

# ESTUDO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR INDUSTRIAL APLICADO NA REFORMA A VAPOR DE METANOL

R. MENECHINI<sup>1</sup>, G. G. LENZI<sup>1</sup>, L. M. S. COLPINI<sup>2</sup>, H. J. ALVES<sup>3</sup>, O. A. A. SANTOS<sup>1</sup> e L. M. M. JORGE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná/Campus Avançado de Jandaia do Sul

<sup>3</sup> Universidade Federal do Paraná/Setor Palotina

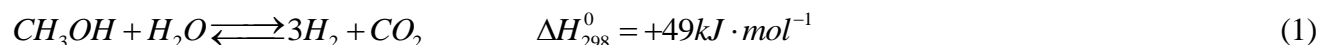
E-mail para contato: menechini@yahoo.com.br, lmmj@deq.uem.br

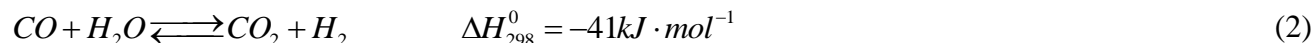
**RESUMO** – A busca por fontes renováveis de energia é crescente e necessária ao desenvolvimento da sociedade humana. O hidrogênio tem se mostrado uma fonte de energia promissora. Uma das formas de obtenção de hidrogênio que vem crescendo atualmente é a reforma de hidrocarbonetos, álcoois, éteres, entre outros. A reforma a vapor do metanol vem ganhando destaque uma vez que pode ser processada a temperaturas entre 250°C à 350°C, a pressão atmosférica e o metanol podendo ser produzido a partir da biomassa. A maior desvantagem dessa tecnologia é que no processo de reforma a vapor do metanol além do hidrogênio e do dióxido de carbono uma pequena quantidade, mas suficiente para prejudicar o funcionamento de células a combustível, de monóxido de carbono é produzida. O presente trabalho avaliou a melhor razão molar de água e metanol na alimentação de um reator de reforma a vapor a fim de se obter a melhor seletividade em um catalisador industrial.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção, transporte e armazenagem do hidrogênio são fatores que dificultam a difusão da tecnologia de produção de energia elétrica baseada em células a combustível, além de que esses processos elevam os custos da difusão desta tecnologia. Uma alternativa é a produção e utilização do hidrogênio no mesmo local, sendo assim não é necessário a etapa de transporte e armazenagem desse gás. O hidrogênio pode ser obtido de diversas fontes como, por exemplo, pela eletrolise da água, reação de ácidos com metais e a reforma a vapor, mesmo contendo diversas fontes de obtenção de hidrogênio o meio mais atrativo para a obtenção de hidrogênio é por meio da reforma a vapor de álcoois, hidrocarbonetos leves e biomassa.

A equação de reação de reforma a vapor de metanol e da reação reversa de deslocamento do vapor de água e suas respectivas entalpias encontram-se apresentadas nas equações 1 e 2.





A reforma a vapor é a mais eficiente forma de produção de hidrogênio disponível, no entanto é uma reação endotérmica e necessita de uma fonte externa de calor (CHEEKATAMARLA; FINNERTY, 2006; SÁ et al., 2010). A reforma a vapor de metanol vem sendo estudada intensamente ao longo dos anos e nas últimas década o seu estudo tem se intensificado. Esse fato se deve ao metanol ser uma excelente fonte de hidrogênio e apresenta grandes vantagens quando comparados com o etanol e outros hidrocarbonetos, por exemplo: alta razão hidrogênio-carbono; molécula simples (sem ligações do tipo C-C); a reação de reforma ocorre em temperaturas relativamente baixa (250-350°C); e baixa quantidade de compostos de enxofre (<0,5 ppm) (LINDSTROM; PETTERSSON, 2001).

Os mecanismos de reforma são estudados há muito tempo, um modelo simplificado é o proposto pelas equações (1) e (2). A equação (1) é a reação de reforma a vapor a qual produz o hidrogênio, no entanto a reforma a vapor de metanol produz uma pequena quantidade de monóxido de carbono (CO) o qual é produzido pela reação reversa do deslocamento do vapor de água, equação (1) (JIANG et al., 1993; PEPPLEY et al., 1999; ASPREY et al., 1999; AGRELL et al., 2002).

Além das vantagens da reforma a vapor de metanol, já citadas a cima, os catalisadores utilizados são a base de cobre (Cu), o que torna o processo muito interessante devido ao fato do cobre ser um metal não nobre, de baixo custo. Os catalisadores a base de cobre do tipo CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são tradicionalmente usados para a reação de deslocamento de vapor de água a baixa temperatura e na síntese de metanol no entanto obtém-se excelentes resultados com o mesmo catalisador quando é utilizado no processo de reforma a vapor de metanol.

