



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1002970-2 B1



(22) Data do Depósito: 18/08/2010

(45) Data de Concessão: 13/10/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

(51) Int.Cl.: C10G 45/12; B01J 23/78; C01B 3/16.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S. A..

(72) Inventor(es): ROBERTO CARLOS PONTES BITTENCOURT.

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL. Pelo processo descrito na presente invenção produz-se um gás rico em metano e hidrogênio e com teor inferior a 1% v/v de olefinas, o qual satisfaz plenamente aos requisitos necessários às matérias-primas usadas para produzir hidrogênio ou gás de síntese em larga escala, em unidades de reforma a vapor já existentes em grande número de refinarias de petróleo e unidades petroquímicas. A partir do etanol, vapor de água, catalisadores à base de níquel e o uso de relações adequadas de temperatura, relações molares H₂O/etanol e H₂/etanol, a invenção ensina a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir de biomassa, de maneira estável por longos períodos sem perda de desempenho dos catalisadores com o tempo, permitindo a sua aplicação industrial em unidades novas ou em unidades existentes. Como solução para a produção de etanol, a presente invenção reivindica a substituição dos catalisadores à base de ZnO e hidrotratamento da seção de pré-tratamento da carga, por catalisadores à base de níquel e condições de processo em acordo com a presente invenção.

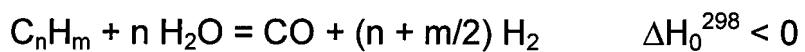
PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos catalíticos de reforma com vapor de água e dos catalisadores usados nesses processos. A produção de hidrogênio a partir de biomassa, em particular do etanol, é de grande interesse para novas unidades industriais e células a combustível e objetivo da presente invenção.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O processo mais empregado para produção de hidrogênio em escala industrial é a reforma a vapor (“steam reforming”). Trata-se de um processo de diversas etapas com condições operacionais e catalisadores distintos. Na etapa chamada de “reforma a vapor”, que utiliza catalisador do tipo níquel sobre suportes refratários, tais como alumina, aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio, as principais reações que ocorrem são:



O processo de reforma a vapor utiliza como matérias-primas o gás natural, o gás de refinaria, o propano, o butano, o gás liquefeito de petróleo ou a nafta.

O uso de matérias-primas renováveis (biomassa) para a produção do hidrogênio, tal como o etanol, permitiria reduzir a emissão de CO₂ no balanço global, uma vez que estas matérias-primas fixam o CO₂ da atmosfera. Apesar do benefício ambiental, a tecnologia de produção de H₂ em larga escala a partir do etanol ainda não está consolidada tecnicamente.

A desativação dos catalisadores utilizados no processo de reforma a vapor pela formação de coque é a principal dificuldade a ser solucionada, para a viabilização industrial da produção de hidrogênio a partir do etanol.

O eteno formado a partir da desidratação do etanol é um dos principais compostos que favorecem a formação do coque na reforma a vapor do etanol. Numa unidade industrial de reforma a vapor a partir do gás natural ou do gás de refinaria considera-se o teor de eteno máximo admissível na 5 alimentação em torno de 1% v/v. Acima deste valor a perda de atividade dos catalisadores inviabiliza economicamente o processo.

Uma solução técnica que vem sendo investigada é o desenvolvimento de catalisadores mais resistentes à desativação por deposição de coque. Alguns dos tipos de catalisadores investigados são: 10 óxidos e óxidos mistos como MgO, Al₂O₃, V₂O₅, ZnO, TiO₂, La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃, La₂O₃-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, MgO-Al₂O₃; Co suportados como Co/Al₂O₃, Co/La₂O₃, Co/SiO₂, Co/MgO, Co/ZrO₂, Co/ZnO, Co/TiO₂, Co/V₂O₅, Co/CeO₂, Co/Sm₂O₃, Co/CeO₂-ZrO₂, Co/C; Ni suportados como Ni/La₂O₃, Ni(La₂O₃-Al₂O₃), Ni/Al₂O₃, Ni/MgO, Ni-Cu/SiO₂, Ni-Cu/Al₂O₃, 15 Ni-Cu-K/Al₂O₃; Cu suportados sobre Nb₂O₅-Al₂O₃ e sobre ZnO-Al₂O₃; metais nobres suportados como Rh sobre TiO₂, SiO₂, CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgO e CeO₂-ZrO₂, Pt sobre CeO₂, Pd sobre CeO₂, Al₂O₃ e C; ligas metálicas como Rh-Au/CeO₂, Rh-Pt/CeO₂ e Pt-Pd/CeO₂.

No entanto, tais catalisadores ainda apresentam restrições para uso 20 industrial, tais como: não terem a resistência adequada à desativação por formação de coque ou sinterização da fase ativa; apresentarem custo elevado por serem baseados em metais nobres ou formarem subprodutos, como o acetaldeído, acetatos, acetona e etileno, que dificultam a purificação do hidrogênio (ou do gás de síntese) produzido ou acarretam 25 dificuldades e/ou custos adicionais devido à contaminação do condensado gerado no processo a partir da água utilizada em excesso na estequiometria de reação.

Uma segunda solução técnica, e escopo da presente invenção, seria a conversão prévia do etanol em matérias-primas utilizadas 30 industrialmente, que converte o etanol em um gás rico em metano e isento

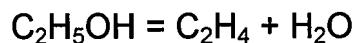
de olefinas e outros contaminantes orgânicos, tais como acetaldeídos, cetonas, acetatos e outros, através da combinação de condições de processo e de catalisadores adequados que apresentam baixa formação de coque. Tal gás pode ser então utilizado como carga de uma unidade 5 convencional de produção de hidrogênio que utilize gás natural, GLP, gás de refinaria, nafta ou combinações destas, como matérias-primas.

A produção de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol pode ser descrita teoricamente pela equação global abaixo:

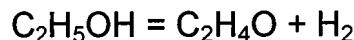


10 Na prática, podem ocorrer diversas outras reações, dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais utilizadas, tais como:

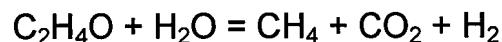
a) a formação de eteno pela reação de desidratação do etanol.



b) a formação de acetaldeído pela desidrogenação do etanol.



c) a decomposição do etanol e a reação de reforma a vapor do etanol ou de produtos intermediários produzindo CO, CO₂ e CH₄.



