

CAPÍTULO 1

SISTEMAS CATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO - REVIEW



<https://doi.org/10.22533/at.ed.569112531031>

Data de aceite: 10/04/2025

João Vinícius Baravieira Lima

<http://lattes.cnpq.br/0566350729657704>

Lucas Akio Kanda

<http://lattes.cnpq.br/3405630331229126>

Marcos de Souza

<http://lattes.cnpq.br/7769970379087115>

Isabela Dancini Pontes

<http://lattes.cnpq.br/1492472297544620>

RESUMO: Conforme o tempo progride e com a rápida evolução da tecnologia, se torna evidente que a disposição de combustíveis fósseis estão cada vez mais escassas. Com isso, a busca por fontes de energia renováveis que atendam a demanda do planeta estão ganhando maior relevância com o passar dos dias. Uma das possíveis soluções para esse problema, que assola a população global, é a produção de moléculas de hidrogênio a partir de fontes de carbono, como metanol, metano e até mesmo etanol, material em abundância no Brasil. Dessa forma, o presente trabalho visa realizar uma revisão bibliográfica, abordando a temática de produção de hidrogênio por meio das diversas rotas

químicas a partir de diversos reagentes. Neste trabalho foi utilizada a metodologia PRISMA e foram abordadas duas frentes de pesquisa, a primeira analisando diferentes tipos de reatores e a segunda, verificando diferentes tipos de metais para serem utilizados como fase ativa do catalisador. Sendo assim, para ambas as frentes de pesquisa foram realizadas para determinar a melhor configuração para a produção de hidrogênio. Para os diferentes modelos de reatores, aquele que apresentou melhor resultado foi o reator multifuncional, com uma produção 7,61 vezes superior à do reator PBR (considerado o modelo padrão). Já para os diferentes tipos de catalisadores, o que apresentou melhor desempenho foi o 10% - Cu/CeO₂ com 100% de seletividade e 95,2% de conversão de reagente. Assim, pode-se concluir que a produção de hidrogênio pode ser obtida a partir de diversos reagentes químicos, por diferentes reações químicas, por meio de diversos módulos reacionais e catalisadores.

CATALYTIC SYSTEMS FOR HYDROGEN PRODUCTION - REVIEW

ABSTRACT: As time progresses and technology rapidly advances, it is clearly that the availability of fossil fuels sources is becoming scarce. As a result, the research for renewable energy sources that fulfill the planet's demands is gaining greater relevance with each passing day. One possible solution to this problem that plagues the global population is the production of hydrogen molecules from carbon sources such as methanol, methane, and even ethanol, an abundant reagent in Brazil. Thus, the present conclusion course work aims to conduct a literature review addressing the theme of hydrogen production through various chemical routes from different reactants. The PRISMA methodology was used to prepare the study, and two research approaches: the first analyzing different types of reactors, and the second verifying different types of metals to be used as catalysts. Therefore, both research approaches were carried out to determine the best configuration for hydrogen production. For the different reactor models, the multifunctional reactor showed the best results, with a production 7.61 times higher than that of the PBR reactor (considered the standard model). For the different types of catalysts, the 10% - Cu/CeO₂ showed the best performance, with 100% selectivity and 95.2% reactant conversion. Thus, it can be concluded that hydrogen production can be obtained from various chemical reactants, through different chemical reactions, using different reaction modules and catalysts.

INTRODUÇÃO

A rápida evolução tecnológica vem demandando mais fontes de energia para suprir sua necessidade. Atrelado a isso, há o fato de que a disponibilidade por combustíveis fósseis está diminuindo, em simultâneo com a procura de meios para reduzir a emissão de gases poluentes ao redor de todo planeta. Dessa forma, uma saída para isso, seria desenvolver fontes de energia alternativas e sustentáveis, como, por exemplo, térmica, solar, eólica, biomassa, fotovoltaica, hídrica, geotérmica, entre outros (BOYLE, 2004).

Dentre os processos de produção de energia renovável, vale destacar a produção de energia proveniente do hidrogênio, dado que sua combustão resulta em água (H₂O) e não libera gases poluentes ou contribuintes para o efeito estufa. Se aproximando da realidade brasileira, o etanol poderia ser utilizado para a produção de H₂ via reação de reforma a vapor, dado que esse álcool pode ser obtido por meio da fermentação da cana-de-açúcar, matéria-prima em abundância no país. Outro ponto favorável do uso dessa biomassa é que, todo o dióxido de carbono produzido durante o processo de produção do hidrogênio, será consumido durante o crescimento da biomassa, matéria-prima para a produção do etanol. Ademais, o hidrogênio possui uma densidade energética mássica três vezes superior à gasolina, atingindo valores de aproximadamente, 121 - 142 kJ/kg (SCHLAPBACH L., ZUTTEL A, 2001).

Com todos esses fatores, a reforma do hidrogênio parece ser uma solução viável e atrativa, tanto em aspectos ambientais, como em econômicos (FURTADO, 2009; LUND, 2007; MAZLOOMI e GOMES, 2012).

No geral, o presente trabalho visa apresentar maneiras de produzir hidrogênio, que pode ser utilizado como fonte de energia. Sendo assim, outras rotas químicas podem ser abordadas, como a reação de reforma do metanol, juntamente com a reação de conversão de vapor d'água e a reação de metanização. Todas as rotas serão melhores descritas no tópico da fundamentação teórica.

Um outro método que vem sendo empregado recentemente é a pirólise do metano, reação no qual não há formação de nenhuma molécula de CO₂ durante o processo, inclusive, se o aquecimento fornecido ao reator for sustentável, pode-se considerar procedimento totalmente livre de emissão de dióxido de carbono. Além disso, esse percurso é menos exigente em termos energéticos, comparado à eletrólise da água, outro método empregado para produção de hidrogênio. (KEUCHEL F, 2022)

OBJETIVOS

Como intuito, o presente trabalho de conclusão de curso visa realizar uma revisão bibliográfica, para determinar processos com maior rendimento para a produção de hidrogênio, por meio de rotas químicas a partir do metanol, etanol e metano. Como perspectivas de análise foram considerados os modelos de reatores e os tipos de catalisadores.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Reações para Produção de Hidrogênio

Diversos métodos podem ser empregados para a produção de hidrogênio, sendo a reforma do etanol com vapor d'água a principal abordagem no presente trabalho. A reação de reforma com vapor d'água possui característica endotérmica, isto é, precisa de fornecimento de energia para ocorrer. As principais reações que ocorrem nesse processo se encontram da seguinte maneira (MATTOS et al., 2012, NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST), 2011).

- Desidrogenação do etanol



- Decomposição do acetaldeído



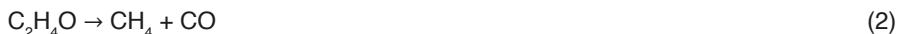
- Reforma com vapor d'água de metano



- Reação de deslocamento gás-água



Dessa forma, o caminho principal para a produção de H₂ se dá por:



A rota principal pode ser observada na Figura 1, que apresenta não só o caminho mais aceito para a reforma do etanol com vapor d'água, mas também reações secundárias, que não serão aprofundadas na presente revisão.

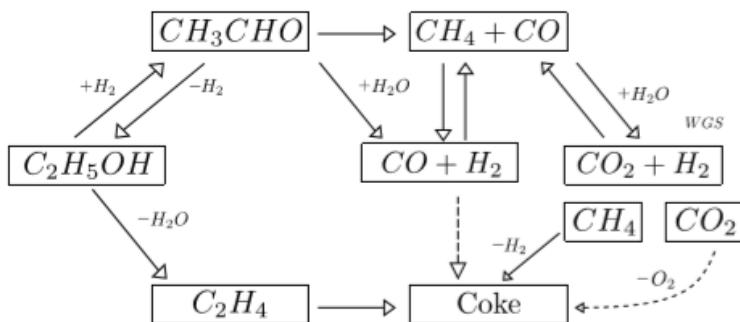


Figura 1: Rotas possíveis para a reação de reforma do etanol.

Fonte: Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos da Faculdade Federal de Santa Catarina.

Outra reação que pode fornecer o mesmo produto desejado, mas a partir de outra matéria prima é a reação da reforma do metanol. Essa rota é composta por 2 reações principais, conforme a seguir (ZHENG T. et al., 2020, XIAMEN UNIVERSITY).

- Reação de reforma do metanol



Ambas reações acima representam o principal mecanismo para a formação de moléculas de hidrogênio. Contudo, uma outra reação é adicionada à rota apresentada, sendo essa a reação (4), deslocamento de gás-água. Essa última etapa é fundamental para converter o restante de dióxido de carbono (CO₂) em hidrogênio, melhorando ainda mais o rendimento com relação a produção do produto desejado.

A reação de pirólise do metano possui uma demanda energética alta, podendo ocorrer em altas temperaturas (superior à 1000°C) ou utilizando fontes de plasma, como microondas, arcos deslizantes e raios de elétrons. Dessa forma, a molécula de metano é dividida em carbono e moléculas de hidrogênio, conforme a Equação 8 (TABAT M. E. et al. 2023).

- Pirólise do metano



A reação 8 possui característica endotérmica (requer energia), contudo é possível fazer um sistema integrado, contendo outras reações que forneçam o calor necessário para que ocorra o processo químico. Como por exemplo, a reação com o cloreto de hidrogênio (HCl), que possui comportamento altamente exotérmico.

- Reação de metanação com cloreto de hidrogênio



Tipos de Reatores

O primeiro reator que pode ser destacado é o reator tubular de leito fixo com recheio (PBR - *Packed Bed Reactor*), que consiste em uma tubulação com entrada e saída, no qual o reagente entra em contato com o catalisador (recheio), e assim, em condições operacionais, converte os componentes em produto desejado. Conforme a Figura 2.

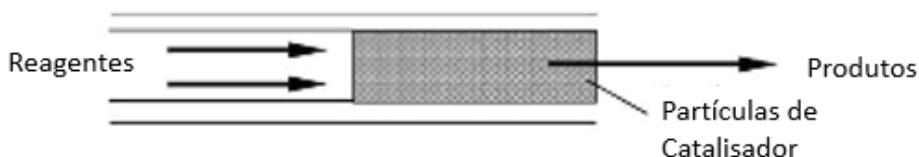


Figura 2: Ilustração do Reator PBR.

Fonte: Klose F. et al. (2003). Adaptado: Lucas Kanda (2023).

Reatores de microcanais possuem uma concepção semelhante ao PBR, contudo sua dimensão de tubulação é muito menor, aproximadamente 2 mm de diâmetro, ou até menos. Dessa forma, em uma placa é possível construir diversos microcanais, e ao impregnar as superfícies internas desses canais com catalisadores é possível fazer a conversão do reagente em produto. A razão por trás de desenvolver um reator de microcanais é o aumento de área efetiva (catalisador) disponível para a ocorrência da reação química desejada. A Figura 3 ilustra a situação.

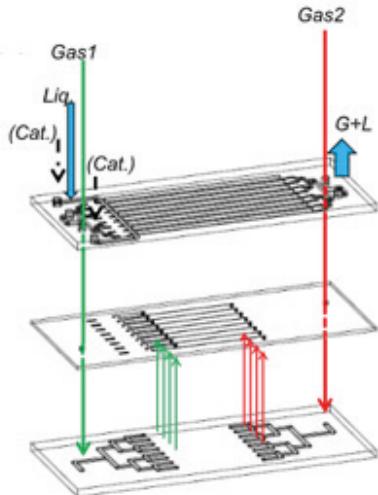


Figura 3: Ilustração do Reator de Microcanais.

