

AValiação DE CATALISADORES SOL-GEL E INDUSTRIAL FRENTE A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DE METANOL

R. MENECHINI¹, G. G. LENZI¹, J. L. C. W. PIMENTA¹, R. M. M. JORGE², O. A. A. SANTOS¹ e
L. M. M. JORGE¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: menechini@yahoo.com.br, lmmj@deq.uem.br

RESUMO – A reforma a vapor do metanol tem sido muito investigada para a produção de H₂ com baixo teor de CO para células a combustível. Devido ao fato que diversas indústrias iniciaram a produção em larga escala de biometanol o qual tem se mostrado um excelente biocombustível. O biometanol não compete com a produção de alimentos, pois o mesmo pode ser produzido por diversas fontes como o resíduos de madeira e agrícolas, resíduos sólidos urbanos e uma série de outras matérias-primas. Por outro lado, a metodologia empregada na síntese do catalisador pode influenciar na atividade e seletividade do catalisador. O método de mistura química, sol-gel, geralmente produz catalisadores com desempenho superior aos catalisadores preparados pelos métodos clássicos. Neste trabalho foram comparadas a atividade e a seletividade de um catalisador comercial, HiFUEL R120, e um catalisador sol-gel de mesma composição, ambos aplicados na reforma a vapor de metanol.

1. INTRODUÇÃO

A reação de reforma a vapor de metanol vem sendo amplamente discutida e estudada mundo a fora. A reforma a vapor de metanol tem como principal componente do catalisador o cobre (CuO), contudo uma melhor atividade e seletividade pode ser alcançada quando adicionados óxido de zinco (ZnO) e alumina (Al₂O₃) (JONES et al., 2008).

Devido ao fato dos principais catalisadores industriais para a reforma a vapor de metanol não utilizarem metais nobres, torna o metanol um excelente precursor para a obtenção do hidrogênio via reforma a vapor. É possível encontrar comercialmente diversos catalisadores para a reforma a vapor de metanol entre eles se encontra o HiFUEL R120, fabricado pela Alfa Aesar. Por mais que essa reação seja amplamente estudada, esse catalisador em especial não é frequentemente citado em trabalhos científicos (LO; WONG, 2011, 2012; KHZOUZ et al., 2012; MONTESANO; CHADWICK, 2012; CELIK et al., 2013).

Além dos metais utilizados na preparação do catalisador o método de preparação também exerce grande influência sobre o desempenho dos catalisadores, quando aplicados nos processos de reforma. Os catalisadores obtidos por meio do método da mistura química, também chamado método

sol-gel, se apresentam mais ativos, seletivos, menor formação de coque e com melhor estabilidade térmica quando aplicados em muitas reações catalíticas heterogêneas (SARAGIOTTO COLPINI et al., 2008; GONÇALVES et al., 2013). Esse alto desempenho se deve ao fato destes catalisadores reunirem características importantes como alta porosidade, homogeneidade e área superficial elevada.

Diante do exposto a cima o presente trabalho teve como objetivo comparar o desempenho de um catalisador industrial e de um catalisador preparado pelo método sol-gel com a mesma composição, frente à reação de reforma a vapor do metanol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de preparação dos catalisadores sol-gel a base de cobre foi desenvolvida com base na rota de preparação de catalisadores sol-gel utilizadas por SANTOS (1999); GONÇALVES et al. (2005, 2006), LENZI et al. (2008) e (SARAGIOTTO COLPINI et al., 2008).

Nitrato de cobre tri hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), juntamente com nitrato de zinco hexa hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em etanol anidro. Transferiu-se a solução etanólica dos sais precursores para um balão de três bocas (500 mL) acoplados a um agitador mecânico com pá de teflon e a um condensador de refluxo e mergulhado a um banho de glicerina ajustado a um sistema de aquecimento com temperatura controlada. Manteve-se a solução etanólica de Cu/Zn sob agitação, por aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente. A esta solução, adicionou-se lentamente, por meio de um funil de adição, hexileno glicol, com leve aquecimento ($\approx 45^\circ\text{C}$); a quantidade de hexileno foi calculada com relação à massa do isopropóxido de alumínio usada, na razão mássica isopropóxido de alumínio/ hexileno glicol = 0,86. Após a lenta adição de todo hexileno glicol elevou-se a temperatura do banho para aproximadamente 95°C e manteve-se sob agitação nesta temperatura, durante 30 min, obtendo-se uma solução homogênea. Em seguida adicionou-se lentamente, com uma pequena espátula de vidro, sob agitação e temperatura ao redor de $90\text{-}95^\circ\text{C}$, o isopropóxido de alumínio.

A solução permaneceu sob agitação à temperatura indicada durante 4 horas, na solução resultante adicionou-se outra solução (água deionizada e etanol). Finalmente adicionou-se uma terceira solução contendo água deionizada e etanol com o objetivo de completar a hidrólise. Nesta etapa, a solução formou um gel. Manteve-se o gel sob agitação durante 3 horas a 95°C para sua completa coagulação, e depois o balão de três bocas foi guardado em temperatura ambiente para envelhecimento por 85 horas, após esse período o gel é submetido a secagem e rota evaporador e a destilação à alto vácuo (GONÇALVES et al., 2005; SARAGIOTTO COLPINI et al., 2008). A última etapa de preparação do catalisador sol-gel foi a calcinação em mufla, a temperatura de calcinação foi determinada pela análise termogravimétrica.