O fato de catalisadores a base de cobre serem utilizados para a reforma a vapor de metanol os tornam catalisadores adequados para comporem reatores para o fornecimento de hidrogênio para células a combustível, pois este tipo de catalisador apresenta excelente relação custo benefício.

Segundo MENECHINI NETO et al. (2014) ocorre o aumento da seletividade com o aumento da razão molar de água, no entanto esse aumento da seletividade foi verificado apenas em simulações realizadas. O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização da água como supressora na produção de CO na reforma a vapor de metanol.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados experimentais foram obtidos 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];
- pré-aquecedor [D];

- separação dos condensáveis [F] e [G];
- forno com o reator [E];
- análise cromatográfica [H].

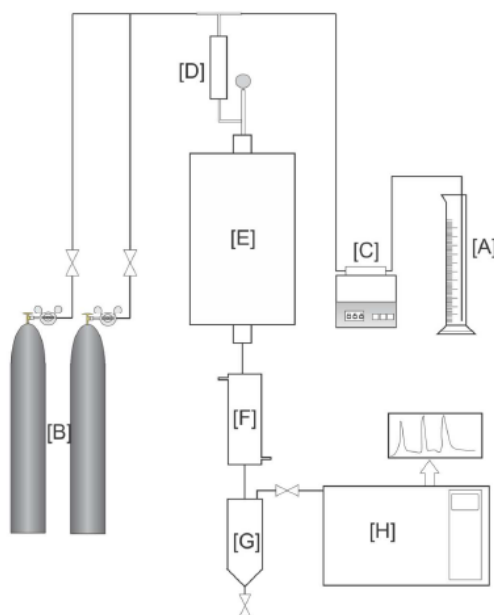


Figura 1 - Esquema do Módulo Experimental

O reator de 1,2 cm de diâmetro interno foi carregado com 26,5g de catalisador HiFUEL R120, distribuído pela Alfa Aesar, após a etapa de secagem e ativação *in situ* do catalisador ENDO (2009) realizou um ensaio de longa duração de 48 horas e acompanhou o comportamento de desativação inicial do catalisador a fim de estabelecer um regime estável de operação.

O estudo da seletividade utilizando água como agente supressor consistiu em avaliar diferentes parâmetros como a temperatura de forno e razão molar de água/metanol, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros Operacionais

Temperatura do pré-aquecedor	200°C
Vazão Mássica (solução de metanol: água)	1.6 g·min <sup>-1</sup>
Temperatura de forno	250°C 300°C 350°C
Razões molares*	0.8 1.0 1.5 2.5 3.5

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

Os parâmetros utilizados para quantificar o desempenho do reator são definidos como se segue nas equações 3 e 4.

$$\text{Conversão de Metanol (\%)} = \frac{F_{CO_2} + F_{CO}}{F_{CH_3OH}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{Seletividade } H_2/CO = \frac{C_{H_2}}{C_{CO}} \quad (4)$$

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

Os resultados indicaram que para a temperatura de 250°C, a conversão variou pouco se mantendo em torno de 5 a 7% (Figura 2), sendo que o mesmo comportamento foi observado para as frações molares de  $H_2$  e  $CO$  e um ligeiro aumento para a fração de  $CO_2$ . Possivelmente a queda da fração molar de  $H_2$  deu-se devido à menor concentração de metanol alimentado no reator. Com o aumento da razão molar ocorreu também um aumento da seletividade até a razão molar de 2,5 acima deste patamar o valor tornou-se praticamente estável (Figura 3).

A Figura 3 indica que para todas as temperaturas a seletividade mantém a mesma tendência observada para a temperatura de 250°C, aumentando significativamente com o aumento da razão molar até 2,5, sendo que acima desta razão molar o aumento é pouco significativo.

Na Figura 4 observa-se que com o aumento da temperatura de reação para 300°C, as conversões para valores das razões molares de 1,0 e 3,5, ficaram em 13 à 23%, respectivamente notou-se que fração molar de hidrogênio, apresentou uma ligeira queda, enquanto que o CO apresentou uma queda acentuada passando de 0,58%, (razão molar de 0,8) para 0,28%, (razão molar de 3,5). Ainda na Figura 4 também é possível verificar um aumento da fração molar de CO<sub>2</sub>.