Fonte: Inoue T. et al. (2014). Adaptado: Lucas Kanda (2023).

As membranas também podem compor os reatores, sendo seus princípios de funcionamento muito diversos, podendo ser a base de diferença de pressão, diferença de cargas, diferença de diâmetro, interações químicas metálicas, entre outros. Além disso, dessa forma é possível confeccionar um reator que utilize as membranas para purificar o produto obtido, como por exemplo o hidrogênio, e dessa forma, por princípio de Le Chatelier, retirando o composto do meio reacional, isso desloca a reação para o lado do produto.

Um modelo de reator abordado no presente trabalho é o Reator Tubular. Amplamente empregado para formação de cadeias carbônicas longas, polímeros, nas reações de polimerização, de modo que a razão entre o comprimento do reator e o raio interno tenda ao infinito, conforme a Figura 4 (Supion M. N. et al 2022). Contudo, no desenvolvimento do documento, foi encontrado um modelo não convencional de reator tubular, no qual a reação não ocorre na parte interna do tubo. Na realidade, o reator consiste em uma câmara com entrada de reagentes, e dentro desse espaço estão presentes diversos tubos impregnados com catalisador em sua superfície. Dessa forma, o estudo avalia o modelo reator tubular verificando o impacto de alterações de diâmetro ou dispersão dos tubos.

Além disso, existem os reatores multifuncionais, que empregam diversas reações paralelas no sistema, de maneira intencional, sempre visando aumentar o rendimento do produto. No caso, foi empregado um reator chamado de *Sorption Enhanced Chemical Looping Reactor* (SECLR), consistindo de um sistema que emprega um adsorvente químico (CO_2) e um carregador de oxigênio (NiO e CaCO_3), de modo que sempre será formando um composto (NiCaO_3), que será oxidado e reutilizado no sistema por meio de reciclo (Saupsor J. et al 2019).

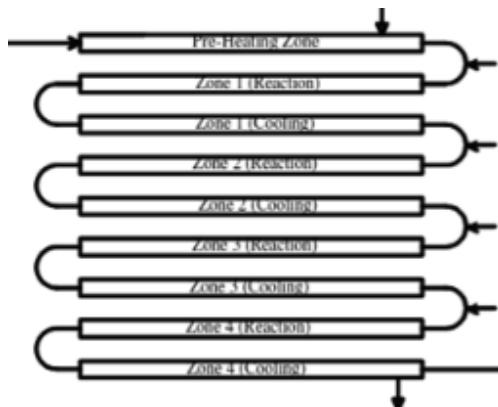


Figura 4: Ilustração do Reator Tubular.

Fonte: Supion M. N. et al (2022).

Tipos de Catalisadores

Para reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos visando a produção de hidrogênio é possível utilizar catalisadores compostos de metais nobres (Platina, Rutênio, Paládio e Ródio) ou metais não nobres (Níquel, Cobalto e Cobre), normalmente suportado por óxidos mistos ou óxidos não mistos (BRODA et al., 2012; CHENG et al., 2016; DANG et al., 2016).

Pode-se observar uma melhor relação custo benefício nos catalisadores formados por metais de transição suportados, como os catalisadores compostos por Cu, Co, Fe e Ni, visto que mostram ótima atividade e seletividade para a produção de hidrogênio nas reações de reforma do etanol sobre certas condições de operação, devido à sua facilidade de quebrar as ligações C-C e C-H. Contudo, eles apresentam problemas de sinterização de partículas de metal e deposição de carbono sendo estes os principais problemas (LIU et al., 2010, WANG et al., 2012, ZHAOb et al., 2016).

Assim, a atividade catalítica raramente será um fator limitante quando se estuda a reação em escala industrial. Também, o suporte pode influenciar o processo de reforma a vapor, facilitando a dispersão do metal ativo, e aumentando a resistência à sinterização (VAIDYA et al., 2019). Dessa forma, tem-se focado em estudar catalisadores de metais não nobres de forma a tornar o processo mais rentável.

Dessa forma, o objetivo de ampliar a atividade catalítica e a estabilidade dos catalisadores a base de Níquel, tem-se estudado diferentes maneiras de modificá-los, por exemplo: escolher o método mais adequado de preparo, mudar a natureza do suporte, e adicionar promotores que modifiquem as propriedades dos materiais (BELLIDO e ASSAF, 2009).

METODOLOGIA

A metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho foi o PRISMA (MOHER et al., 2009), amplamente utilizado no quesito de revisão sistemática da literatura. No caso, apenas artigos referentes à pesquisas que envolviam a temática de sistemas catalíticos estruturados para produção de hidrogênio foram utilizados. Toda a esquemática foi inserida na Figura 5, para melhor entendimento do leitor.

Fontes de Pesquisa

Os artigos pesquisados foram retirados da base de dados das plataformas Science Direct (Elsevier), Scopus, Nature, Google Acadêmico, dentre outros. Esses artigos necessariamente envolviam o tema sistemas catalíticos estruturados para produção de hidrogênio, sendo as reações químicas várias com relação ao reagente.

Na plataforma Scopus, foi utilizado como palavras-chaves para pesquisa: Hydrogen Production, Reactor, Catalyst. Um total de 5625 documentos foram registrados, abordando essa temática. O período de pesquisa ficou entre o ano de 2010 até 2023.

Critérios de Seleção e Exclusão

Dentre esse 5625 artigos, foram selecionadas duas categorias, aqueles que abordassem a temática de catalisadores, isto é, todo teste envolvendo a comparação entre 1 ou mais tipos de catalisadores foi selecionado. A outra categoria, foi com relação ao modelo do reator, como reatores PBR, membrana, tubular, pistão, entre outros. Todos os documentos selecionados eram classificados como artigos científicos, livros ou capítulos de livros, apresentações, cartas para editor escritos na língua portuguesa e inglesa, foram incluídos. Foram considerados trabalhos que envolvessem experimentos tanto em laboratório quanto em simuladores de processos, como o software Aspen Plus/Hysys.

Assim, um total de 68 artigos artigos foram verificados, e dentre esses, 20 artigos selecionados e incluídos no trabalho final, sendo 11 referente aos modelos de reatores e 9 para os tipos de catalisadores.

Discussão dos Artigos Selecionados

Para realizar a comparação entre os trabalhos selecionados, foi confeccionado uma tabela para cada subtema, compilando as condições operacionais dos experimentos como temperatura, pressão, fase ativa e suporte do catalisador, autores, modelos de reatores, entre outros. O critério selecionado para realizar a comparação entre todos os documentos, foi selecionado o rendimento de produção de hidrogênio, definido como a relação entre o número de mols de hidrogênio produzido pela quantidade de carbono alimentado, conforme a Equação 1.

$$Rendimento = \frac{n \text{ mols de } H_2 \text{ produzido}}{n \text{ mols de C alimentado}} \quad (\text{Equação 1})$$

E apenas os artigos que apresentavam esse resultado, ou era possível calcular a partir dos dados informados, foram selecionados para o desenvolvimento do presente trabalho.

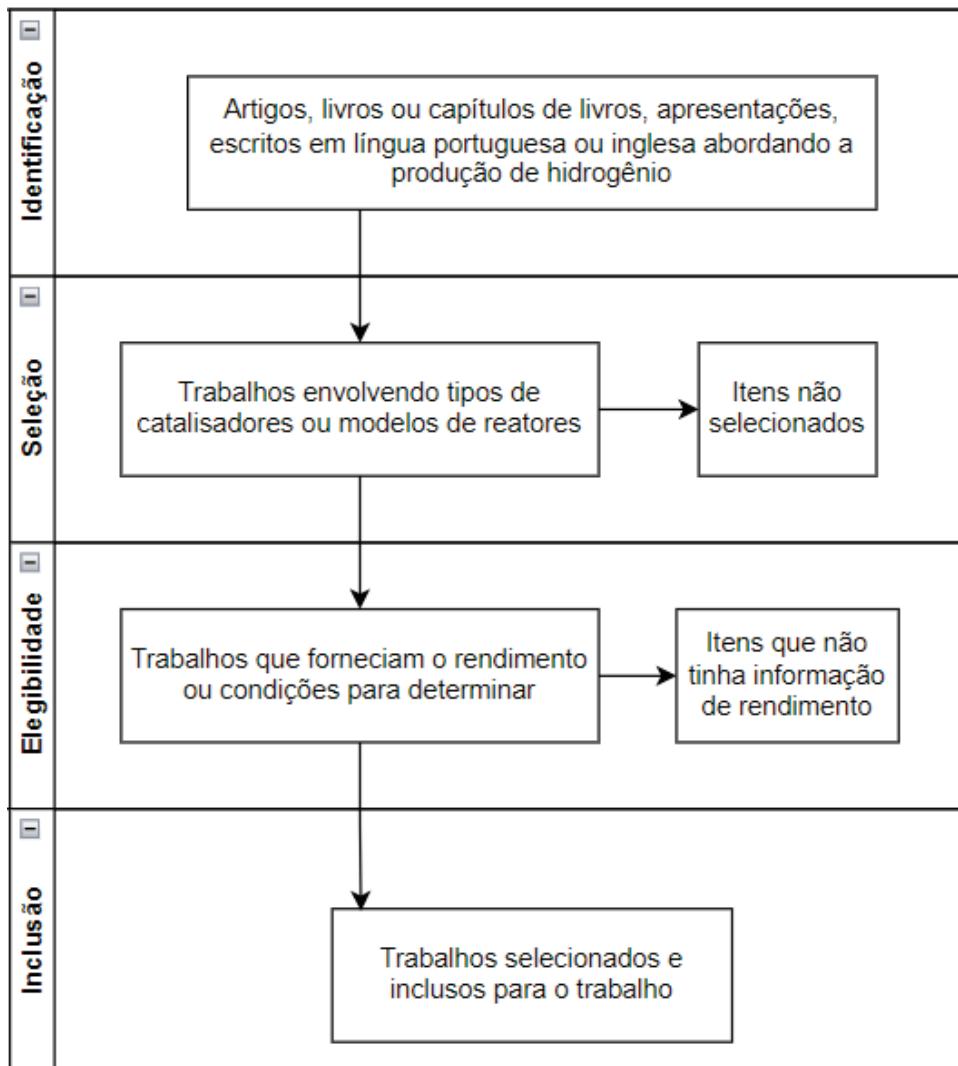


Figura 5: Figura esquemática do método PRISMA empregado no presente trabalho.

Fonte: Autores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tipos de Reatores

Para facilitar a compreensão dos resultados obtidos da pesquisa, os dados operacionais dos artigos foram inseridos na Tabela 1, melhorando a visualização.

Reatores de micro canais são mais interessantes para esse tipo de reforma, devido sua alta superfície em relação ao volume, aumentando os efeitos de transferência de calor e massa. Reatores PBR e MR apresentaram conversões parecidas para o H₂, contudo em relação à seletividade, o reator de microcanais apresentou resultados superiores. Os autores atribuíram isso à transferência de calor mais bem distribuída ao longo de todo o catalisador (Peela N. R. *et al.*, 2010). Um exemplo esquemático pode ser observado na Figura 6, do funcionamento de um reator de microcanais.