Os catalisadores contendo metal nobre tendem a apresentar maior resistência à formação de coque do que os catalisadores equivalentes utilizando níquel como fase ativa. Entretanto, produzi-los requer custos 25 mais elevados, o que tende a inviabilizar o seu uso industrial. Dessa forma, apesar de conhecidos a longo tempo, tais catalisadores à base de metais nobres não encontraram aplicação industrial na produção de hidrogênio em larga escala.

Industrialmente, os catalisadores utilizados para a produção de 30 hidrogênio a partir do gás natural, propano, butano, GLP, gás de refinaria

ou nafta, em unidades de grande capacidade (aqui definidas por terem capacidade de produção acima de 10.000 Nm³/dia), compreendem níquel suportado em materiais refratários, tais como: alumina, aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio, podendo ser promovidos por outros elementos, 5 como metais alcalinos (especialmente o potássio) e terras raras (especialmente o lantânio).

Os catalisadores à base de níquel podem sofrer séria desativação por formação de coque quando utilizados para a reforma a vapor do etanol, sendo a taxa de formação de coque influenciada pelo tipo de catalisador e 10 pelas condições operacionais.

O catalisador do tipo Ni/Al₂O₃ apresenta boa atividade e seletividade para produção de hidrogênio em temperaturas acima de 550°C. Em temperaturas inferiores observa-se o aparecimento de eteno nos produtos acompanhado por rápida perda de atividade associada à deposição de 15 coque.

A tendência à formação de coque, sobre catalisadores do tipo níquel suportado, na reforma a vapor do etanol é bem conhecida. Sun e colaboradores relatam nas publicações J. Sun, X.P. Qiu, F. Wu, W.T. Zhu, “*H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell*”, International Journal of 20 Hydrogen Energy 30 (2005) 437-445 e J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao, “*Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application*”, International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1075-1081 que utilizaram catalisadores do tipo 25 Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ e Ni/Al₂O₃. Os autores ensinaram que o uso de suportes que não tenham acidez, em temperaturas acima de 380°C, reduz a formação de coque.

A invenção descrita no documento de patente WO 2009/004462 A1, ensina a produzir hidrogênio e nanotubos de carbono (um tipo especial de 30 coque) a partir da decomposição do etanol sobre catalisadores à base de

níquel suportado em lantânio.

Os resultados divulgados mostram que o desempenho de catalisadores à base de níquel, para a produção de hidrogênio a partir do etanol, é aplicável às unidades industriais de produção de hidrogênio existentes, mas ainda pode ser aperfeiçoado. Uma técnica descrita na literatura para a produção de hidrogênio a partir do etanol, denominada como reforma autotérmica, envolve a adição de oxigênio à mistura de etanol e vapor.

A publicação WO 2009/009844 A2 ensina a adição de oxigênio na alimentação de etanol e vapor de água, associada ao uso de catalisadores específicos, à base de óxido de cério, com promotores selecionados do grupo dos metais alcalinos e dos lantanídeos, para a produção de H₂ a partir do etanol.

Outro exemplo dessa técnica é a invenção descrita no documento de patente US 2005/0260123 A1, que ensina um processo para produzir hidrogênio, o qual utiliza catalisadores que compreendem Rh sobre suportes, como o óxido de cério, e é conduzido em condições autotérmicas com introdução de oxigênio no gás reacional.

O uso de oxigênio na alimentação, embora apresente vantagens; como prover o calor de reação através de reações de combustão, e auxiliar na remoção do coque formado sobre o catalisador, não é um método prático para produção de hidrogênio em larga escala, devido ao custo associado de produção do oxigênio e à purificação do hidrogênio, quando se usa ar no lugar de oxigênio. Tal método dificilmente seria aplicado em unidades industriais existentes de produção de hidrogênio pela reforma a vapor, devido aos altos investimentos necessários para a alteração dos equipamentos.

Conceitualmente, uma técnica possível de ser aplicada à produção de hidrogênio a partir do etanol seria a sua prévia conversão em matérias-primas, que já são utilizadas industrialmente para a produção de

hidrogênio em larga escala, tais como a nafta, o gás natural ou hidrocarbonetos leves, como metano, etano, propano e butano. Após uma primeira etapa de conversão prévia do etanol, a corrente de hidrocarbonetos alimentaria o processo convencional de produção de hidrogênio já existente industrialmente, onde os hidrocarbonetos seriam convertidos à mistura de H₂, CO, CO₂ e metano residual. Na parte final do processo, o H₂ (ou se desejado a mistura H₂/CO) seria purificado por técnicas convencionais de absorção em aminas ou via PSA (“pressure swing adsorption”).

10 O documento de patente US 2006/0057058 A1 ensina um método para a produção de um gás rico em hidrogênio a partir do etanol caracterizado por:

- 15 a) uma primeira etapa onde o etanol, vapor de água e hidrogênio de reciclo alimentam um reator, onde ocorrem as etapas catalíticas de desidrogenação do etanol a eteno e de hidrogenação do eteno a etano (o catalisador compreende Pt, Pd ou Cu sobre um suporte selecionado do grupo alumina, sílica-alumina, zircônia e zeólicas, particularmente, a zeólita HZSM5);
- 20 b) uma segunda etapa de pré-reforma adiabática onde a corrente rica em etano é transformada em uma corrente rica em metano;
- c) alimentação da corrente rica em metano numa configuração típica de unidades industriais de reforma a vapor, contendo um reformador primário e um reator de “shift”.

25 A invenção não reporta dados sobre a estabilidade dos catalisadores. O hidrogênio produzido em acordo com esta invenção supre uma célula a combustível sendo, portanto, adequado para uso em pequena escala.

30 O documento de patente WO/2009/130197 relata um método para conversão de etanol em metano, em um pré-reformador. De acordo com o método, etanol e vapor de água são postos para reagir sobre um

catalisador que compreende platina sobre um suporte de ZrO_2 e CeO_2 , na faixa de temperatura entre 300°C e 550°C.

Na publicação S. Freni, N. Mondelo, S. Cavallaro et al., React. Kinet. Catal. Lett, 71 (2000) 143, relata-se o uso de uma primeira etapa de 5 conversão de etanol a acetaldeído, na presença de vapor e hidrogênio, sobre um catalisador do tipo Cu suportado em sílica, em temperaturas entre 300°C e 400°C e, em seguida, a reação de reforma a vapor da mistura reacional sobre um catalisador do tipo Ni suportado em óxido de magnésio.