A fim de avaliar os catalisadores industrial e o sol-gel sintetizado, ambos foram testados em um reator diferencial instalado no módulo de reforma a vapor indicado na Figura 1, o qual é constituído basicamente por cinco partes:

- alimentação de gases [B];

- alimentação de líquidos [A] e [C];
- separação dos condensáveis [F] e [G];
- forno com o reator [E];
- análise cromatográfica [H].

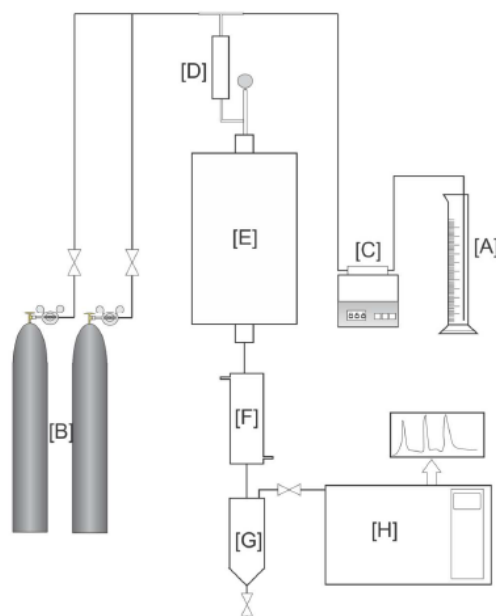


Figura 1 - Esquema do Módulo Experimental

O reator de 6,35 mm de diâmetro interno foi carregado com 500mg de catalisador HiFUEL R120 ou catalisador sol-gel de mesma composição mássica, após secagem e ativação *in situ* do catalisador, Tabela 1, realizou-se um ensaio de 12 horas e acompanhou-se o comportamento de desativação do catalisador, avaliando-se a conversão ao longo do tempo. Os parâmetros operacionais do teste são os estabelecidos na Tabela 2.

Tabela 1 - Rampa de ativação do catalisador.

Faixa de Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Patamar (min)
T _{amb} – 200	15	30
200 – 300	10	60
300 – 400	10	60
400 – 500	10	60

Tabela 2 - Parâmetros Operacionais

Temperatura do pré-aquecedor	200°C
Vazão Mássica (solução de metanol: água)	1,0 g·min ⁻¹
Temperatura do reator	300°C
Temperatura de forno	390°C
Razões molares*	3,0

*A razão molar é dada pela razão de moles de água por moles de metanol

Os parâmetros utilizados para quantificar o desempenho do catalisador no reator diferencial são definidos como se segue nas equações 3 e 4.

$$\text{Conversão de Metanol (\%)} = \frac{F_{CO_2} + F_{CO}}{F_{CH_3OH}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{Seletividade } H_2/CO = \frac{C_{H_2}}{C_{CO}} \quad (2)$$

onde F_{CO_2} e F_{CO} são vazões molares na saída do reator de dióxido de carbono e monóxido de carbono respectivamente, F_{CH_3OH} é a vazão molar de entrada no reator de metanol, C_{H_2} e C_{CO} são as concentrações molares de hidrogênio e monóxido de carbono respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de determinar a melhor condição de calcinação do catalisador sol-gel foi realizado uma análise termogravimétrica, Figura 2, essa análise indicou que o catalisador apresenta apenas uma região de perda de massa significativa. Esse região compreende a temperatura de 220°C a 350°C e corresponde à aproximadamente 35% da perda de massa do catalisador, essa perda de massa é devido a decomposição dos nitratos, evaporação e carbonização dos solventes residuais.

Os resultados indicaram que para as mesmas condições de operação o catalisador sol-gel se mostrou muito superior ao catalisador industrial, Figura 1. O catalisador sol-gel sintetizado apresentou uma desativação lenta em relação ao catalisador industrial, sendo possível constatar isso quando tomamos os coeficientes angulares das retas de ajuste dos dados, que apresentam coeficientes iguais a 0,028 h⁻¹ e 0,070 h⁻¹, respectivamente para catalisador sol-gel e industrial.

Os resultados preliminares de conversão e estabilidade foram promissores para o catalisador sol-gel, apresentando conversão média de 33% enquanto que o catalisador industrial apresentou conversão média de 8%, quatro vezes inferior à conversão do sol-gel. A atividade apresentada pelo catalisador sol-gel é interessante pois é um catalisador ideal para compor micro reatores a fim de serem utilizados em sistemas portáteis de geração de energia elétrica baseados em células a combustíveis, a exemplo sistemas para alimentar notebook, celulares, tablets, entre outros.