Suporte	Fase Ativa	Reator	Temper. (°C)	Pressão (atm)	Mistura de alimentação	Referência
CeO ₂ / Al ₂ O ₃	Rh	Micro canais	400 - 600	1	H ₂ O, C ₂ H ₆ O, N ₂	Peela N. R. <i>et al</i> (2010)
CeO ₂ / ZrO ₂ / ZnO/ SBA-15	Cu	Micro canais	260 - 340	1	CH ₃ OH, H ₂ O	Tajirishi O. Z. <i>et al</i> (2018)
-	Cu/Ce/ Al	Micro canais	260 - 290	1	H ₂ O, CH ₃ OH	Gribovskiy. A. C. <i>et al</i> (2015)
CeO ₂ /SiO ₂	Pt/Ni	Fluidizado com membrana	480 - 550	1	H ₂ O, C ₂ H ₆ O, N ₂	Ruocco C. <i>et al</i> (2016)
Al ₂ O ₃	Rh/Ce ₂ O	PBR	400 - 900	1	H ₂ O, C ₂ H ₆ O	Roychowdhury S. <i>et al</i> (2021)
CeZrO	Ni/Pd/ Ag/Cu	PBR - Membrana	450 - 550	1	CH ₄ , CO ₂	Sumrunronnask S. <i>et al.</i> (2016)
Al ₂ O ₃	Pd/Ag	Membrana	400 - 600	1 - 8	H ₂ O, C ₂ H ₆ O	Gallucci F. <i>et al</i> (2007)
Co/ SiO ₂ / Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	Pt/Rh	Reator tubular de fluxo cruzado	600 - 900	10	H ₂ O, C ₂ H ₆ O	Chen W. H. <i>et al</i> (2022)
Al ₂ O ₃	Ni/Ca	PBR	750 - 850	35	H ₂ O, C ₂ H ₆ O, N ₂ , Ar	Chien C. H. <i>et al</i> (2021)
-	-	Reator de plasma		-	-	Budhraja N. <i>et al</i> (2022)
-	-	Reatores multifuncionais	400 - 700	1	H ₂ O, C ₂ H ₆ O, Ar	Saupsor J. <i>et al</i> (2019)

Tabela 1: Compilação das condições operacionais dos artigos selecionados referentes aos modelos de reatores.

O design do reator de microcanais utilizado por Gribovskiy *et al*, é definido como autônomo, pois utiliza o calor liberado pela reação exotérmica de oxidação catalítica do metanol na reação endotérmica de reforma do vapor de metanol. A pesquisa com o design AMR (Autonomous Microchannel reactor), verificou a influência da temperatura e taxa molar

inversa de metanol por massa de catalisador, para a conversão do metanol e produção de hidrogênio. De acordo com os resultados obtidos, foi possível concluir que as melhores condições operacionais ocorreram na temperatura de 260°C e a taxa molar inversa de metanol por massa de catalisador foi de 10 mmol/min, obtendo-se uma produção de 30,6 L/h de H₂ e conversão de 82% do metanol.

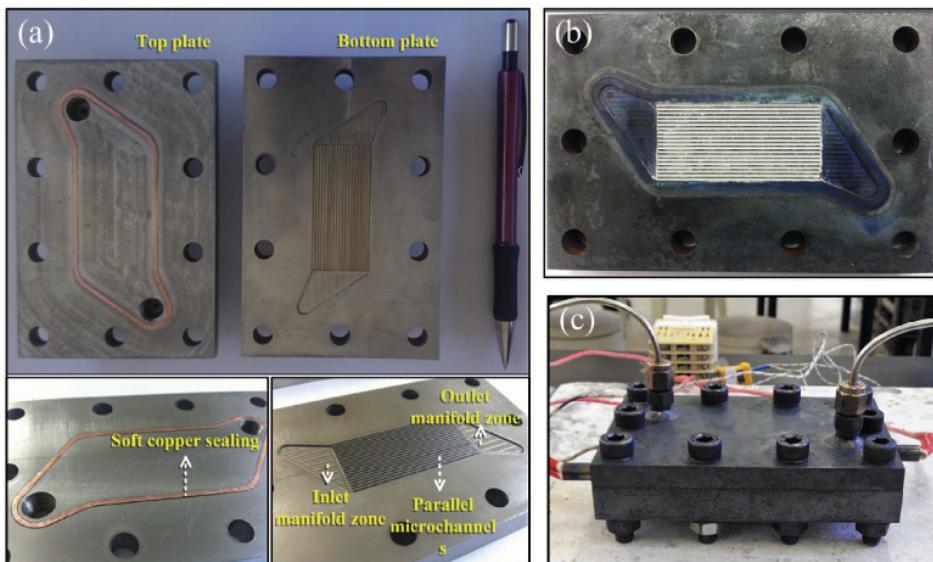


Figura 6: Módulo utilizado para reação de reforma em reatores de microcanais.

Fonte: Tajrishi O. Z. et al (2018).

Por meio de Ruocco C. *et al*, é possível analisar reatores de leito fluidizado com membrana. De acordo com a pesquisa, foi sintetizado um catalisador estável sob condições de fluidização e que não interage com a membrana. Baseado nos resultados cinéticos verificou-se que a conversão de etanol para hidrogênio é limitada por fatores de permeabilidade do H₂ na membrana. Contudo, as membranas providenciam estabilidade térmica ao longo de todo o reator. Foi obtida uma conversão do etanol de 95% para mais de 520°C e uma produção de 3,5 Nm³/h de H₂.

Reatores de modelo PBR foram testados, por Roychowdhury S. *et al*, utilizando um intervalo de temperatura de 400 - 900°C, produzindo 62% de conversão do etanol e 67% de produção de hidrogênio, em 900°C. O interessante sobre esse trabalho foi o uso do catalisador, Rh/Ce₂O₃/Al₂O₃, que apresentou bom desempenho tanto para a reação de reforma do etanol, quanto para a reação de partição termoquímica da água. Esse tipo de processo exige temperaturas elevadas (superior a 1200°C), contudo, para esse sistema de reator/catalisador, o resultado foi de 48,9 mmol/g_{cat} a 800°C em quatro ciclos de redução, apresentando baixa perda de atividade.

Uma modalidade diferente encontrada durante a pesquisa, foi um reator PBR com membrana de liga metálica, que foi o caso empregado por Sumrunronnask S. et al. (2016). Neste estudo, os reagentes foram diferentes dos demais apresentados, pois se tratava do uso de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), para a reação de reforma a seco do metano. O autor utilizou uma membrana de liga metálica composta de PdAgCu, que possui uma maior retenção e seletividade para o hidrogênio produzido na reação, e o resultado foi comparado com um reator PBR usual, sem membrana. Dessa forma, foi possível obter um aumento de rendimento de 35% e seletividade de 53% para o hidrogênio.

Outro trabalho que explorou a diferença entre um reator tradicional e um com membrana foi Gallucci F. et al (2007). Neste estudo, foi comparado a influência de parâmetros de temperatura, pressão, razão molar da alimentação e vazão de gás de varredura no reator. Como resultado, foi obtido uma temperatura ideal de 400°C, 8 atm e uma razão molar ($\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$) de 3, resultando em um conversão de 95,3% do etanol e uma produção de 90% de hidrogênio, no qual 94% foi recuperado pela membrana. Uma figura esquemática pode ser vista na Figura 7, do funcionamento de um reator de membrana.

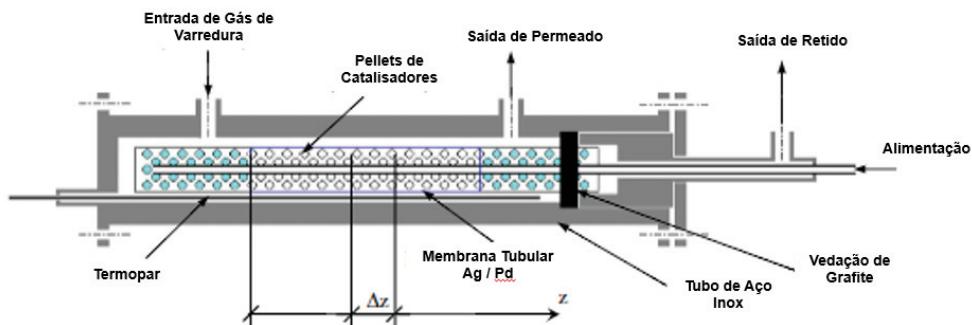


Figura 7: Figura esquemática de um reator de membrana. Adaptado por Kanda L. (2023).

Fonte: Gallucci F. et al (2007).

Um reator tubular de fluxo cruzado foi empregado por Chen W. H. et al (2022), visando encontrar as melhores condições do reator combinando um módulo para a reação de reforma, seguido de um *downstream* para a reação de mudança água-vapor (WGSR). O módulo obteve resultados interessantes, que comparados com os reatores apenas para reação de reforma, demonstrou um aumento no rendimento de produção de H_2 de 1,05 vezes e uma redução na formação de CO em 27,38%. Como exemplo de reator tubular, a Figura 8 traz uma representação do módulo utilizado.

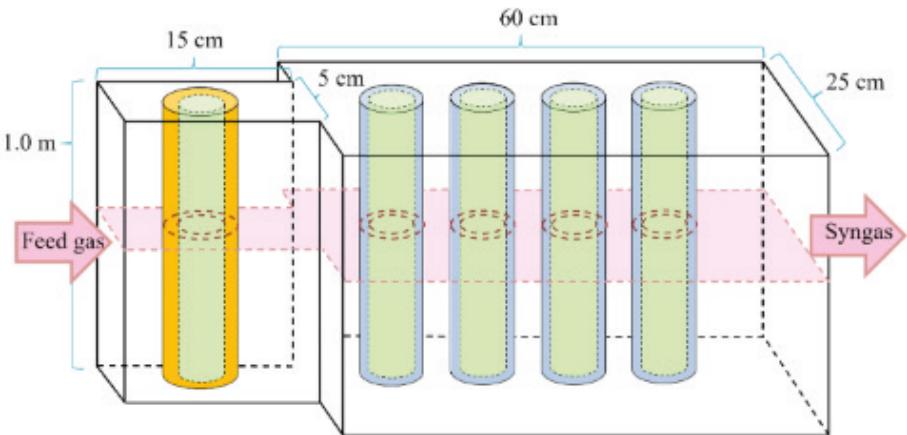


Figura 8: Figura esquemática de um reator tubular.

Fonte: Chen W. H. et al (2022).

O reator PBR utilizado por Chien C. H. et al (2021), possui uma peculiaridade com relação à reação, pois utiliza um sistema cíclico de absorção melhorada na reação de reforma do etanol. A ideia consiste em um sistema cíclico que passa pelo reator, e o diferencial consiste no catalisador composto por cálcio, elemento capaz de reter as moléculas de CO₂. Assim, por princípio de Le Chatelier, favorece a produção de hidrogênio. Os resultados demonstraram um produto com aproximadamente 98% de pureza para o hidrogênio com baixas taxas de CO e CH₄, 300 - 500 ppmv e 0,6 - 1,3%, respectivamente.

O trabalho desenvolvido pela referência Budhraja N. et al (2022), é um compilado de diversos modelos de reatores que utilizam como princípio o plasma para as reações. A partir de várias mistura para a corrente de alimentação, sendo basicamente utilizado mistura de etanol-água e metano. Dentro os modelos de reatores, podem ser citados os Dielectric Barrier Discharge (DBD), Pulsed Plasma, Gliding Arc Plasma e Microwave Plasma (MW). Todos possuem suas peculiaridades, vantagens e desvantagens, mas de modo geral, o modelo que obteve maior rendimento para a produção de hidrogênio foi o reator MW, chegando a resultados de 17 l/min de produto. Um exemplo esquemático pode ser visto na Figura 9.