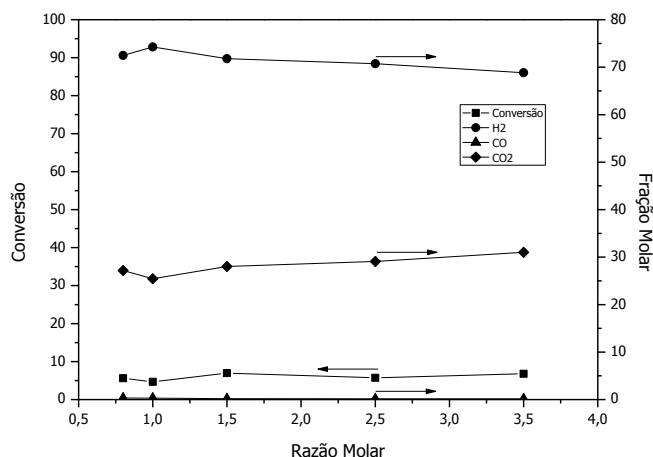


Figura 2 - Fração molar dos componentes e conversão de metanol para a temperatura de 250°C

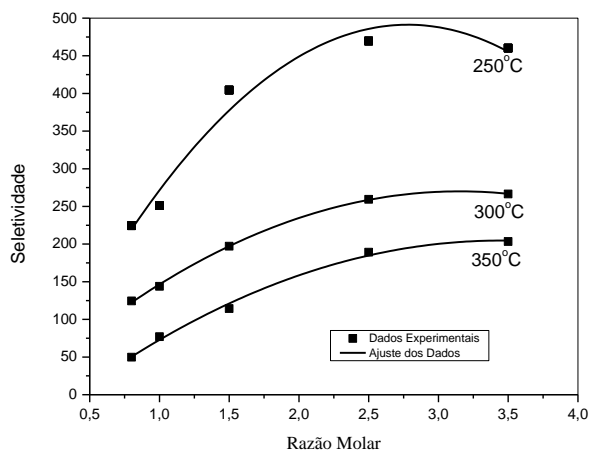


Figura 3 - Seletividades para as temperaturas de 250, 300 e 350°C

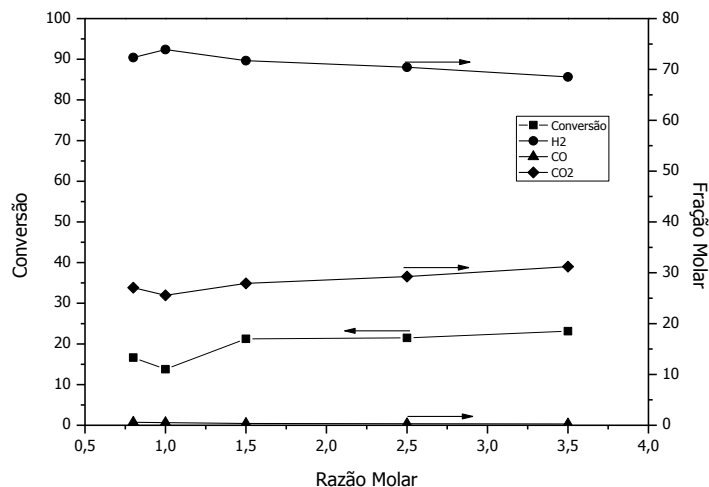


Figura 4 - Fração molar dos componentes e conversão de metanol para a temperatura de 300°C

As maiores conversões foram obtidas para a temperatura de 350°C, como esperado, pois a reação de reforma a vapor de metanol é endotérmica, aumentando com a elevação da razão molar, sendo a menor de 32% (razão molar 1,0) e a maior 51% (razão molar 3,5), conforme Figura 5, destacando assim a influência da temperatura e da razão molar na reação de reforma a vapor de metanol.

O comportamento observado para as frações molares foram semelhantes, ou seja, a fração molar de hidrogênio, Figura 5, apresentou uma ligeira queda, enquanto que o CO apresentou uma queda mais significativa passando de 1,4 % (razão molar de 0,8) para 0,3% (razão molar de 3,5) e um aumento na fração molar de CO<sub>2</sub>. A seletividade, para a temperatura de 350°C, aumentou quando variou-se a razão molar e praticamente se estabilizando após a razão molar de 2,5 (Figura 3), assim como nas outras temperaturas estudadas.

A seletividade para as temperaturas de 300 e 350°C apresentam um comportamento qualitativo semelhante, porém é possível perceber que quando aumentamos a temperatura de reação de 300°C para 350°C ocorre uma queda da seletividade, por exemplo, para a razão molar de 3,5 a seletividade para 300°C é de 266 para a 350°C a seletividade diminui para 203 (Figura 3).