10 A literatura especializada apresenta ainda várias citações e descrições de processos em duas etapas para a produção de hidrogênio a partir do etanol. Tais processos, no entanto, possuem os inconvenientes de utilizarem catalisadores baseados em metais nobres ou produzirem compostos intermediários, dos quais não se tem experiência do impacto 15 que exercem sobre o desempenho dos catalisadores utilizados industrialmente, na etapa de reforma a vapor, sendo necessária a realização de testes para comprovar a durabilidade dos sistemas catalíticos e sua aplicabilidade em unidades existentes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

20 A presente invenção diz respeito a um processo de produção de hidrogênio a partir do etanol e a um sistema catalítico específico para utilização no dito processo. Um caráter essencial da presente invenção é a conversão do etanol, numa primeira etapa do processo, em um gás rico 25 em metano, isento de olefinas (<1%), com baixos teores de monóxido de carbono (<2%) e outros contaminantes orgânicos, como acetaldeído.

A presente invenção pode ser implementada em unidades industriais de produção de hidrogênio em larga escala, com substituição dos catalisadores da seção de pré-tratamento (normalmente utilizam-se ZnO e $CoMo$) e uso das condições de processo nela descritas.

30 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo de produção de hidrogênio a partir do etanol e ao uso, no referido processo, de catalisadores específicos à base de níquel. O processo de produção de hidrogênio a partir do etanol é caracterizado por compreender duas etapas, que na verdade 5 resultam da combinação de dois processos executados em série.

Na primeira etapa, um processo de pré-reforma compreende reações que produzem um gás com alto teor de metano e, na segunda etapa, uma configuração típica do processo de reforma a vapor utilizada industrialmente é adequada para receber o produto gerado na primeira etapa. Portanto, a 10 presente invenção pode ser implementada em unidades industriais de produção de hidrogênio já existentes substituindo-se os catalisadores da seção de pré-tratamento ou da seção de pré-reforma por catalisadores adequados e condições de processo apropriadas, para a realização da primeira etapa, em acordo com a presente invenção.

15 Na primeira etapa o etanol, em presença de hidrogênio com relações molares H_2 /etanol entre 0,1 mol/mol e 1,0 mol/mol, preferencialmente entre 0,2 mol/mol e 0,6 mol/mol, vapor de água com relações molares H_2O /etanol entre 1 mol/mol e 10 mol/mol, temperaturas entre 300°C e 550°C, preferencialmente entre 350°C e 450°C e velocidades espaciais (LHSV 20 considerando somente o etanol) entre 0,1 h^{-1} e 10 h^{-1} , preferencialmente entre 0,5 h^{-1} e 3 h^{-1} , é convertido na presença de um catalisador à base de níquel em um gás com alto teor de metano, isento de olefinas e com baixo teor de monóxido de carbono (menos de 2% v/v deste componente em base seca).

25 A pressão de operação pode ser a utilizada na prática industrial do processo de reforma a vapor, ou seja, pelo estado da técnica atual entre 1 kgf/cm² e 40 kgf/cm², preferencialmente entre 10 kgf/cm² e 25 kgf/cm², sendo o valor máximo definido pelas limitações dos materiais de construção da unidade industrial.

30 Na segunda etapa, o gás com alto teor de metano é utilizado como

carga de uma unidade de produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor. Uma configuração típica do processo de reforma a vapor, utilizada industrialmente e adequada para receber o gás com alto teor de metano gerado na primeira etapa, compreende as seguintes etapas adicionais:

- 5 a) reforma primária, onde a mistura entre vapor de água e gás com alto teor de metano é convertida numa mistura, com altos teores de H₂, CO e CO₂ e baixo teor de metano, e as temperaturas de reação estão na faixa entre 500°C e 850°C e pressões entre 10 kgf/cm² e 40 kgf/cm²;
- 10 b) "shift", onde o CO reage com vapor de água em temperaturas entre 300°C e 450°C e pressões entre 10 kgf/cm² e 40 kgf/cm²;
- 15 c) purificação, onde através do uso da técnica de "pressurre swing adsorption" produz-se uma corrente com pureza superior a 99% de hidrogênio e um gás residual contendo H₂, CO, CO₂ e metano, o qual é utilizado como combustível na etapa de reforma primária.

Outras configurações de processo de reforma a vapor conhecidos na prática industrial podem ser utilizadas para processar o gás com alto teor de metano gerado na primeira etapa do processo, tais como as configurações de processo que contém reatores de pré-reforma, reforma secundária, "shift" de média (MTS), "shift" de baixa (LTS) e metanação e purificação do gás rico em hidrogênio através do uso de soluções aquosas de aminas. Também podem ser utilizadas Configurações de processo de reforma a vapor para produção de gás de síntese, como correntes contendo além de hidrogênio, teores significativos de CO para uso em processos petroquímicos como a produção de metanol ou em processos de Fischer Tropsch.

Os catalisadores da presente invenção compreendem níquel sobre um suporte inorgânico de baixa acidez, selecionado entre óxido de zinco, titanato de cálcio e aluminato de cálcio ou magnésio, ou mistura destes, podendo o suporte ser modificado por metais alcalinos, particularmente por meio de adição de potássio, para atingir um teor entre 0,1% p/p e 10% p/p,

preferencialmente entre 1% a 5% de potássio.

O processo de preparação do catalisador à base de níquel suportado em óxidos inorgânicos para uso no processo reivindicado pela presente invenção compreende as seguintes etapas:

- 5 1) preparação de uma solução de um sal inorgânico de níquel, preferencialmente nitrato, acetato ou carbonato, podendo conter um ou mais elementos do grupo dos lantanídeos (ou terras raras), preferencialmente lantânio ou cério;
- 10 2) impregnação do suporte de óxido inorgânico pelas técnicas conhecidas do volume de poros (ponto úmido) ou pelo método do excesso de solução;
- 15 3) secagem do material de óxido inorgânico impregnado com solução contendo níquel ao ar, em temperaturas entre 80°C e 140°C, por 1 a 24 horas;
- 4) calcinação do material de óxido inorgânico impregnado ao ar, entre 350°C e 650°C, por 1 a 4 horas.

Alternativamente, as etapas 2 a 4 podem ser repetidas mais de uma vez até se atingir o teor desejado de NiO no suporte. Os teores desejados estão entre 10% p/p e 40% p/p de NiO, preferencialmente entre 12% e 20%.

- 20 5 Adicionalmente podem-se incluir como aditivos na impregnação, compostos para controle do pH, aumento da solubilidade ou para evitar precipitação de fases. Exemplos não limitantes destes compostos são o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de amônio, carbonato de amônia, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), açúcares ou combinações destes compostos.
- 25 6 Opcionalmente, no preparo do suporte é adicionado um teor de alumina entre 5% e 50 %, para se obter uma resistência mecânica dos catalisadores adequada para uso industrial. As partículas do suporte podem estar em várias formas adequadas ao uso industrial no processo de reforma a vapor, tais como esferas, cilindros, cilindros com um furo central (anéis de 30 "Rashing") e cilindros com vários furos.