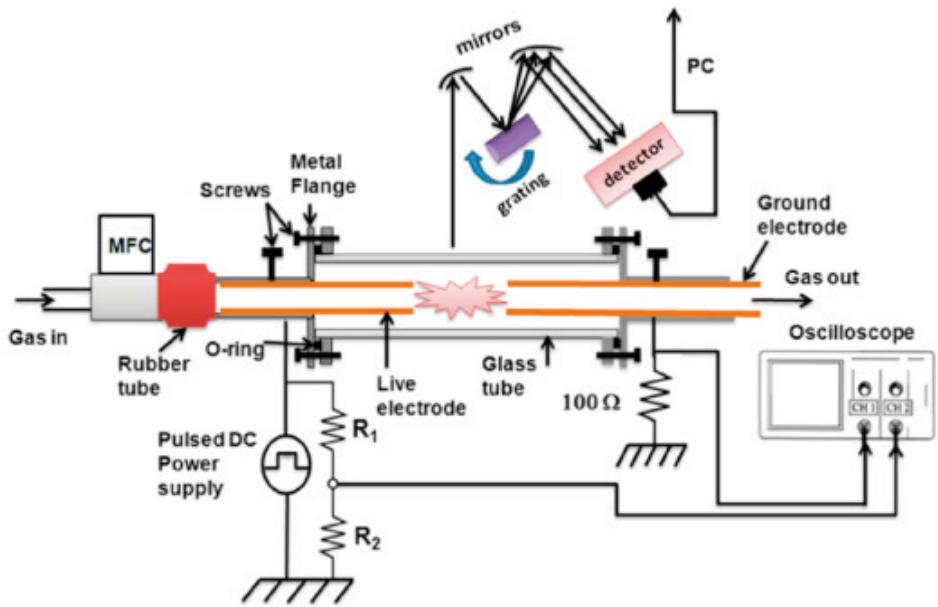


Figura 9: Figura esquemática de um reator do tipo *Pulsed Plasma Reactor*.

Fonte: Budhraja N. et al (2022).

Uma comparação entre modelos diferentes de reatores, abordando a conversão do etanol em hidrogênio foi feita por Saupsor J. et al (2019). Em sua pesquisa, foram comparados 4 modelos de reatores, utilizando diferentes configurações, por meio do software Aspen Plus V9.0. (a) O primeiro modelo foi um reator convencional de conversão de etanol, posteriormente tratado em um reator de alta e baixa temperatura, provocando uma maior obtenção de hidrogênio pela reação de deslocamento gás-água. (b) Em seguida, um modelo utilizando CaO como sorvente sólido, sequestrando as moléculas de CO₂ (por meio da reação de calcinação), promovendo uma perturbação no sistema para formação de produto. (c) Outro foi utilizando o NiO como carregador de molécula de oxigênio, e esse sofre oxidação completa ou parcial, recirculando para o reator, formando produto no reator principal. (d) Por fim, um modelo que utiliza tanto um adsorvente sólido quanto um reciclo de carregador de oxigênio. Dessa forma, as condições ideais de operação (temperatura, pressão, razão de alimentação entre etanol e corrente), foram determinadas, e aquele que obteve o melhor resultado foi o modelo 4, apresentando pureza de 100% na corrente de saída do reator e uma quantidade de 5,1 kmol de hidrogênio por kmol de etanol alimentado. Conforme Figura 10 a seguir:

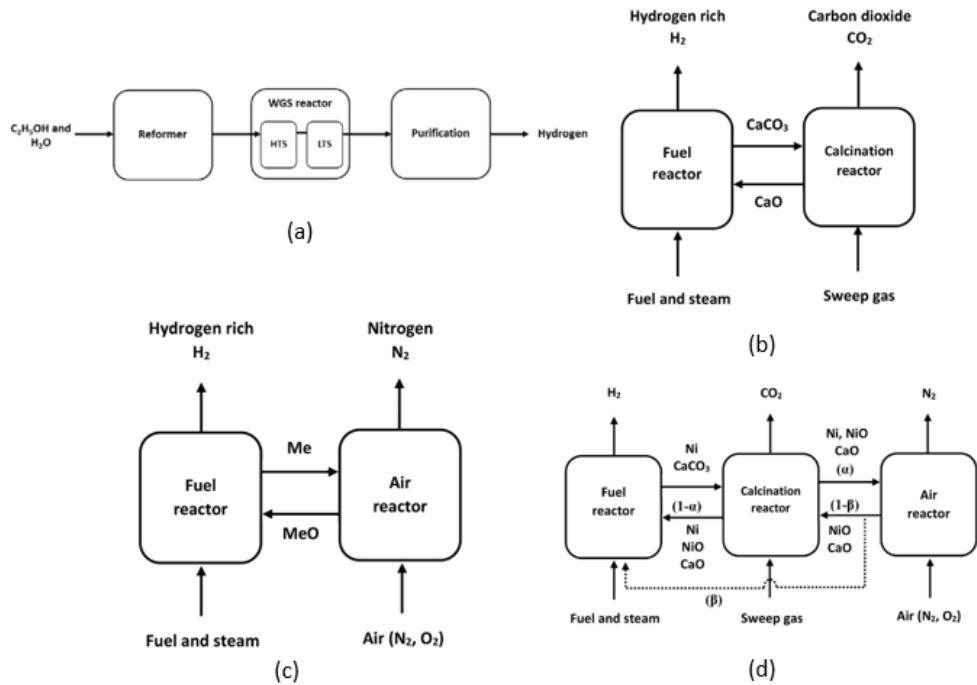


Figura 10: Figura esquemática dos modelos feitos pela referência.

Fonte: Saupsor J. et al (2019).

O parâmetro utilizado para comparar os resultados foi o rendimento de produção de hidrogênio molar.

Os resultados apresentados pelos artigos acima foram obtidos e compilados na Tabela 2, visando-se facilitar a compreensão para o comparativo dos modelos incluídos no presente trabalho.

Autor	Modelo	Conversão (%)	Rendimento (mol/mol)
Peela N. R. et al (2010)	Microcanais	100,0	0,90
Tajrishi O. Z. et al (2018)	Microcanais	95,2	0,90
Gribovskiy. A. C. et al (2015)	Microcanais	82,0	2,12
Sumrunronnask S. et al. (2016)	PBR + Membrana	-	2,345
Gallucci F. et al (2007)	Membrana	95,3	0,90
Chen W. H. et al (2022)	Tubular	93,0	0,71
Budhraja N. et al (2022)	Plasma	-	0,68
Saupsor J. et al (2019)	Multifuncional	-	5,10
Roychowdhury S. et al (2021)	PBR	62,0	0,67

Tabela 2: Compilação dos resultados obtidos por meio dos artigos.

Os dados foram então transformados, obtendo-se a razão entre os rendimentos dos modelos pelo valor referente ao do PBR, considerado como modelo padrão. Dessa forma, os resultados foram inseridos na Tabela 3, a seguir:

Modelo	Rendimento (mol/mol)	Razão pelo PBR
PBR	0,670	1,00
Microcanais	1,306	1,95
PBR + Membrana	2,345	3,50
Membrana	0,900	1,34
Tubular	0,704	1,05
Plasma	0,677	1,01
SECLR	5,100	7,61

Tabela 3: Dados comparativos com o PBR com relação aos rendimentos obtidos.

Para compilar todos os dados, foi feito um tratamento nos valores dos resultados visando criar um comparativo entre cada modelo de reator. Dessa forma, foram obtidos os valores de rendimento para cada reator, que por definição é a razão entre a quantidade de mols de hidrogênio produzido pelo número de mols do reagente principal alimentado.

Após, todos os resultados foram comparados com o valor obtido para o reator PBR, considerado a referência básica entre os tipos de reatores. Com isso, o compilado se encontra na Figura 11, feito com base na Tabela 3.

Comparativo de Rendimentos com PBR

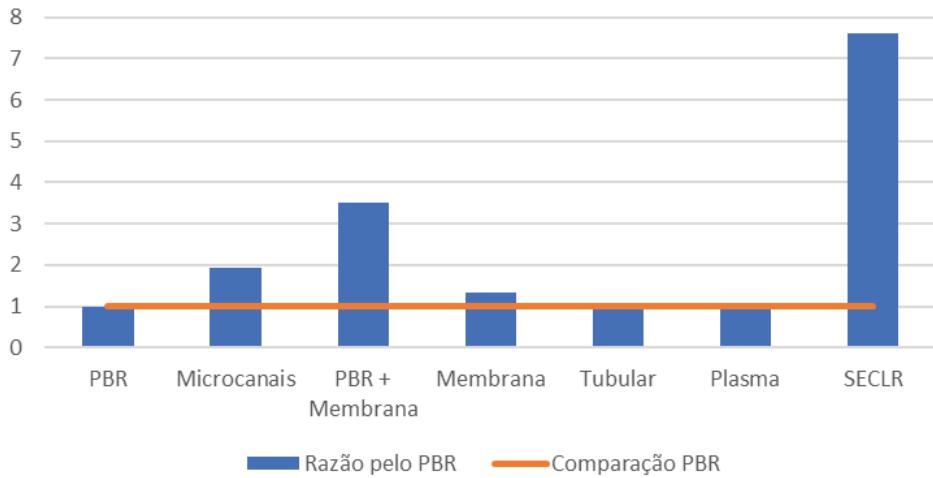


Figura 11: Comparativo de rendimentos em relação ao reator PBR.

Fonte: Desenvolvido pelos autores.

Nas situações nos quais se encontrava mais de um resultado entre os modelos de reator, foi feita a média simples entre os resultados, visando não ponderar e tendenciar os valores obtidos. Então, é possível compreender a partir de observação do gráfico da Figura 11, que o modelo de reator que apresentou o melhor rendimento foi o SECLR, nessa conformação ocorrem duas reações em paralelo e o reciclo de reagentes, de modo a sempre favorecer, obviamente, a produção de hidrogênio.

Vale a pena ressaltar que o reator de plasma foi o que apresentou um rendimento semelhante do PBR, contudo, esse modelo apresenta resultados promissores financeiramente, quando se trata em aplicar em larga escala, diferente dos demais que não foi ampliado para uma produção maior, ou foram apenas simulados em software.

Tipo de catalisadores

Dez artigos foram escolhidos dentre os 24 artigos lidos sobre os tipos de catalisadores usados para a produção de hidrogênio, assim foi plotada a tabela abaixo contendo os principais dados dos artigos compilados.

Autor	Catalisador	Reagente	Faixa de Temperatura
Wenzel. I. G (2022)	Ni-Co-Al	Etanol	400°C - 600°C
Vieira. L.M. (2020)	Ni-Ca-Al	Etanol	600°C
Gonçalves. R. G. L. (2020)	Ni-Zn-Al	Etanol	400°C - 600°C
Liu. H. Et a	15Ni7.5Mg/Hca	Etanol	550°C e 750°C
Zhao. L. Et a	10% - Cu/CeO ₂	Metanol	250°C
Seriyala. A. K. Et a.	Ni-Sn	Etanol	400°C
Rezende. D. J. L. F.	NiZrLa12	Metano	750°C
Deng. Y. Et a.	α-Al ₂ O ₃	Etanol	500°C - 600°C
Kim. S. Y. Et a.	Ni/Ce0,93Zr0,07O2	Etanol	550°C
Lima. V. T	SrTi1-XFeXO ₃	Bioetanol	500°C

Tabela 4: Compilação dos catalisadores selecionados.

Em seu estudo, Isabele Giordani Wenzel analisou catalisadores de Ni-Co-Al em diferentes proporções molares para a reforma do etanol. Dessa forma, a pesquisadora fez ensaios para observar a influência da temperatura na seletividade da formação de hidrogênio, ela também analisou a comportamento de catalisador ao longo de 8 horas com a temperatura de 600°C.

