energéticas de diversos setores (RIBEIRO et al., 2017).

Uma possível fonte de produção de hidrogênio que pode substituir o gás natural é o biogás, originado da decomposição de matéria orgânica, como resíduos agrícolas, dejetos

¹ Bolsista da Fundação Araucária. E-mail: felros@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9828598156726505.

² Coautor Voluntário. E-mail: jefersonqueiroz@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0214620995806404.

³ Professor Orientador do Projeto. E-mail: fernandoa@utfpr.edu.br. ID Lattes: 4913976138341762.



animais e esgoto, ao contrário do gás natural, um combustível fóssil resultante da decomposição de matéria orgânica subterrânea ao longo de milhares de anos sob altas temperaturas e pressões. Essa diferença é crucial para avaliar a viabilidade econômica e ambiental (PAINI, 2017).

O uso do biogás traz benefícios econômicos ao reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribui para o alcance de metas ambientais. Ao evitar a liberação de metano (CH₄) durante a decomposição da matéria orgânica, o biogás ajuda as indústrias a cumprirem regulamentações ambientais, diminuindo suas pegadas de carbono (LINS et al., 2022).

Uma técnica aplicável à produção de hidrogênio a partir do biogás é a reforma a vapor de biometano. Essa abordagem converte o biogás em hidrogênio, ao mesmo tempo em que captura e utiliza o dióxido de carbono resultante, o que reduz as emissões de gases de efeito estufa e contribui para o combate às mudanças climáticas (KHAMHAENG et al., 2021). A reforma a vapor de biogás é descrita nas Equações 1 e 2, que ocorrem simultaneamente.



Além do uso do biogás, outra rota relevante é a reforma a vapor de etanol. O etanol, obtido por meio da fermentação de biomassa, como a cana-de-açúcar, pode ser uma fonte renovável para a matriz energética de hidrogênio. A reforma a vapor completa do bioetanol segue a reação descrita pela Equação 3.



Neste estudo, sintetizou-se um catalisador à base de níquel-alumina e avaliou-se sua eficácia na reforma de biometano e bioetanol para a produção de hidrogênio em um reator controlado. O objetivo foi compreender o desempenho do catalisador e seu papel na conversão de biometano e bioetanol em hidrogênio, visando promover fontes de energia mais sustentáveis e renováveis.

METODOLOGIA

SÍNTESE DO CATALISADOR

Para a obtenção do catalisador de níquel-alumina foi utilizada a rota de impregnação úmida. Uma quantidade de Ni(NO₃)₂ hexahidratado (97% de pureza) foi submetida a um dessecador com bomba a vácuo por uma hora, com o objetivo de eliminar qualquer resquício de umidade presente no Ni(NO₃)₂. O procedimento de impregnação foi conduzido para obter uma razão molar de 1,5 de Ni/Al ao final da síntese. Os materiais foram então secos e em seguida homogeneizados em um balão, utilizando água destilada como solvente. O balão, posteriormente, foi colocado em um evaporador com vácuo em banho maria, estabelecendo uma temperatura de 80°C para eliminação do solvente. Junto ao rotaevaporador, um condensador operando a 9°C foi responsável pela recuperação da água evaporada. Após a evaporação, o material foi raspado do balão e transferido para um recipiente de porcelana, e submetido a um processo de a 500°C/5h.



CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A amostra de catalisador foi submetida à adsorção-dessorção de N₂ a -196°C para caracterização textural em equipamento NOVA 1200 séries da Quatachrome. A amostra foi previamente ativada em vácuo para remoção de possíveis adsorbatos, a 300 °C, durante 4 h. A isoterma foi utilizada para determinação da distribuição de tamanho de poros, tamanho médio, área específica e volume de poros pelo método DFT (Density Function Theory).

Com o objetivo de identificar o estado cristalino na estrutura do catalisador, foram utilizadas análises de DRX (difração de raios X) pelo método do pó. Os difratogramas das amostras calcinadas (alumina pura, óxido de níquel e catalisador) foram obtidos em equipamento Bruker, modelo D8 Advanced equipado com forno XRK 900, com 2θ variando entre 5° e 80°, com passo de 0,019°, 0,58 °/min de velocidade do goniômetro, e fonte de radiação Cu-Kα (40 kV e 35 mA).

TESTES CATALÍTICOS

O teste de reforma a vapor de biometano foi realizado utilizando 0,116g de catalisador. A vazão de alimentação de biogás foi ajustada para 1,26mL/s e a vazão de água para 0,0999g/s. A razão na alimentação foi calculada com base na equação geral dos gases e com o uso das massas molares de água e metano. O reator teve o setpoint de temperatura a 600°C, e um forno pré-evaporador com o setpoint de 250°C para vaporizar a água e aquecer a mistura. Depois de estabilizadas as vazões, a reação ocorreu por 4h. Para o teste com etanol, foi utilizado 0,1135g do catalisador, solução de 20% de etanol em 1L de água. O reator teve o setpoint em 500°C de temperatura.