Os catalisadores de óxido de níquel sobre o suporte necessitam de transformação para a fase ativa de níquel metálico sobre o suporte. A transformação, denominada de redução, pode ser realizada antes da alimentação de etanol e vapor de água, por meio de passagem de um fluxo de hidrogênio ou de um agente redutor como amônia, metanol ou acetaldeído, em condições de temperatura entre 300°C e 550°C. Opcionalmente, o catalisador pode ser reduzido externamente, como etapa final do processo de sua produção, pela passagem de um fluxo de hidrogênio ou um agente redutor como amônia, metanol ou de acetaldeído, 5 em condições de temperatura entre 300°C a 550°C, por 1 a 5 horas, e a seguir resfriado e submetido a um fluxo de ar em temperaturas entre 20°C e 10 60°C, por 1 às 5 horas. Opcionalmente, os catalisadores podem conter baixos teores de metais nobres, particularmente Pd e Pt em teores inferiores 15 a 0,5% p/p, ou preferencialmente inferiores a 0,1% p/p, para acelerar a etapa de redução.

Os catalisadores, assim preparados, podem ser utilizados na produção de um gás com alto teor de metano, teor de olefinas menor que 1% p/p e com baixo teor de CO, em pressões entre 1 kgf/cm e 50 kgf/cm e temperaturas entre 300°C e 550°C, a partir da mistura de etanol, hidrogênio 20 e vapor de água com relações molares H₂/etanol entre 0,2 mol/mol e 0,6 mol/mol e relações molares H₂O/etanol entre 1 mol/mol e 10 mol/mol, as quais permitem operar-se por longos períodos sem perda de desempenho por formação de coque. O gás com alto teor de metano pode ser utilizado 25 para produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor.

A presente invenção também prevê, opcionalmente, o uso de catalisadores comerciais classificados como de “metanação” ou de catalisadores classificados como de “pré-reforma”, ambos à base de níquel, desde que utilizados nas condições de processo ensinadas.

Os exemplos a seguir são apresentados de forma a ilustrar mais 30 completamente a natureza da presente invenção e a maneira de praticar a

mesma, sem que, no entanto, possam ser considerados como limitantes do seu conteúdo.

EXEMPLOS

Exemplo 1

5 Este exemplo, comparativo do estado da técnica ensina que os adsorventes comerciais à base de óxido de zinco e os catalisadores comerciais de hidrotratamento contendo cobalto e molibdênio, ambos usados industrialmente no processo de reforma a vapor na etapa de pré-tratamento de cargas do processo de reforma a vapor, não são adequados
 10 para processarem uma alimentação de etanol e hidrogênio, uma vez que possuem uma elevada taxa de formação de eteno e de outros subprodutos, particularmente o acetaldeído, mesmo quando se utiliza uma elevada relação molar H₂/etanol na alimentação (Tabela 1).

Tabela 1

15 Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão do etanol em presença de hidrogênio sobre adsorventes de óxidos de zinco e catalisadores de hidrotratamento utilizados no processo industrial de reforma a vapor.

EXEMPLO	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
Adsorvente/ catalisador	HTZ-3	Zinox 380	Zinox 390	HS110	HS110
Tipo	ZnO	ZnO	ZnO	CoMo/ZnO	CoMo/ZnO
Fabricante	Haldor Topsoe	Oxiteno	Oxiteno	Oxiteno	Oxiteno
Temperatura (°C)	400	400	400	400	400
Pressão (atm)	1	1	1	1	1
Conversão (%)	57,4	68,6	72,6	74,4	77,7
H ₂ /etanol (mol/mol)	250	250	250	250	0
Vapor/etanol (mol/mol)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Seletividades (%)					

Metano	0,2	0,3	0,3	1,0	3,0
Eteno	31,7	19,3	24,3	12,6	28,0
Etano	0,0	0,0	0,0	15,5	0,0
Propeno e butenos	3,4	2,7	7,8	8,0	9,2
Propano e butanos	0,2	5,2	0,5	1,0	3,2
Acetaldeído	45,4	50,6	45,6	45,3	32,2
Éter etílico	0,4	0,9	1,2	0,3	1,3
Não identificados	0,3	1,4	0,8	1,0	2,4
Acetato de etila	6,4	7,1	6,2	8,6	6,9
Ácido acético	5,8	5,8	6,3	0,8	3,7
n-butanol	0,3	2,3	0,8	0,8	0,9
Gasolina	5,7	4,4	6,1	5,1	8,7
Diesel	0,2	0,1	0,1	0,0	0,6
Resíduo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100	100	100	100	100

Notas: a) Valores obtidos para o tempo de reação de 15 minutos;
b) GHSV = 23000 l/kg.h.

Tais subprodutos não são desejáveis por propiciarem a desativação precoce do catalisador utilizado ou de catalisadores de reforma a vapor, utilizados em seguida no processo.

Os resultados foram obtidos em uma unidade de microatividade 5 operando à pressão atmosférica.

Moeram-se os catalisadores, para a faixa entre 100 mesh e 150 mesh. Alimentou-se o etanol, através da passagem do gás de arraste (hidrogênio ou nitrogênio), por um saturador mantido a 10°C.

As análises da carga e do produto formado foram realizadas por meio 10 de cromatografia gasosa.

Exemplo 2

Este exemplo comparativo ensina que os adsorventes comerciais à base de óxido de zinco e os catalisadores de hidrotratamento contendo cobalto e molibdênio, os quais são utilizados na etapa de pré-tratamento de

cargas do processo industrial de reforma a vapor, não são adequados para processarem uma alimentação de etanol, hidrogênio e vapor de água, em condições de temperatura industrialmente utilizadas nos reatores de pré-tratamento, uma vez que conduzem a uma elevada taxa de formação de 5 eteno e outros subprodutos, particularmente o acetaldeído e olefinas leves.

Este exemplo ainda ilustra o efeito benéfico da presença de vapor de água (comparação entre os Exemplos 2.1 e 2.2) e da redução da velocidade espacial (comparação entre os Exemplos 2.4 e 2.5) em reduzir a formação de eteno e de outras olefinas leves.