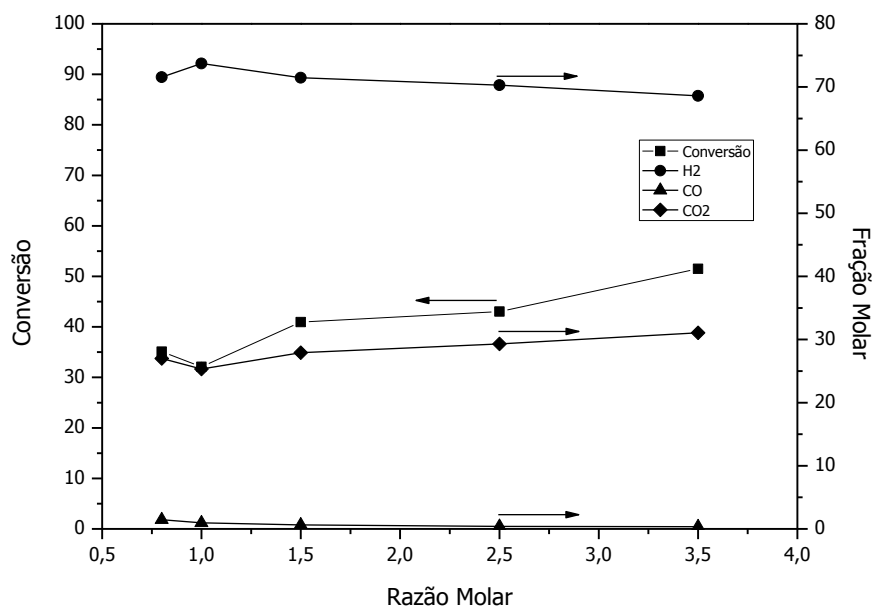


Figura 5 - Fração molar dos componentes e conversão de metanol para a temperatura de 350°C

Como esperado, com aumento da temperatura aumenta a conversão, contudo a temperatura também favorece a formação de CO. Esse aumento do CO com a temperatura deve-se ao fato que a reação de reforma a vapor de metanol não ocorre sozinha sugerindo que simultaneamente ocorre a reação reversa de deslocamento do vapor de água que é uma reação endotérmica. Outro fator relevante, é a estabilidade da conversão para a temperatura de 250°C a conversão praticamente se manteve constante quando comparado com as conversões obtidas nas temperaturas de 300 e 350°C. Por outro lado, quando analisamos os dados de seletividade apresentados nas Figura 3 é fácil visualizar que o aumento da razão molar de água aumenta a seletividade, no entanto este comportamento é diferente para cada temperatura. Porém, em todas elas (250, 300 e 350°C) ocorreu um ganho significativo na seletividade com o aumento da razão molar de água na solução de alimentação do reator.

A redução que ocorreu na fração molar de hidrogênio quando se aumentou a razão molar de água é praticamente desprezível quando comparado a redução da fração molar de CO. Por exemplo, a 350°C e a razão molar de 0,8, a fração molar de CO é de 1,4 %, no entanto quando se elevou a razão molar para 3,5, nesta mesma temperatura, a fração molar de CO diminuiu para 0,3%.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no reator integral indicam que a razão molar metanol/água tem significativa influencia na produção de CO no processo de reforma a vapor de metanol. O estudo

revela a atividade supressora da água em relação ao CO no processo de reforma a vapor de metanol. O aumento indiscriminado de água no meio reacional não leva a um ganho linear da seletividade. Os resultados apontam para um aumento acentuado da seletividade no intervalo de razões molares de 0.8 a 2.0, porém para o intervalo de 2.0 a 3.5, o aumento na seletividade é discreto apresentando um patamar. A utilização sistemática da água como supressora na produção de CO é vantajosa, pois a água utilizada em excesso pode ser condensada e reciclada no sistema, criando assim um sistema fechado e não gerando custos adicionais.

## 6. REFERÊNCIAS

AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a Cu / ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 249–257, 2002.

ASPREY, S. P.; WOJCIECHOWSKI, B.; PEPPLEY, B. A. Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n. 1-2, p. 51–70, 1999.

CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTY, C. M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 160, p. 490–499, 2006.

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

JIANG, C. J.; TRIMM, D. L.; WAINWRIGHT, M. S.; CANT, N. W. Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 93, n. 2, p. 245–255, 1993.

LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L. J. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 923–933, 2001.

MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. DE M. Modeling and Simulation of an Isothermal Reactor for Steam Reforming of Methanol. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 2, p. In Press, 2014.

PEPPLEY, B. A.; AMPHLETT, J. C.; KEARNS, L. M.; MANN, R. F. Methanol ± steam reforming on Cu / ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts . Part 2 . A comprehensive kinetic model. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, p. 31–49, 1999.

SÁ, S.; SILVA, H.; BRANDÃO, L.; SOUSA, J. M.; MENDES, A. Catalysts for methanol steam reforming — A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 43–57, 2010.