Em todos os testes, o produto gasoso foi recolhido usando uma ampola gasométrica de vidro, de 37 mL, com auxílio de kit de transferência em aço inox, e injetado em cromatógrafo Trace ThermoFinnigan (coluna de aço inox 3 m × 1/8" com Poropak N 80/100 mesh em série com uma peneira molecular 13X, com DCT e Ar na fase móvel); a fração líquida foi analisada também em cromatógrafo gasoso, Varian 3300 (coluna 10% Carbowax 20M em CHR Chromosorb W HP, 3 m × 1/8", equipado com DCT e He de fase móvel).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estrutura do catalisador foi analisada através da comparação dos difratogramas das amostras de alumina pura, óxido de níquel e do catalisador formado, conforme apresentado na Figura 1.

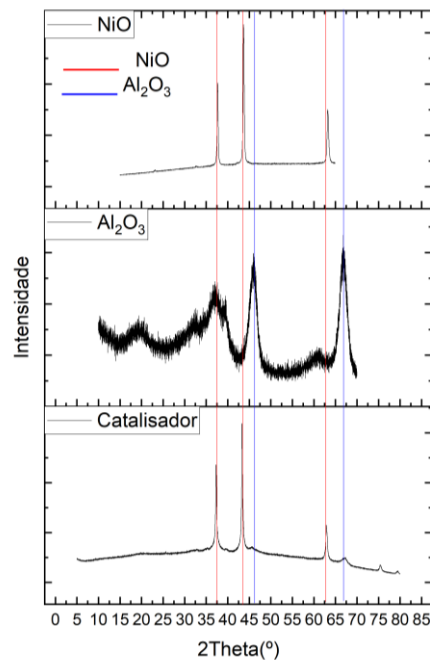
A alumina pura não possui estrutura 100% cristalina, já que foram observados ruídos no gráfico gerado pelo DRX, que confirmam porções amorfas neste material. Utilizando a alumina como veículo para o níquel ser depositado em seu interior, espera-se que ocorra uma maior dispersão do níquel sobre sua superfície, e assim gera uma maior área em que o catalisador participa da reação.

Diferente da alumina, o níquel possui uma estrutura mais cristalina, fato confirmado pelos picos encontrados no gráfico gerado pelo DRX.

Já para o catalisador sintetizado, a impregnação seguida do tratamento térmico na mufla permitiu a formação de uma estrutura mais cristalina comparada ao suporte puro e (alumina), a qual pode ser observada comparando os gráficos DRX expostos pela Figura 1.

Os resultados da análise de DRX do catalisador encontraram três picos que se destacam entre seus componentes. Sabendo que o teste DRX só encontra partículas inferiores a 5 nanômetros, pode-se considerar que o catalisador apresenta uma boa dispersão do níquel (maior superfície de contato). O último pico observado sugere a formação de uma nova fase, onde o níquel integrou na estrutura da alumina, fato possível pela interação entre o níquel e alumina durante o tratamento térmico na mufla de 250°C a 500°C.

Figura 1 – Difratogramas de raios X das amostras de NiO, Al₂O₃ e catalisador.



Fonte: Autoria Própria (2023).

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada e sua isoterma foi obtida conforme exposta na Figura 2a. A isoterma é semelhante às curvas de materiais mesoporosos e apresenta histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, comportamento característico desse tipo de morfologia.

Figura 2a - Isoterma de Nitrogênio.

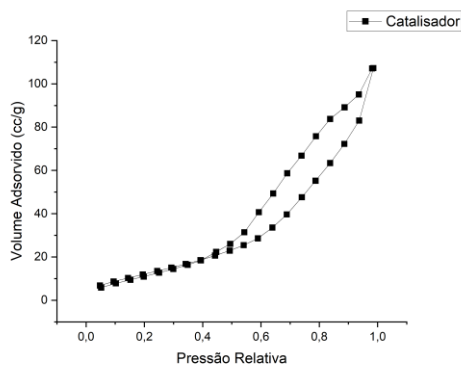
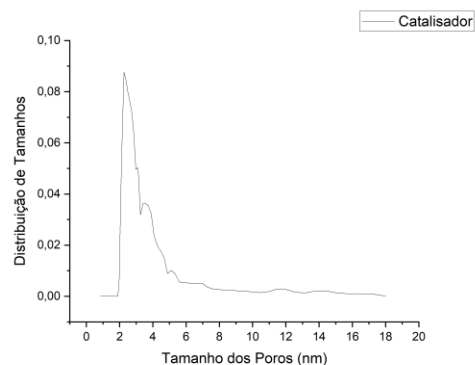


Figura 2b - Distribuição de Tamanhos de Poros.



Fonte: Autoria Própria (2023).