10 Os catalisadores foram testados por meio de procedimentos semelhantes aos descritos no Exemplo 1.

15 A presente invenção reivindica a substituição dos catalisadores à base de ZnO e do hidrotratamento da seção de pré-tratamento da carga, por catalisadores à base de níquel, preparados de acordo com a presente invenção como solução para a produção de etanol em unidades de reforma a vapor existentes.

Tabela 2

20 Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão de etanol em presença de hidrogênio e vapor de água sobre óxidos de zinco e catalisadores de hidrotratamento, ambos comerciais (Oxiteno), usados no processo industrial de reforma a vapor.

EXEMPLO	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5
Catalisador	Zinox 390	Zinox 390	Zinox 390	HS110	HS110
Tipo	ZnO	ZnO	ZnO	CoMo/ZnO	CoMo/ZnO
Fabricante	Oxiteno	Oxiteno	Oxiteno	Oxiteno	Oxiteno
Temperatura (°C)	400	400	400	400	400
Pressão (atm)	1	1	1	1	1
Conversão (%)	72,6	71,8	66,0	86,1	92,2
H ₂ /etanol (mol/mol)	250	250	250	250	250
Vapor/etanol(mol/mol)	0	0,4	2,8	2,8	2,8

GHSV (l/kg.h)	23000	23000	23000	23000	2200
Seletividades (%)					
Metano	0,3	0,3	0,7	46,7	30,6
Eteno	24,3	19,4	16,2	17,2	12,2
Etano	0,0	0,0	1,0	15,7	29,6
Propeno e butenos	7,8	4,7	5,7	5,4	12,5
Propano e butanos	0,5	1,4	1,7	1,7	6,5
Acetaldeído	45,6	57,5	56,2	5,3	0,0
Éter etílico	1,2	0,6	1,6	0,0	1,4
Não identificados	0,8	0,4	3,6	1,0	0,0
Acetato de etila	6,2	5,7	5,0	0,0	0,0
Ácido acético	6,3	6,9	5,4	0,0	0,0
n-butanol	0,8	0,3	1,1	0,0	2,7
Gasolina	6,1	2,8	2,2	6,9	4,3
Diesel	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Resíduo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	100	100	100	100	100
Notas: a) Etanol e água alimentados por passagem de H ₂ em saturador mantido a 10°C.					
b) Valores obtidos para o tempo de reação de 15 minutos.					

Exemplo 3

Este exemplo comparativo, em acordo com a presente invenção, ensina o uso de um suporte do tipo óxido de zinco, para o preparo de um catalisador de a base óxido de níquel e seu uso na produção de hidrogênio a 5 partir de etanol. Prepararam-se as seguintes amostras:

Amostra 3A: impregnaram-se 95 gramas de adsorvente comercial à base de óxido de zinco (ZINOX390), pelo método da impregnação incipiente, com 38 ml de solução aquosa contendo 19,5 gramas de Ni(NO₃)₂ 6H₂O. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas de forma a obter-se 5% p/p de NiO suportado em óxido de zinco;

10

Amostra 3B: impregnaram-se 94 gramas do catalisador do Exemplo 5, pelo

método da impregnação incipiente, com 40 ml de solução aquosa contendo 21,4 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas de forma a obter-se 10% p/p de NiO suportado em óxido de zinco;

5 Amostra 3C: impregnaram-se 95 gramas do catalisador do Exemplo 6, pelo método da impregnação incipiente, com 40 ml de solução aquosa contendo 21,7 gramas de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas de forma a obter-se 10 15% p/p de NiO suportado em óxido de zinco.

Exemplo 4

Este exemplo comparativo, em acordo com a presente invenção, ensina o uso de um suporte do tipo óxido de zinco promovido por metais 15 alcalinos, para o preparo de um catalisador de a base óxido de níquel e seu uso na produção de hidrogênio a partir do etanol.

Inicialmente, preparou-se um suporte de óxido de zinco promovido por potássio, da seguinte forma: impregnaram-se 150 gramas de adsorvente comercial à base de óxido de zinco (ZINOX390) com 60 ml de solução aquosa contendo 3,1 gramas de hidróxido de potássio; em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C por 4 horas, para 20 obter-se 2% de K_2O sobre óxido de zinco. Prepararam-se, então, diversos catalisadores contendo óxido de níquel a partir deste suporte, como descrito a seguir:

25 Amostra 4A: impregnaram-se 95 gramas do material preparado no Exemplo 8, pelo método da impregnação incipiente, com 28 ml de solução aquosa contendo 19,5 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas, para obter-se 30 5% p/p de NiO suportado em óxido de zinco promovido por potássio.

Amostra 4B: impregnaram-se 87 gramas do catalisador do Exemplo 8, pelo método da impregnação incipiente, com 37 ml de solução aquosa contendo 19,9 gramas de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinada a 450°C ao ar por 4 horas, para obter-se 10% p/p de NiO suportado em óxido de zinco promovido por potássio.

Amostra 4C: impregnaram-se 79 gramas do catalisador do Exemplo 8, pelo método da impregnação incipiente, com 26 ml de solução aquosa contendo 20,2 gramas de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinada a 450°C ao ar por 4 horas, para obter-se 15% p/p de NiO suportado em óxido de zinco promovido por potássio.

Exemplo 5

Os catalisadores preparados nos Exemplos 3 e 4 foram reduzidos previamente em fluxo de hidrogênio e vapor de água a 450°C por 2 horas e, em seguida, testados de forma semelhante à descrita no Exemplo 1.

Os resultados são apresentados na Tabela 3 e mostram que:

- a) a introdução de óxido de níquel na formulação de um suporte do tipo óxido de zinco produz um catalisador, que favorece a redução de moléculas de subprodutos, especialmente eteno e acetaldeído, tendo ainda como vantagem adicional o aumento da atividade de conversão de etanol;
- b) a introdução de potássio no catalisador à base de óxido de níquel sobre óxido de zinco acarreta uma redução adicional do teor de eteno e de outras olefinas, que são os principais compostos que aceleram a formação de coque nas condições de conversão do etanol para gás de síntese.

EXEMPLO 6

Este exemplo comparativo demonstra que catalisadores comerciais de reforma a vapor do gás natural e da nafta apresentam elevada desativação,

mostrado pela acentuada queda da conversão na Tabela 4, quando utilizados para a reforma a vapor do etanol na presença de hidrogênio e em condições de temperatura existentes na seção de pré-tratamento de unidades existentes de geração de hidrogênio.

5 Os catalisadores foram reduzidos previamente em fluxo de hidrogênio e vapor de água a 450°C por 2 horas e a seguir testados de forma semelhante à relatada no Exemplo 1.