A figura abaixo mostra os resultados de seletividade para os quatro catalisadores testados.

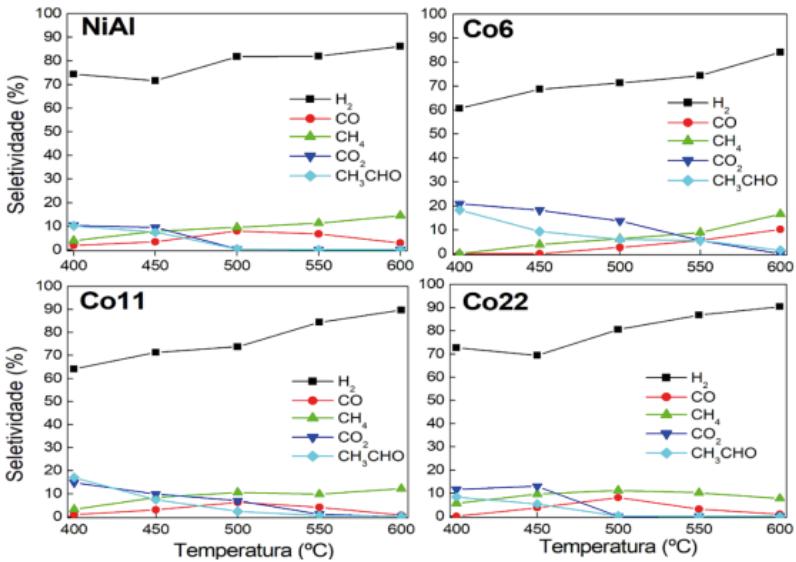


Figura 12 - Seletividade dos produtos variando a temperatura.

Fonte: Wenzel. I. G (2022)

Pela figura pode-se observar que o catalisador NiAl apresentou a maior seletividade para a formação de hidrogênio até 500°C. Já para temperaturas mais altas, o catalisador Co22 teve a maior seletividade seguido pelo catalisador Co11.

Em seguida, pode-se observar pela figura abaixo o resultado do teste de estabilidade dos catalisadores a 600°C

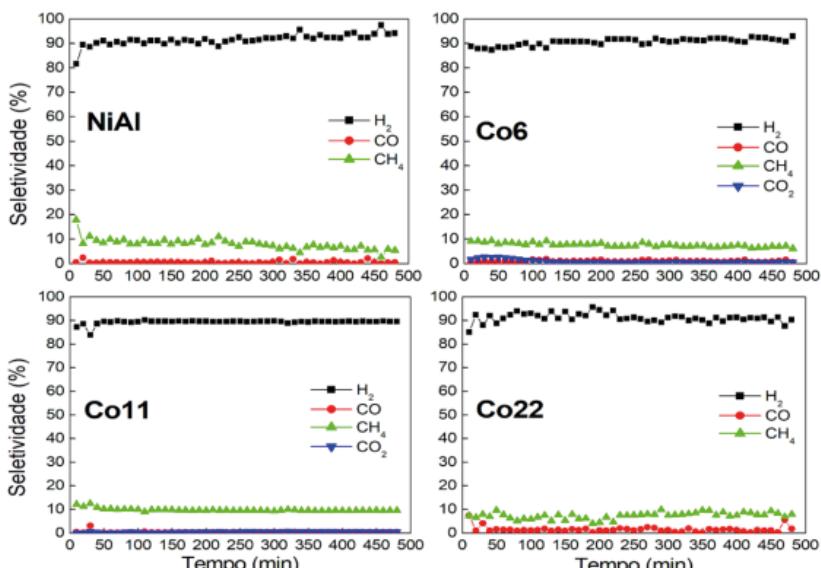


Figura 13 - Seletividade dos produtos com a temperatura fixa.

Fonte: Wenzel. I. G (2022).

Esses resultados mostram que a decomposição do etanol é favorecida a 600°C além de apresentarem uma seletividade estável de aproximadamente 90%. Assim, pode-se constatar que todos os catalisadores testados são ativos para a reação de reforma, entretanto, quanto maior a porcentagem de Cobalto maior a seletividade, atividade e estabilidade para a produção de hidrogênio, sendo que o catalisador que apresentou a maior estabilidade da reação e menor deposição de carbono aquele que era formado por 55,5% de Ni, 11,1% de Co e 33,3% de Al. (Wenzel. I. G, 2022).

Outro estudo de destaque é o de Lucas Mendes Vieira sobre a reação da reforma do etano com captura Dióxido de Carbono utilizando os catalisadores NiCa, NiCaAl e NiCaAlCe dopados com materiais inertes. Os catalisadores estudados por Vieira são classificados como bifuncionais, pois apresentam sítios ativos ácidos e metálicos.

Neste estudo, o engenheiro químico fez uma complexa pesquisa sobre o tema, esquematizada na figura 14 abaixo.

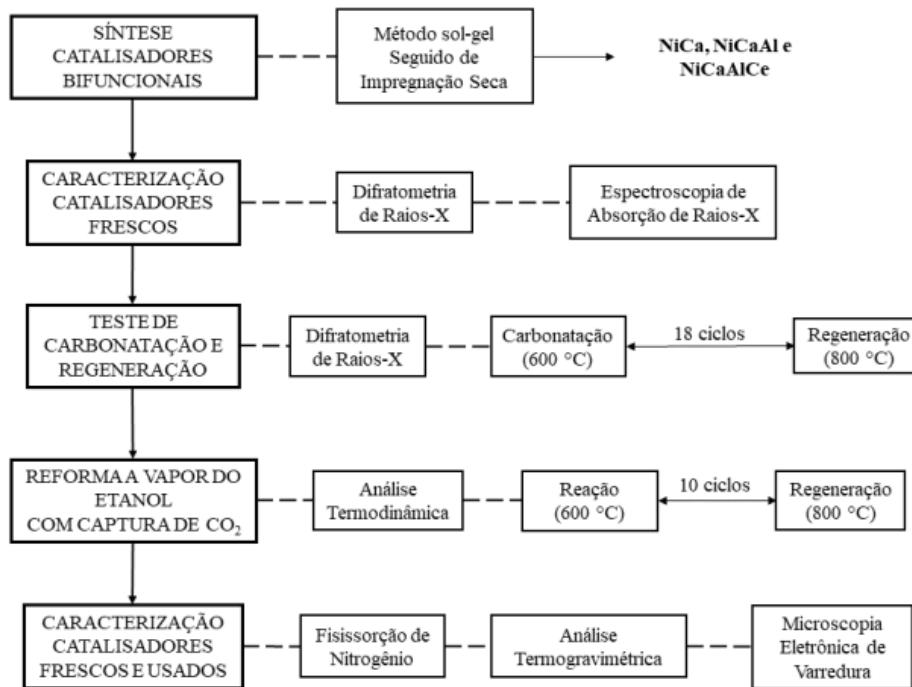


Figura 14 - Fluxograma da pesquisa.

Fonte: Vieira. L.M. (2020)

Entretanto, para os fins desta revisão bibliográfica, é de interesse analisar a capacidade de captura do dióxido de carbono como mostra o gráfico desenvolvido por Mendes Vieira na figura a seguir.

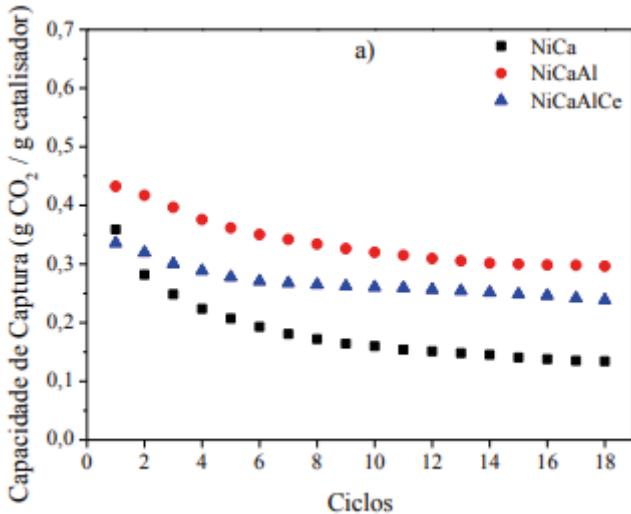


Figura 15 - Relação da captura de Dióxido de Carbono.

Fonte: Vieira. L.M. (2020).

Assim, o estudo do pesquisador mostrou que catalisadores dopados com Inerte (NiCaAl e NiCaAlCe) apresentam menos que a metade de perda de CO₂ do que o catalisador sem inerte (NiCa), pois o material inerte age como uma barreira física e evita a sintetização das moléculas de CaO que estão diretamente ligadas a perda de dióxido de carbono.

A adição de CeO₂ não impactou as propriedades do NiCaAl, como também não mostrou melhor desempenho catalítico do NiCaAlCe quando comparado ao catalisador de NiCaAl. Dessa forma, os experimentos catalíticos trouxeram que o catalisador NiCaAl foi o que apresentou um melhor desempenho para a reação de reforma do etanol, resultando em um produto com 92% de hidrogênio em fração molar.

Em seguida tem-se o estudo de Rosembergue Gabriel Lima Gonçalves que foca na utilização de catalisadores mesoporosos contendo Ni, Zn e Al derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para produção de hidrogênio. Dessa forma o autor constrói uma pesquisa sistemática em cima do preparo de HDL através do processo de sol-gel.

Para determinar o catalisador mais eficiente, Lima Gonçalves avaliou as atividades catalíticas dos catalisadores a diferentes temperaturas e assim construiu os seguintes gráficos comparando a conversão do Etanol e a produção de hidrogênio, como mostra a figura abaixo.

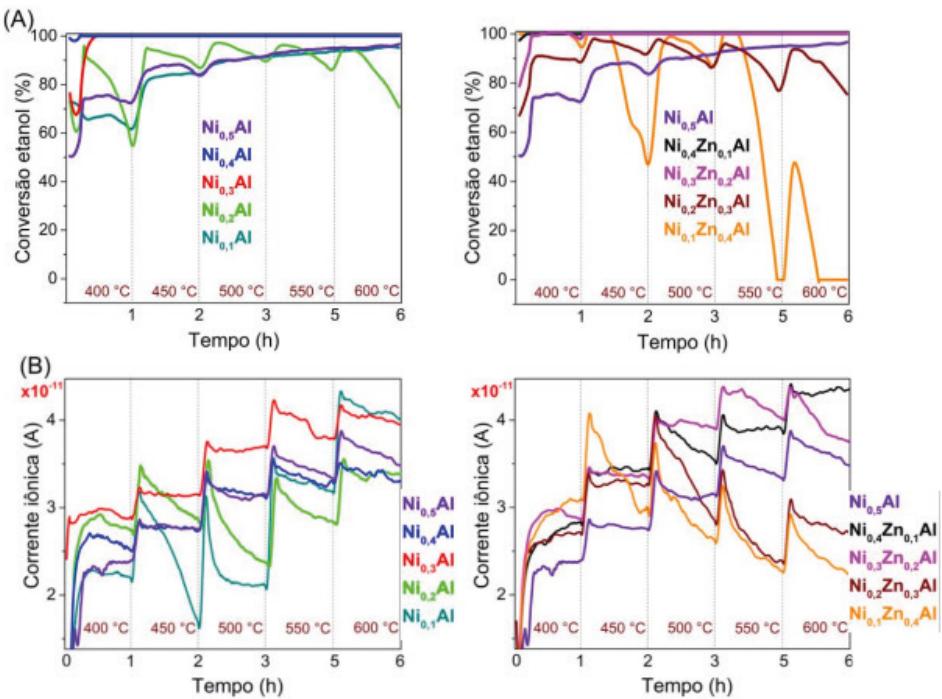


Figura 16 - Conversão do Etanol (A) e Produção do Hidrogênio (B).