A partir dos dados da isoterma, foi realizada a distribuição de tamanhos de poros do catalisador conforme apresentada na Figura 2b. A partir da distribuição obtida na Figura 3, o valor médio dos tamanhos de poros foi de 6,5nm, o que confirma que o catalisador se encontra na faixa mesoporosa, conforme já previsto pela isoterma da Figura 2. Sendo assim, pode-se considerar que o catalisador é propício para esse tipo de reação de reforma, uma vez que efeitos de difusão do metano e da água, ou do bioetanol, pode acontecer dentro dos poros, entrando em contato com o níquel em seu interior. Além disso, a partir dos dados da isoterma e do modelo DFT empregado, foi obtida uma área específica de 51,04 m²/g, e volume total de poros de 0,166 cm³/g.

No que se refere aos testes catalíticos, a Tabela 1 apresenta a seletividade média obtida durante os testes de reforma a vapor de biometano e bioetanol.

A reforma do biometano apresentou um rendimento maior para o hidrogênio quando comparada à reforma do etanol, conforme observado pela seletividade média ao hidrogênio na Tabela 1. Isso ocorreu porque sua reação de reforma é sumariamente mais simples que a reforma do etanol.

Entretanto, a baixa seletividade ao CO ou CO₂ sugerem que a reação de reforma, conforme apresentado pelas Equações 1 e 3 não ocorreram de maneira completa, o que indica que parte do carbono permaneceu adsorvido na superfície do catalisador como coque. Este comportamento é comum em catalisadores de níquel alumina devido à elevada acidez deste suporte, o que dificulta a gaseificação do carbono.

Tabela 1 - Seletividade média dos componentes.

Amostra / Componente	Reforma de Metano	Reforma de Etanol
H ₂	98,56%	88,13%
*N ₂	0,00%	10,59%
O ₂	0,00%	0,00%
CH ₄	0,00%	0,15%
CO	1,43%	0,02%
CO ₂	0,01%	0,01%
C ₂ H ₄	0,00%	0,32%
C ₂ H ₆	0,00%	0,78%
Total	100,00%	100,00%

*Gás inerte, arraste.

Fonte: Autoria Própria (2023).

Na reação de reforma do bioetanol, foi observada a formação de subprodutos como etileno e etano, oriundos de possíveis reações de desidratação seguida por hidrogenação, o que contribuem para a redução do rendimento a hidrogênio. Tais subprodutos são favoravelmente obtidos na reforma deste álcool devido ao maior número de ligações contidas em sua molécula, que são heterogêneas, comparada a molécula de biometano.

CONCLUSÕES

O catalisador possui uma estrutura com óxidos de níquel dispersos na superfície da alumina e mesoporos com um tamanho médio de 6,5 nm. Os testes mostraram boa seletividade, especialmente para o biometano, devido à sua maior seletividade e ausência



de subprodutos. No entanto, o etanol, sendo mais acessível e produzido a partir de fontes renováveis no país, também é uma opção viável para a reforma. No entanto, o catalisador não é adequado para uso industrial devido à formação de coque, o que reduz sua durabilidade. São necessários estudos adicionais e novas técnicas de fabricação para retardar a formação de coque e aumentar a longevidade do catalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica e ao LAMAP Apucarana pela realização das caracterizações das amostras.

REFERÊNCIAS

DE RIBEIRO, D. S.; AZAMBUJA, G. R.; HAMM, G. P.; JANJAR, L. O. Utilização do hidrogênio como combustível: uma proposta para fabricação de uma célula eletrolítica. **Revista Educar Mais**, n. 1, 2017.

DUPONT, F. H.; GRASSI, F.; ROMITTI, L. Energias Renováveis: buscando por uma matriz energética sustentável. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, p. 70–81, 2015.

KHAMHAENG, P.; LAOSIRIPOJANA, S.; ASSABUMRUNGRAT, P.; LOHSOONTORN, Kim. Techno-economic analysis of hydrogen production from dehydrogenation and steam reforming of ethanol for carbon dioxide conversion to methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 60, p. 30891-30902, 2021.

LINS, L. P.; PADILHA, J. C.; FURTADO, A. C.; MITO, J. Y. de L. O aproveitamento energético do biogás como ferramenta para os objetivos do desenvolvimento sustentável. **Interações** (Campo Grande), v. 23, n. 4, p. 1275–1286, 2022. DOI: 10.20435/inter.v23i4.3704. Disponível em: <https://interacoes.ucdb.br/interacoes/article/view/3704>. Acesso em: 3 jul. 2023.

PAINI, V. Geração de biogás a partir da utilização de resíduos orgânicos da indústria alimentícia do ramo de candies. Universidade do Vale do Taquari, nov. 2017. Disponível em: <https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/fa33fdd8-7b9f-4778-b31e-925e2ca5ef7e/content>. Acesso em: 3 de jul. 2023.