Tabela 3

Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão
10 do etanol em presença de hidrogênio e vapor de água. Relação molar
vapor/etanol = 2,8 mol/mol, relação molar H_2 /etanol = 250 mol/mol, GHSV =
23000 l/h, temperatura de 400°C e pressão de 1 atm.

<u>AMOSTRA</u>	2	3A	3B	3C	4A	4B	4C
Tempo reação (min)	15	15	15	15	15	15	15
% NiO	0	5	10	15	5	10	10
% K ₂ O	0	0	0	0	1,9	1,8	1,7
Conversão (%)	66	100	100	100	93	92	83
Seletividades (%)							
Metano	0,7	82,3	85,6	83,5	86,8	77,8	36,8
Eteno	16,2	4,2	1,4	1,1	0,7	0,6	0,3
Etano	1,0	0	0	0	0,7	0,8	0
Propeno e butenos	5,7	3,7	0	4,1	2,8	0	38,9
Propano e butanos	1,7	0	0	0	1,2	0	0
Acetaldeído	56,2	6,3	1,1	0	2,6	13,9	21,6
n-butanol	1,1	0	0	0	0	1,8	0,8
Gasolina	2,2	3,4	11,2	11,2	5,2	5,0	1,6
Diesel	0	0	0,5	0	0	0	0
Outros	15,6	0	0	0	0	0	0

Tabela 4

Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão do etanol em presença de hidrogênio e vapor de água sobre catalisadores comerciais de reforma a vapor do gás natural (G91EW) ou da nafta (46.3Q) utilizados no processo industrial de reforma a vapor. Relação molar vapor/etanol = 2,8 mol/mol e relação molar H₂/etanol = 250 mol/mol.

CATALISADOR	G91EW		46.3Q	
Tipo	Para gás natural	Para gás natural	Para nafta	Para nafta
Fabricante	SudChemie	SudChemie	J. Matthey	J. Matthey
T. reação (min)	15	60	15	60
Temperatura (°C)	400	400	400	400
Pressão (atm)	1	1	1	1
Conversão (%)	83,3	37,0	88,2	36,9
Seletividade (%)				
Metano	78,1	98,8	86,2	97,1
Eteno	0,0	0,0	1,0	1,1
Éter etílico	20,1	0,0	0,0	0,0
Acetato de etila	0,0	0,0	1,0	0,0
Gasolina	1,3	1,2	1,1	1,7
Diesel	0,4	0,0	0,7	0,0
Total	100	100	100	100
Nota: Não se observou a formação de etano, propeno e butenos, propano e butanos, acetaldeído, ácido acético, n-butanol ou outros compostos em teores quantificáveis.				

Exemplo 7

Este exemplo mostra que catalisadores comerciais conhecidos na prática industrial como catalisadores de metanação, originalmente utilizados na conversão de monóxido de carbono e dióxido de carbono com hidrogênio, para a produção de metano, podem ser surpreendentemente utilizados, de acordo com a presente invenção, para a conversão de etanol num gás rico em metano e isento de olefinas, em presença de hidrogênio e

vapor de água e nas condições de temperatura utilizadas na seção de pré-tratamento de unidades existentes de geração de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor.

Os catalisadores foram reduzidos previamente em fluxo de hidrogênio e vapor de água a 450°C por 2 horas e, em seguida, testados de forma semelhante à descrita no Exemplo 1. No entanto, as propriedades de atividade e de desativação se mostraram influenciadas pelo tipo de catalisador comercial utilizado, indicando que seria desejável o preparo de catalisadores específicos para a conversão de etanol em hidrogênio, de acordo com o proposto na presente invenção.

Tabela 5

Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão do etanol em presença de hidrogênio e vapor de água sobre catalisadores de metanação comerciais. Relação molar vapor/etanol = 2,8 mol/mol e relação molar H_2 /etanol = 250 mol/mol.

CATALISADOR	C13-04-04	C13-04-04	PK3	PK3	R1-10	R1-10
Fabricante	Sud Chemie	Sud Chemie	Haldor Topsoe	Haldor Topsoe	Basf	Basf
Tempo reação (min)	15	60	15	60	15	60
Temperatura (°C)	400	400	400	400	400	400
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1
Conversão (%)	100	100	90,1	42,1	81	33
Seletividades (%)						
Metano	70,5	88,9	98,8	99,4	97,0	98,6
Propano e butanos	25,9	10,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Não identificados	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gasolina	3,3	0,0	1,2	0,6	1,6	1,5
Diesel	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0
Total	100	100	100	100	100	100

Exemplo 8

Este exemplo ensina o preparo de um catalisador, de acordo com a presente invenção, à base de níquel sobre suporte do tipo alumina e promovido por metais alcalinos. Impregnaram-se 300 gramas de hidróxido de alumínio comercial (PURAL SB, comercializado pela SASOL) com 180 ml de solução aquosa contendo 7,1 gramas de hidróxido de potássio. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por 12 horas e calcinou-se ao ar a 1200°C, por 4 horas, para obter-se um suporte do tipo alumina promovida por potássio. Em seguida, impregnou-se a amostra pelo método da impregnação incipiente, com solução aquosa contendo nitrato de níquel, secou-se a 110°C e calcinou-se a 450°C. Repetiu-se o procedimento mais duas vezes de forma a se obter um catalisador contendo 15% de NiO (15% NiO/2%K/alumina).

Exemplo 9

Este exemplo ensina o preparo de um catalisador, de acordo com a presente invenção, à base de níquel sobre suporte do tipo aluminato de magnésio e promovido por metais alcalinos. Inicialmente, preparou-se um suporte do tipo aluminato de magnésio a partir das seguintes etapas:

- a) misturar uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com uma solução aquosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à temperatura ambiente;
- b) adicionar a solução anterior sobre uma solução aquosa contendo 14,5% de NH_4OH , mantendo o pH igual ou acima de 8,0;
- c) filtrar e lavar o precipitado formado com água desmineralizada;
- d) secar a 110°C e calcinar ao ar entre 1000°C e 1300°C por 1 a 4 horas (no exemplo, as soluções contém 543 gramas de nitrato de alumínio em 1435 ml de água e 176 gramas de nitrato de magnésio em 679 ml de água, respectivamente).

A temperatura de calcinação utilizada foi de 1100°C. O suporte preparado foi então impregnado ao volume de poros com solução aquosa de KOH e a seguir calcinado a 1200°C, por 4 horas, de forma a se obter um

suporte com 1,5% p/p de KOH. Em seguida, impregnaram-se 112 gramas do suporte assim obtido com 39 ml de uma solução aquosa contendo 23 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Secou-se o material e calcinou-se a 450°C, por 4 horas, para obter-se 5% de NiO suportado em aluminato de magnésio 5 promovido por potássio. Repetiu-se o procedimento até se obter 15% de NiO suportado em aluminato de magnésio promovido por potássio.