Fonte - Gonçalves. R. G. L. (2020).

A partir dos resultados Gonçalves observou que a quantidade do elemento níquel utilizado promove o controle da cristalinidade da fase HDL e sua porosidade. Assim, ao testar diferentes proporções de Níquel, Zinco e Alumínio, seu estudo determinou que o catalisador $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}$ produz uma maior quantidade de Hidrogênio já que pelos gráficos da figura 16 pode-se observar uma conversão praticamente completa de etanol e uma alta produção de Hidrogênio.

Neste estudo, Hongrui Liu testou catalisadores de níquel (Ni) derivados de hidrocalumite preparados por co-precipitação com carga diferente de magnésio (Mg) (7,5%, 10% e 15% em peso) para vapor de etanol reforma (ESR). Os desempenhos catalíticos de diferentes catalisadores promovidos por Mg foram avaliados principalmente na faixa de temperatura entre 550 e 700 C, conforme determinado por simulação termodinâmica. Os resultados experimentais mostraram que o melhor resultado ocorreu quando a temperatura da reação foi de 650 C em termos dos rendimentos de hidrogênio, especialmente para $15\text{Ni}7.5\text{Mg/HCa}$ que apresentou um desempenho catalítico notável de 90% de rendimento.

Segundo Liu, catalisadores de Ni e $15\text{Ni}7.5\text{Mg/HCa}$ podem ser considerados como um dos melhores para a reação da reforma do etanol. Assim, os efeitos de teores variáveis de Mg em catalisadores de Ni derivados de hidrocalumite preparados por co-precipitação e métodos de impregnação foram testados.

A figura abaixo mostra os diversos testes feitos com diferentes porcentagens com magnésio e diferentes temperaturas realizado pelos autores.

Catalyst	Temperatures [°C]	Ethanol conversion [%]	H ₂ yield [%]	S _{CO} [%]	S _{methane} [%]
15Ni-HCa [10]	700	99.0	81.0		
	650	99.0	86.0		
	600	99.0	82.0		
	550	99.0	53.0		
15Ni7.5Mg/HCa	700	99.9	68.0	16.9	0.5
	650	99.9	90.8	8.8	3.5
	600	99.9	79.8	7.8	3.6
	550	99.9	60.2	10.6	11.9
15Ni10Mg/HCa	700	99.9	56.0	11.6	0.9
	650	99.9	68.0	8.6	3.0
	600	99.9	70.0	11.9	7.5
	550	99.9	69.0	4.0	13.6
15Ni15Mg/HCa	700	99.9	58.0	17.1	0.2
	650	99.9	79.0	8.9	1.9
	600	99.9	70.0	2.2	8.2
	550	99.9	58.0	3.6	18.8

Figura 17 - Performance em diferentes temperaturas do estudo de Hongrui Liu.

Fonte - Liu. H. Et a (2022)

Em sua dissertação, Denis Júnior Lara Faleiro De Rezende focou em estudar catalisadores para a reforma seca do metano (RSM). O pesquisador analisou o uso de catalisadores à base de Ni, Zr e La, sintetizados pelo método de Pechini. O objetivo do estudo de Rezende foi entender a influência do Lantâncio na estrutura da ZrO₂ e seu comportamento com as espécies de níquel.

Para obter os resultados catalíticos, Rezende realizou a reação de RSM a uma temperatura de 750° durante seis horas, e com os dados obtidos pode construir gráficos expressando a conversão de Metano e do dióxido de carbono.

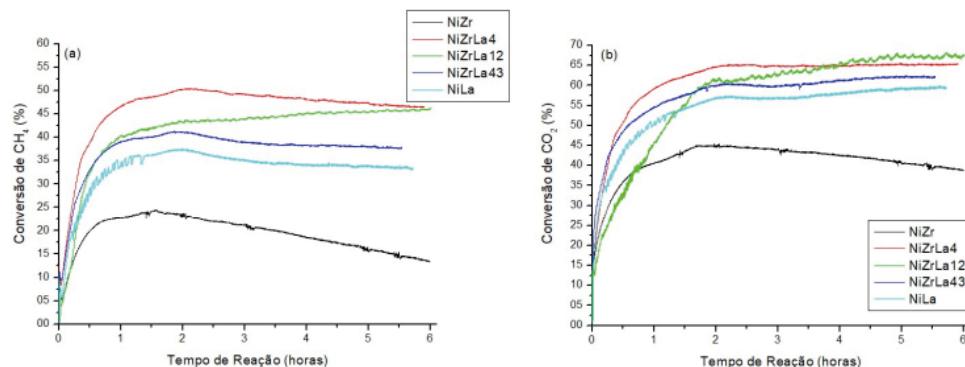


Figura 18 - Conversão do Metano e Dióxido de Carbono.

Fonte - Rezende. D. J. L. F. (2019).

Com este estudo pode-se perceber que a adição de lantâncio tem uma importância significativa para a estabilidade da reação do metano. O catalisador que apresentou melhores resultados foi o que possuía 12% de lantâncio em sua estrutura (NiZrLa12),

apresentando boa atividade e estabilidade, devido às vacâncias de oxigênio geradas e aos sítios básicos em sua estrutura. Além disso, a adição de quantidades de lantâno acima do limite de solubilidade da zircônia interferiu negativamente nos resultados da RSM. Isso mostra que o limite de solubilidade deve ser respeitado, para que a quantidade de vacâncias formada esteja bem distribuída na estrutura do catalisador de forma a melhor interagir com as partículas de níquel na superfície.

O estudo Anil Kumar Seriyala tem como foco o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos formados por Ni-Sn, suportados em CeO₂ e modificados com ZrO₂. Em sua pesquisa, Seriyal focou em determinar a aplicação desse catalisador para reforma a vapor de etanol em baixas temperaturas (200–400 °C). Assim, o pesquisador trouxe em seu artigo a conversão de etanol e a seletividade de H₂, CO₂, CO e CH₄ com base na alimentação do reator composta por H₂O:EtOH em uma proporção proporção de 12:1 mol com uma taxa de fluxo de alimentação de 0,1 cc/min e tempo de reação de 20 horas.

A figura a seguir mostra o resultado em relação a seletividade do H₂ ao testar os catalisadores N20/CZ11, N5/CZ12, N20/CZ12, NS5/CZ11, NS20/CZ11, NS5/CZ12, NS20/CZ12.

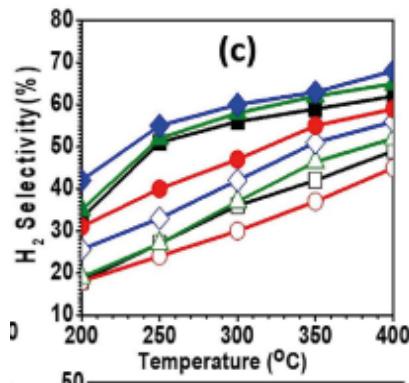


Figura 19 - Seletividade do Hidrogênio versus temperatura.

Fonte - Seriyala. A. K. Et a. (2022)

Dessa forma o engenheiro pode-se depreender que o melhor resultado foi obtido a uma temperatura de 400°C apresentando uma seletividade de 69% de Hidrogênio e 100% de conversão de metal usando o catalisador com 5% em peso de metal (Ni:Sn = 14:1),

Em seu trabalho, Yimin Deng testa diversos novos catalisadores não nobres para a obtenção de hidrogênio, como mostra os dados na figura a seguir.

Table 8
Carbon conversion and carbon balance.

Catalyst (>30 h tests)	T (°C)	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂ yield (%)
MnFe ₂ O ₄ -commercial	500	1.901	0.151	0.346	0.365	36.7
MnFe ₂ O ₄ -milled	500	3.003	0.376	0.415	0.200	49.8
MnO/α-Al ₂ O ₃	500	2.275	0.068	0.133	0.210	37.8
Fe ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	500	2.715	0.282	0.459	0.218	45.1
MnO–Fe ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	500	2.427	0.308	0.390	0.162	40.3
MnCO ₃ –Fe ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃	500	1.951	0.136	0.313	0.229	32.5
10 Co/α-Al ₂ O ₃ , 600 °C	600	5.463	1.196	0.670	0.038	91.0
5Co–5Ni/α-Al ₂ O ₃	600	5.149	1.123	0.579	0.047	85.4
5Co–5Cu/α-Al ₂ O ₃	600	4.700	1.164	0.421	0.288	78.5
5Co–2Cu/α-Al ₂ O ₃	600	4.391	1.004	0.331	0.275	73.3
3.3Co-3.3Ni-3.3Cu/ α-Al ₂ O ₃	600	4.931	1.299	0.248	0.150	82.2
2.5Fe-2.5Co-2.5Ni- 2.5Cu/α-Al ₂ O ₃	600	5.014	1.148	0.680	0.085	83.8

Figura 20 - Catalisadores não Nobres testados para reforma do Hidrogênio.

Fonte - Deng. Y. Et a. (2023)

O catalisador que se mostrou mais eficiente foi o de α-Al₂O₃, o qual foi completamente caracterizado, apresentando uma taxa de conversão de 91% em etanol. Os experimentos catalíticos foram conduzidos entre 500 °C e 600 °C em reatores de leito fixo com aquecimento elétrico ou em reator de leito fluidizado com aquecimento solar. Os principais produtos da reação foram H₂ (aproximadamente 5,5 mol H₂/mol etanol), CO, CO₂ e CH₄. Assim, a desativação do catalisador Co/α-Al₂O₃ não foi observado e quantidades insignificantes de acetona e acetaldeído foram detectadas.

No estudo de Long Zhao trés catalisadores Cu/CeO₂ com teores variados de Cu foram sintetizados para aplicar na reação de reforma do metanol fototérmica visando a produção sustentável de hidrogênio. Os materiais foram caracterizados por XRD, XPS, TEM, BET, XPS, Absorção UV-vis e H₂-TPR para revelar suas propriedades físicas, incluindo a propriedade de texturais, informações de superfície, absorção de luz capacidade, bem como a força da interação metal-suporte.

Dessa forma, o pesquisador pode comparar o desempenho de três catalisadores de Cu/CeO₂ cada um com diferentes porcentagem de Cobre (5%, 10% e 20%). Os resultados apresentados no trabalho de Zhao mostraram que o catalisador 10%-Cu/CeO₂ exibiu a absorção de luz mais intensa e a interação metal-suporte mais forte, essa absorção de luz mostrou favorecer significativamente as atividades de reação, incluindo conversão de metanol, taxa de produção de hidrogênio e durabilidade do catalisadores Cu/CeO₂.