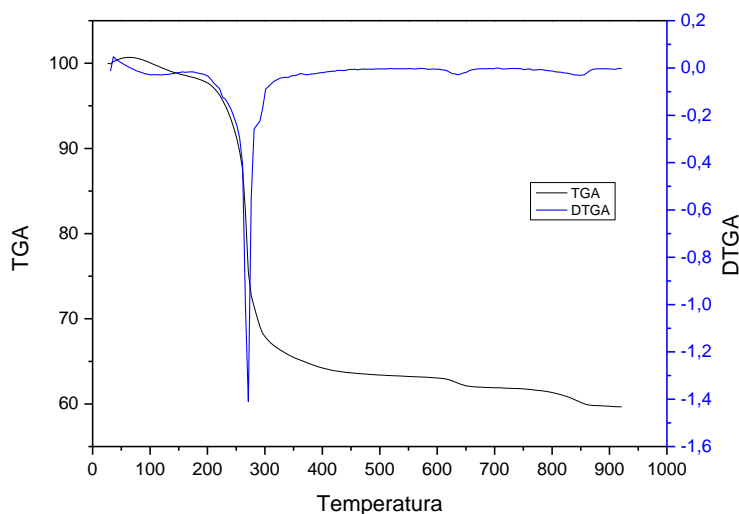


Figura 2 - Perfil de ATG/DTGA para o catalisador sol-gel

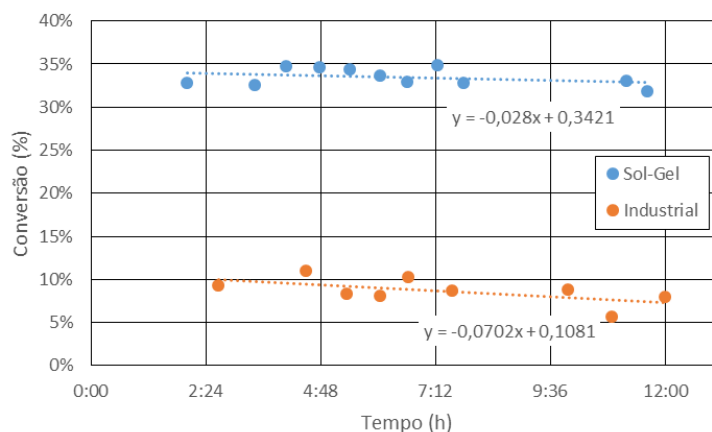


Figura 3 - Conversão do Catalisador Industrial e Sol-Gel

4. CONCLUSÕES

Os testes reacionais em reator diferencial para os catalisadores sol-gel e industrial mostraram que a conversão do catalisador sol-gel de mesma composição do industrial é 4 vezes maior para as mesmas condições operacionais.

O catalisador sol-gel produziu uma corrente de 200mL min de hidrogênio o que é suficiente para abastecer uma célula a combustível de 20 watts, isso é possível utilizando apenas 500mg de catalisador sol-gel a base de cobre.

O catalisador sol-gel se mostra promissor, sendo necessário um estudo mais aprofundado de caracterização da estrutura do mesmo a fim de esclarecer os motivos do aumento de desempenho do catalisador sol-gel em relação ao catalisador industrial sendo que ambos os catalisadores possuem a mesma composição.

6. REFERÊNCIAS

CELIK, G.; ARINAN, A.; BAYAT, A.; et al. Performance of Silicotungstic Acid Incorporated Mesoporous Catalyst in Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in the Presence and Absence of CO₂. **Top Catal**, v. 56, p. 1764–1774, 2013.

ENDO, F. **Investigação da Reforma do Metanol em Reator de Leito Fixo**, 2009. Universidade Estadual de Maringá.

GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M.; LENZI, M. K.; Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied the dry reform of methane. **International Journal of Materials Engineering and Technology**, v. 10, n. 1, p. 45–65, 2013.

GONÇALVES, G.; MARTINELLI, F. Q.; MAIERU, C.; et al. Catalisadores sol-gel de Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 27, n. 1, p. 17–22, 2005.

JONES, S. D.; NEAL, L. M.; HAGELIN-WEAVER, H. E. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 631–642, 2008.

KHZOUZ, M.; WOOD, J.; POLLET, B.; BUJALSKI, W. Characterization and activity test of commercial Ni / Al₂O₃, Cu / ZnO / Al₂O₃ and prepared Ni e Cu / Al₂O₃ catalysts for

hydrogen production from methane and methanol fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 3, p. 1664–1675, 2012.

LO, K.; WONG, S. A passively-fed methanol steam reformer with catalytic combustor heater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10719–10726, 2011.

LO, K.-F.; WONG, S.-C. A passively-fed methanol steam reformer heated with two-stage bi-fueled catalytic combustor. **Journal of Power Sources**, v. 213, p. 112–118, 2012.

MONTESANO, R.; CHADWICK, D. Combined methanol and dimethyl ether synthesis from CO/H₂: Phosphorus mediated deactivation. **Catalysis Communications**, v. 29, p. 137–140, 2012.

SARAGIOTTO COLPINI, L. M.; LENZI, G. G.; MACEDO COSTA, C. M. Determination of surface sites using infrared spectroscopy for mixed oxides of vanadium obtained by the sol–gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4816–4822, 2008.