Exemplo 10

Este exemplo ensina o preparo de um catalisador, de acordo com a presente invenção, à base de níquel sobre suporte do tipo aluminato de 10 cálcio e promovido por metais alcalinos. Impregnaram-se 300 gramas de aluminato de cálcio comercial (SECAR 80) ao volume de poros com uma solução aquosa de KOH e, em seguida, calcinaram-se a 1200°C por 4 horas, para se obter um suporte de aluminato de cálcio promovido por 1,5% p/p de KOH. Impregnaram-se 114 gramas do suporte assim obtido com 15 31 ml de uma solução aquosa contendo 23 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Secou-se o material e calcinou-se a 450°C por 4 horas, para se obter 5% de NiO suportado em aluminato de cálcio promovido por potássio. O procedimento foi repetido até se obter 15% de NiO suportado em aluminato 20 de cálcio promovido por potássio.

Exemplo 11

Este exemplo ensina o preparo de um catalisador, de acordo com a presente invenção, na sua modalidade preferencial, à base de níquel sobre suportes do tipo titanatos de metais alcalinos. Impregnaram-se 190 gramas de titanato de cálcio comercial (Certronic) com 68 ml de uma solução aquosa 25 contendo 39 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas de forma a se obter 5% p/p de NiO suportado em titanato de cálcio. Repetiu-se o procedimento mais duas vezes de forma a se obter o catalisador contendo 30 15% p/p de NiO suportado em titanato de cálcio.

Exemplo 12

Este exemplo ensina o preparo de um catalisador, de acordo com a presente invenção, à base de níquel sobre suporte do tipo alumina-cálcio. Impregnaram-se 235 gramas de alumina CATAPAL com 141 ml de solução aquosa contendo 63 gramas de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a 5 amostra a 110°C por 1 noite e calcinou-se a 600°C por 4 horas ao ar. Impregnaram-se 230 gramas do suporte acima ao volume de poros com 160 ml de solução aquosa contendo 99,4 gramas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, secou-se a amostra a 110°C por uma noite e calcinou-se a 450°C ao ar por 4 horas de forma a se obter 10% p/p de NiO suportado em 10 alumina. Repetiu-se o procedimento de impregnação e calcinação de forma a se obter o catalisador final contendo 20% de NiO suportado em alumina modificada por cálcio.

Exemplo 13

Este exemplo comparativo (Tabela 6) demonstra que catalisadores preferenciais da presente invenção constituídos de níquel sobre suportes de baixa acidez, apresentam elevada estabilidade e seletividade, para a produção de um gas com alto teor de metano e isento de olefinas, em condições de temperatura existentes na seção de pré-tratamento de unidades existentes de geração de hidrogênio. Reduziram-se os 20 catalisadores previamente em fluxo de hidrogênio e vapor de água a 450°C por 2 horas e, em seguida, testaram-se de forma semelhante à descrita no Exemplo 1.

Tabela 6

Distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa obtida na conversão 25 do etanol em presença de hidrogênio e vapor de água sobre catalisadores constituídos de níquel sobre suportes de baixa acidez.

CATALISADOR	EX. 8	EX. 9	EX. 10	EX. 11	EX. 12
Tipo	Ni/K/ Al_2O_3	Ni/K/alumínato de magnésio	Ni/K/alumínato de cálcio	Ni/titanato de cálcio	Ni/cálcio-alumina
Temperatura (°C)	400	400	400	400	400

Pressão (atm)	1	1	1	1	1
Conversão (%)	100	100	100	100	100
H ₂ /etanol (mol/mol)	250	250	250	250	250
Vapor/etanol (mol/mol)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
GHSV (l/kg.h)	23000	23000	23000	23000	23000
Seletividades (%)	100	100	100	100	100
Metano	100	100	100	100	100
Total	100	100	100	100	100
Notas: a) Etanol e água alimentados por passagem de H ₂ em saturador mantido a 10°C; b) Valores obtidos para o tempo de reação de 15 minutos.					

Os resultados mostram que se pode obter um catalisador ativo, estável e seletivo para produção de metano a partir da mistura de etanol, hidrogênio e vapor de água.

O catalisador, de acordo com a presente invenção, é constituído de Ni sobre suportes do tipo alumina, aluminatos de cálcio, aluminatos de magnésio e titanatos de cálcio, podendo ser promovidos por metais alcalinos, como o potássio.

Exemplo 14

Este exemplo mostra que, de acordo com a presente invenção, o uso de hidrogênio, com relações molares entre 0,1 mol/mol e 1,0 mol/mol na mistura etanol e vapor de água, é essencial para evitar a formação de coque. Na prática, utiliza-se industrialmente uma relação molar típica entre 0,01 mol/mol e 0,05 mol/mol na reforma a vapor do gás natural e entre 0,1 mol/mol a 0,3 mol/mol para a reforma a vapor da nafta. Conduz-se a reação em unidade de bancada utilizando-se 2 gramas de catalisador, pressão de 10 kgf/cm², temperatura de 400°C, solução 30% p/p de etanol em água (correspondendo a uma relação molar vapor/carbono de 3,0 mol/mol), LHSV = 9h⁻¹ (calculado com base na mistura etanol e água).

As Tabelas 7 e 8 apresentam os resultados obtidos com catalisadores comerciais de pré-reforma e metanação, respectivamente, que são

tipicamente utilizados na produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor. Utilizam-se os catalisadores de pré-reforma e metanação nas etapas de produção de um gás com alto teor de H₂, a partir de gás natural, GLP ou nafta.

5 Tabela 7

Teste de estabilidade da conversão de etanol e vapor de água a um gás com alto teor de metano em função da relação molar H₂/etanol sobre catalisadores comerciais de pré-reforma. O catalisador RKNGR foi reduzido a 450°C e o catalisador Reformax a 550°C antes do início da reação.