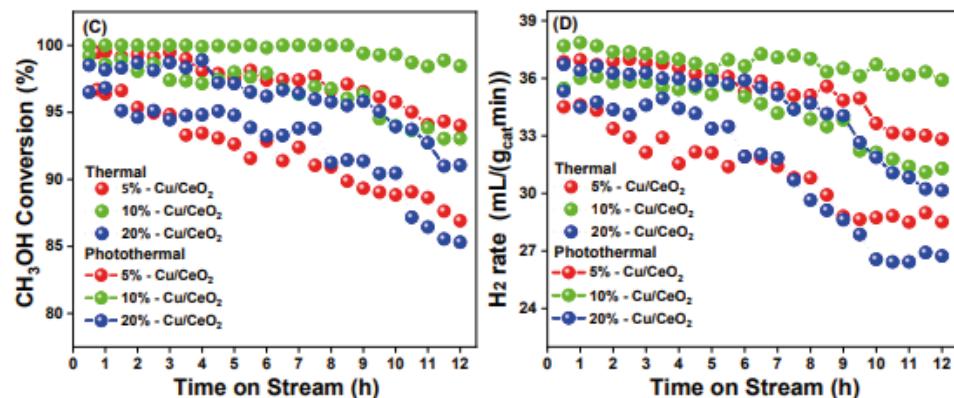


Figura 21 - Conversão do Metanol e Produção de Hidrogênio para os três catalisadores testados com reações termal e fototermal.

Fonte - Zhao. L. Et a (2022)

Assim, o catalisador 10%-Cu/CeO₂ apresentou um melhor desempenho, exibindo uma conversão de metanol de 95,5% e um rendimento de Hidrogênio de 36 mL/(gcatmin) a uma baixa temperatura de 250 °C. Para chegar neste resultado Long Zhao e colegas testaram os três catalisadores a diferentes temperaturas como mostra o compilado na figura a seguir.

Table 2
Comparison on MSR performance between this work and published results.

Catalyst	T (°C)	Reaction condition	CH ₃ OH conv. (%)	H ₂ rate (mL/(g _{cat} min))	H ₂ sel. (%)	CO sel. (%)	CO ₂ sel. (%)
5 % - Cu/CeO ₂	250	Photothermal	82.9	31	100	0	100
10 % - Cu/CeO ₂			95.6	36	100	0	100
15 % - Cu/CeO ₂			85.6	32	100	0	100
Cu/x-TiO ₂ (x = La, Zn, Sm, Ce)	200	Photothermal	76-86	-	86-96	1.0-7.5	99-92.5
Cu/2TiO ₂ -CeO ₂	250	Photothermal	50	55	100	2.2	97.8
Cu-Zn-Ti	210	Photothermal	49.4	30	-	-	-
Cu/Zn/Zr	200	Photothermal	-	90	-	-	-
5 % - Cu/CeO ₂	250	Thermal	56.8	21	100	0	100
10 % - Cu/CeO ₂			85.7	32	100	0	100
15 % - Cu/CeO ₂			55.3	21	100	0	100
Cu/2TiO ₂ -CeO ₂	250	Thermal	-	20	100	-	-
Cu-Zn-Ti	210	Thermal	Trace	3.7	-	-	-
Cu/Zn/Zr	200	Thermal	-	30	-	-	-
CuO-CeO ₂	270	Thermal	80	36.4	99.5	0.5	99.5

Figura 22 - Conversão do Metanol e Produção de Hidrogênio para os três catalisadores testados com reações termal e fototermal.

Fonte - Zhao. L. Et a (2022)

No trabalho do cientista Sang Wong Kim, catalisadores de Ni/CexZr_{1-x}O₂ foram sucessivamente preparados para reação a vapor do etanol. A característica das vacâncias de oxigênio sobre os catalisadores preparados dependia das soluções sólidas CexZr_{1-x}O₂ e as interações Ni-CexZr_{1-x}O₂.

Para analisar o desempenho dos catalisadores Ni/CexZr_{1-x}O₂, Sang Yoon Kim, realizou a reforma a seco do etanol entre as temperaturas de 550°C a 750°C como mostra a figura abaixo.

Table 3

Reaction results of ethanol steam reforming for the prepared catalysts (reaction conditions: steam-to-C mole ratio = 3, GHSV = 10619 h⁻¹, reaction temperatures = 550 °C and 750 °C).

T (°C)	Catalyst	X _{Ethanol} (%)	CO ₂ /CO ratio	C-containing product selectivity (%)					H ₂ selectivity (%)	H ₂ Production rate [μmol/g•min]	TOF (min ⁻¹)
				CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆			
550	Ce _{0.93} Zr _{0.07} O ₂	91.6	7.22	3.5	25.0	8.7	55.6	0.0	7.2	37.8	479.0
	Ce _{0.97} Zr _{0.03} O ₂	90.2	No CO	0.0	10.3	2.7	84.3	0.0	2.7	15.7	171.9
750	Ce _{0.93} Zr _{0.07} O ₂	100	2.20	15.6	34.5	32.0	13.8	1.4	2.7	43.3	788.5
	Ce _{0.97} Zr _{0.03} O ₂	100	0.26	37.5	9.9	36.0	14.6	1.5	0.6	32.8	410.8
550	Ni/Ce _{0.93} Zr _{0.07} O ₂	40.3	3.14	13.0	40.7	8.6	37.7	0.0	0.0	69.3	385.9
	Ni/Ce _{0.97} Zr _{0.03} O ₂	36.9	1.69	15.6	26.3	7.2	50.9	0.0	0.0	47.3	211.6
750	Ni/Ce _{0.93} Zr _{0.07} O ₂	100	2.15	21.3	45.9	28.6	0.0	3.2	1.0	59.6	1112.2
	Ni/Ce _{0.97} Zr _{0.03} O ₂	100	0.29	56.0	16.7	26.4	0.1	0.7	0.0	57.0	829.2

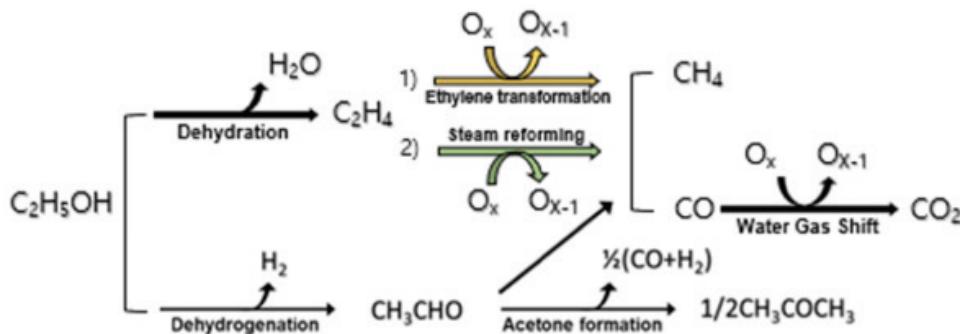
^a Turnover frequency (TOF) values in here were calculated as the hydrogen amount (mmole) produced in 1 min divided by the total oxygen vacancy (mmole) calculated in Table 2.

^b Turnover frequency (TOF) values in here were defined as the hydrogen amount (mmole) produced in 1 min divided by the Ni surface sites (mmole) calculated in Table 1.

Figura 23 - Resultados da Reação de Reforma a Vapor do Etanol.

Fonte - Kim. S. Y. Et a. (2022).

Assim, Kim pode depreender que o catalisador de maior eficiência foi o de Ni/Ce_{0.93}Zr_{0.07}O₂ com o experimento realizado a 550°C mostrando uma seletividade de 69,3%. Além disso, o pesquisador pode perceber pelos resultados da figura 24 que a reação envolve um mecanismo complexo, com vias intermediárias levando a formação de produtos secundários como mostra a imagem a seguir.

**Figura 24 - Reação Simplificada da Reforma a Vapor do Etanol.**

Fonte - Kim. S. Y. Et a. (2022).

No trabalho de Terra Lima foi realizada uma pesquisa sobre o resultado ao substituir o ferro por titânio em catalisadores do tipo SrTi_{1-x}FexO₃ para a reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram calcinados a 700° e para analisar a atividade catalítica foram realizados testes a uma faixa de 500°.

Os resultados do artigo de Lima mostraram uma boa seletividade para a produção de Hidrogênio, entretanto mostraram uma grande taxa de desativação do catalisador ao decorrer da reação devido a alta formação de carbono filamentar. Assim, de todos os catalisadores preparados aquele calcinado a 1000 °C mostrou melhor desempenho catalítico na reforma a vapor do etanol a 500 °C, gerando uma ótima estabilidade (100 % de conversão) com vinte e quatro horas de reação e seletividade para o H₂ próxima à desejada (com 68 %) como mostra a imagem.

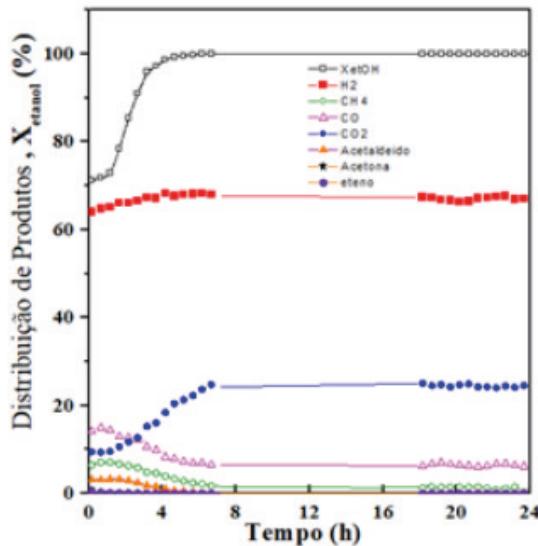


Figura 25 - Desempenho do estudo de produção de Hidrogênio de Terra Lima.

Fonte - Lima. V. T. (2021).

Com os dados observados nesses diversos estudos, pode-se classificar os resultados em dois grupos. Um grupo compilando os resultados por conversão de hidrogênio e outro grupo apresentando o compilado dos artigos que expressaram os resultados em seletividade de hidrogênio.

As tabelas 5 e 6 abaixo expressam os resultados de conversão e seletividade dos catalisadores, respectivamente.

Catalisador	Conversão
Ni-Ca-Al	92%
Ni-Zn-Al	100%
15Ni7,5Mg/Hca	91%
NiZrLa12	45%
α -Al ₂ O ₃	91%

Tabela 5 - Catalisador e sua respectiva conversão para produção de Hidrogênio.

Catalisador	Seletividade
Ni-Co-Al	90%
10% - Cu/CeO ₂	100%
Ni-Sn	69%
Ni/Ce0,93Zr0,07O ₂	69,30%
SrTi1-XFeXO ₃	68%

Tabela 6 - Catalisador e sua respectiva seletividade o para produção de Hidrogênio.

Com esses dados, pode-se plotar os gráficos, de forma comparar o desempenho dos catalisadores das reações de produção de Hidrogênio entre si de forma mais visual.

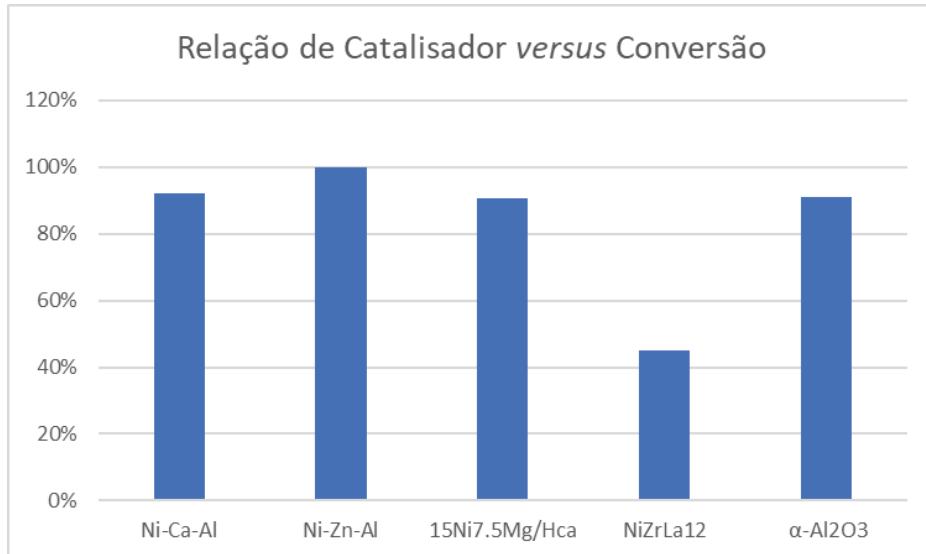


Figura 26 - Relação de Catalisador versus Conversão.