CORRIDA	A	A	A	B	C
Fabricante	Haldor Topsoe	Haldor Topsoe	Haldor Topsoe	Sud Chemie	Sud Chemie
Aplicação	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta	Pré-reforma nafta
Catalisador	RKNGR	RKNGR	RKNGR	Reformax 100	Reformax 100
T (°C)	400	400	400	450	450
H ₂ /etanol (mol/mol)	0,6	0,4	0	0,6	0
Estabilidade	Sem sinais de perda de carga ou desativação após 9 dias de operação	Observou-se perda de carga acima de 10kgf/cm ² após 02 dias de operação	Observou-se perda de carga acima de 10kgf/cm ² após 01 dia de operação	Sem sinais de perda de carga ou desativação após 04 dias de operação	Observou-se perda de carga acima de 10kgf/cm ² após 05 horas de operação
Fase gasosa (%v/v)					
H ₂	72,8	63,8		72,3	65,3
CO	0	0,1		0	0,8
CO ₂	0	0,0		0,1	12,4
CH ₄	27,2	36,1		27,5	21,5

Exemplo 15

Este exemplo mostra o uso dos catalisadores, de acordo com a presente invenção, em sua modalidade preferencial, do tipo Ni sobre suportes de baixa acidez. As condições de reação foram descritas no 5 Exemplo 14. Os resultados mostram uma excelente estabilidade sem aumento de perda de carga, indicativo da formação de coque sobre os catalisadores (Tabela 9).

Tabela 8

Teste de estabilidade de conversão de etanol e vapor de água a um 10 gás com alto teor de metano em função da relação molar H₂/etanol sobre catalisadores comerciais (C13-4-04 Sud Chemie) de metanação.

CORRIDA	A	B	C	D	E	F
T (°C)	400	400	400	400	550	400
V/C (mol/mol)	3	3	3	3	3	2
H ₂ /etanol (mol/mol)	0,6	0,45	0,3	0	0	0
Estabilidade	Sem sinais de perda de carga após 15 dias de operação	Sem sinais de perda de carga após 10 dias de operação	Sem sinais de perda de carga após 15 dias de operação	Perda de carga em torno de 10 kgf/cm ² após 6 dias de operação	Perda de carga acima de 10 kgf/cm ² após 4 dias de operação	Perda de carga acima de 10 kgf/cm ² após 2 dias de operação
Fase gasosa (%v/v)						
H ₂	n.a.	n.a.	n.a.	34,6	54,6	34,5
CO	n.a.	n.a.	n.a.	0,14	1,5	0,14
CO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	20,3	19,5	20,3
CH ₄	n.a.	n.a.	n.a.	44,9	24,5	45,0
Nota: n.a. = não analisado.						

Tabela 9

Teste de estabilidade dos catalisadores à base de Ni sobre suportes de baixa acidez na conversão do etanol e vapor de água a um gás com alto

teor de metano. Os catalisadores foram reduzidos a 450°C antes do inicio da reação.

CATALISADOR	EX. 10	EX. 11	EX. 12
Tipo	Ni/K/aluminato de cálcio	Ni/titanato de cálcio	Ni/cálcio-alumina
T (°C)	400	400	400
H ₂ /etanol (mol/mol)	0,6 (4 dias) 0,3 (4 dias)	0,6	0,6
Estabilidade	Sem sinais de perda de carga após 8 dias de operação.	Sem sinais de perda de carga após 5 dias de operação.	Sem sinais de perda de carga após 5 dias de operação.
H ₂	72,2	74,6	70,9
CO	0	0,3	0,3
CO ₂	0	2,0	0
CH ₄	27,7	23,1	28,6

Reivindicações

1- PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- a) prover o reator com um sistema catalítico onde o dito sistema catalítico compreende em um catalisador de óxido de níquel sobre um suporte com um teor compreendido na faixa entre 10% p/p e 40% p/p, selecionado do grupo alumina, aluminato de cálcio e aluminato de magnésio ou mistura desses compostos, em qualquer proporção, e com um elemento promotor selecionado do grupo dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em que o dito elemento promotor de metal alcalino compreender o potássio, presente no catalisador com um teor compreendido na faixa entre 0,5% p/p e 5% p/p;
- b) prover dito reator com uma carga de alimentação de etanol, com uma velocidade espacial (LHSV) entre 0,5 h⁻¹ e 3,0 h⁻¹ e permitir o contato com o sistema catalítico;
- c) prover dito reator de maneira simultânea com as etapas (a) e (b) com uma alimentação de hidrogênio, para estabelecer uma relação molar H₂/etanol (mol/mol) compreendida na faixa entre 0,2 e 0,6;
- d) prover dito reator de maneira simultânea com as etapas (a), (b) e (c) com uma alimentação de vapor de água, para estabelecer uma relação molar vapor de água/etanol (mol/mol) compreendida na faixa entre 3,0 e 6,0;
- e) ajustar as condições operacionais do reator para uma temperatura compreendida na faixa entre 350°C e 550°C;
- f) permitir a conversão do etanol e uma corrente contendo metano, CO, CO₂ e H₂, nas condições estabelecidas nas etapas anteriores;
- g) direcionar a mistura de gases produzida na etapa (f) para uma unidade operando em condições típicas de reforma primária do processo industrial de reforma a vapor para permitir a conversão do metano a CO, CO₂ e H₂;
- h) tratar a mistura de gases produzida na etapa (g) por meio de condições típicas da etapa de “shift” do processo industrial de reforma a vapor, para permitir a conversão do monóxido de carbono CO₂ e hidrogênio;

i) purificar o hidrogênio produzido oriundo do reator de shift, por meio de métodos usados no processo industrial de reforma a vapor.

2- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dita carga de etanol compreender etanol anidro, etanol hidratado ou, preferencialmente, etanol cru.

3- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dita alimentação de hidrogênio compreender o reciclo do produto obtido na dita conversão do etanol.

4- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito óxido de níquel estar presente no catalisador com um teor compreendido na faixa entre 12% p/p e 20% p/p.

5- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 e 4, caracterizado por dito elemento promotor de metal alcalino compreender o potássio, presente no catalisador com um teor compreendido na faixa entre 1 % p/p e 3% p/p.

6- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito catalisador compreender um segundo elemento metálico, do grupo dos metais nobres, particularmente Pt e Pd, presente no catalisador com um teor inferior a 0,5% p/p, em relação ao teor de Ni metálico, de forma a favorecer a redução das espécies de óxido metálico na faixa de temperatura compreendida entre 350°C e 550°C.

7- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo segundo elemento metálico, presente no catalisador ter um teor inferior a 0,1% p/p, em relação ao teor de Ni metálico.

8- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por dito sistema catalítico compreender um catalisador de óxido níquel sobre um suporte selecionado do grupo titanatos de metais alcalinos.

9- PROCESSO, de acordo com as reivindicações 1 e 8, caracterizado por dito suporte compreender o titanato de cálcio.