Fonte - Elaborado pelos autores.

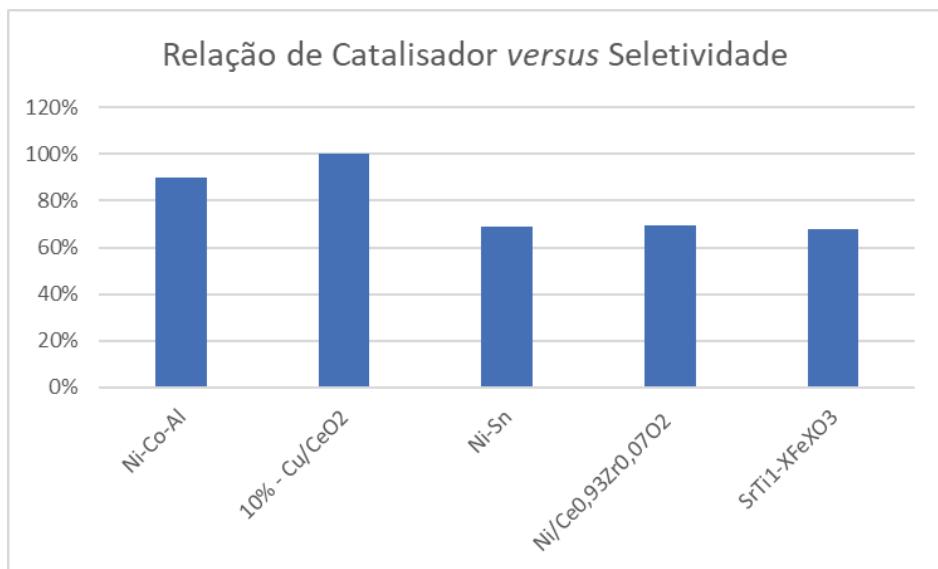


Figura 27 - Relação de Catalisador versus Seletividade.

Fonte - Elaborado pelos autores.

Dessa forma, pode-se observar que os dois melhores desempenhos de catalisadores empregados na reação para produção de hidrogênio são os de Cu/CeO₂ (com 10% de Cobre) e o de NiZnAl (na proporção de Ni0,3Zn0,2Al), mas pode-se destacar o catalisador a base de Cobre e Cálcio que além de apresentar uma altíssima seletividade, também mostra uma conversão de 92,5% para o reagente mesmo a uma faixa de temperatura mais baixa de 250°C.

CONCLUSÃO

Nesta revisão de literatura foram lidos 68 artigos, dentre eles 20 foram selecionados para compilar diferentes tipos de reatores e catalisadores para a produção de hidrogênio através da reforma de hidrocarbonetos. Dessa forma, foi possível traçar um comparativo entre os modelos de reatores e catalisadores. Para os tipos de reatores, pode-se concluir que aquele que apresentou o melhor desempenho foi o reator multifuncional com um desempenho 7,61 vezes maior que a um reator PR. Quanto aos catalisadores, aquele que apresentou o melhor resultado foi de 10% - Cu/CeO₂ apresentando 100% de seletividade e 92,5% de conversão do reagente a uma faixa de temperatura de 250°C.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Prof. Marcos de Souza por todo apoio e orientação neste trabalho.

Agradecemos aos nossos pais, amigos e familiares, principalmente a Sr.^a Teresa e a Sr.^a Beth, por todo apoio nessa jornada que nos levou até aqui.

Aos docentes do DEQ por todo conhecimento passado e todo apoio a nossa formação acadêmica, que foi muito bem desenvolvida na tríade da pesquisa, ensino e extensão. Agradecimentos a doutoranda Aline Domingues Gomes por auxiliar no desenvolvimento do presente trabalho.

Por fim, obrigado à instituição Programa de Educação Tutorial de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (PET EQ UEM), que nos proporcionou uma jornada para além das classes cotidianas, nos ofereceu experiências e amizades que elevaram nosso patamar como profissional, como acadêmico e não menos importante, como ser humano.

Acredito que uma das coisas mais sinistras da história da civilização ocidental é o famoso dito atribuído a Benjamin Franklin, ‘tempo é dinheiro’. Isso é uma monstruosidade. Tempo não é dinheiro. Tempo é o tecido da nossa vida, é esse minuto que está passando. Daqui a 10 minutos eu estou mais velho, daqui a 20 minutos eu estou mais próximo da morte. Portanto, eu tenho direito a esse tempo. Esse tempo pertence a meus afetos. É para amar a mulher que escolhi, para ser amado por ela. Para conviver com meus amigos, para ler Machado de Assis. Isso é o tempo. É justamente a luta pela instrução do trabalhador é a luta pela conquista do tempo como universo de realização própria. A luta pela justiça social começa por uma reivindicação do tempo: ‘eu quero aproveitar o meu tempo de forma que eu me humanize’. As bibliotecas, os livros, são uma grande necessidade de nossa vida humanizada.”

(Antonio Candido)

REFERÊNCIAS

- LIU. H. *et. al.* Magnesium promoted hydrocalumite derived nickel catalysts for ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.295>.
- ZHAO. L. *et. al.* Efficient Cu/CeO₂ composites for hydrogen production from photothermal methanol steam reforming: The utility of synergy of photo and thermal catalysis. **Materials Today: Proceedings**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.231>
- SERIYALA. A. K. *et. al.* Steam reforming of ethanol for hydrogen production by lowtemperature steam reforming using modified Ni-Sn/CeO₂ catalyst by Anil Kumar Seriyala. **Materials Today: Proceedings**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.231>
- REZENDE. D. J. L. F. Reforma de metano com CO₂ sobre catalisadores Níquel/Zircônia promovidos com Lantâncio. Acesso: <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/DISSERTACAO%20DENNIS%20JUNIOR%20LARA%20FALEIRO%20DE%20REZENDE.pdf>
- DENG. Y. *et. al.* Steam reforming of ethanol by non-noble metal catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113184>
- KIM. S. Y. *et. al.* Investigating the influence of Ni-CexZr1XO₂ interaction on oxygen vacancy and catalytic behavior of Ni/CexZr1XO₂ catalysts for ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.11.009>
- WENZEL. I. G. Produção de H₂ através da reforma a vapor do etanol com catalisadores de NiCo-Al derivados de HDL, acesso em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/239730/001140406.pdf?sequence=1>.
- VIEIRA. L. M. Reforma a Vapor do Etanol com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores à base de níquel e cálcio dopados com materiais inertes, acesso em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/34019/1/ReformaVaporEtanol.pdf>.
- GONÇALVES. R. G. L. Catalisadores mesoporosos de Ni/ZnO/Al₂O₃ derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) modificados com Y₂O₃ para produção de hidrogênio. Acesso em https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/194125/gon%c3%a7alves_rgl_dr_araiq_int.pdf?sequence=4&isAllowed=y.
- BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A.M.; BAUDOUIN, D.; IMTIAZ, Q.; COPERET, C.; MÜLLER, C.R. Sorbent-Enhanced Methane Reforming over a Ni–Ca-Based, Bifunctional Catalyst Sorbent. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1635–1646, 2012. <https://doi.org/10.1021/cs300247g>
- VAIDYA, P.D.; WU, Y.J.; RODRIGUES, A.E. Kinetics of ethanol steam reforming for hydrogen production. **Science and Engineering**, p. 341-354, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811458-2.00013-4>
- MATTOS, L. V. *et al.* Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4094–4123, 2012.
- DANCINI-PONTES, I. *et al.* Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66-74, 2015.
- Keuchel F. *et al.* Simulation of chlorine-mediated autothermal methane pyrolysis for hydrogen production. 2022.

- Schlappbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. p. 8, 2001.
- Peela N. R. et al. Steam Reforming of Ethanol over Rh/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts in a microchannel reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 578-587, 2011.
- Tajrishi O. Z. et al. Methanol steam reforming in a microchannel reactor by Zn-, Ce- and Zr- modified mesoporous Cu/SBA-15 nanocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 14103-14120, 2018.
- Gribovskiy A. G. et al. Thermally autonomous microchannel reactor to produce hydrogen in steam reforming of methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 130-137, 2015.
- Dou B. et al. Hydrogen production by sorption-enhanced chemical looping steam reforming of ethanol in an alternating fixed-bed reactor: Sorbent to catalyst ratio dependencies. **Energy Conversion and Management**, v. 155, p. 243-252, 2018.
- Montero C. et al. Optimum operating conditions in ethanol steam reforming over a Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 169, p. 207-216, 2018.
- Ruocco C. et al. Pt–Ni based catalyst for ethanol reforming in a fluidized bed membrane reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 20122-20136, 2016.
- Gallucci F. et al. Ethanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor: A modelling work. Comparison with the traditional system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 644-651, 2008.
- Chen W. H. et al. Reaction and hydrogen production phenomena of ethanol steam reforming in a catalytic membrane reactor. **Energy**, v. 220, 2021.
- Yang X. et al. Performance of ethanol steam reforming in a membrane-assisted packed bed reactor using multiscale modeling. **Fuel**, v. 274, 2020.
- Roychowdhury S. et al. Thermochemical hydrogen production using Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalyst by steam reforming of ethanol and water splitting in a packed bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 19254-19269, 2021.
- Chen C. H. and Yu C. T. Influence of regeneration conditions on cyclic sorption-enhanced steam reforming of ethanol in fixed-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 2412-2422, 2022.
- Gündüz S. and Dogu T. Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 497-508, 2015.
- Sumrunronnasak S. et al. Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst and dense PdAgCu alloy membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 2621-2630, 2016.
- Chen W. H. Design and optimization of a crossflow tube reactor system for hydrogen production by combining ethanol steam reforming and water gas shift reaction. **Fuel**, v. 334, 2023.

Budhraja N. et al. Plasma reforming for hydrogen production: Pathways, reactors and storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, p. 2467-2482, 2023.

Katebah M. et al. Hydrogen production using piston reactor technology: Process design and integration for CO₂ emission reduction. **Energy**, v. 259, 2022.

Zheng T. et al. Structural design of self-thermal methanol steam reforming microreactor with porous combustion reaction support for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 22437-22447, 2020.

Park G. G. et al. Development of microchannel methanol steam reformer. **Chemical Engineering Journal**, v. 101, p. 87-92, 2004.

Keuchel F. Simulation of chlorine-mediated autothermal methane pyrolysis for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, p. 2949-2958, 2023.

Saupsor J. et al. Performance comparison among different multifunctional reactors operated under energy self-sufficiency for sustainable hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 18309-18320, 2020.

Anil S. et al. A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, p. 8177-8213, 2022.

Klose F. et al. Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 193-199, 2004.

Inou T. et al. Direct hydrogen peroxide synthesis using glass microfabricated reactor – Paralleled packed bed operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 517-526, 2015.

Supion N. M. et al. Low-density polyethylene simulated production in high pressure tubular reactor. **Materialstoday: Proceedings**, 2023.

BELLIDO JDA. ASSAF EM. Effect of Y₂O₃-ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Appl. Catal. A**, v. 352, p. 179-187, 2009.