

ESTUDO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DESTINADOS À PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DE METANOL E DIMETIL ÉTER

J. L. C. W. Pimenta¹, H. O. Correia¹, R. Menechini Neto, O. A. A. Santos¹ e L. M. M. Jorge¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: lmmj@deq.uem.br

RESUMO – A partir do empacotamento de um micro-reator com catalisadores industrial HiFUEL R120 e sol-gel, a base de cobre, foram executados diversos ensaios reacionais com metanol e dimetil éter em diversas temperaturas, vazões e razões molares de alimentação, [Água]/[Combustível], medindo-se a temperatura no leito e a composição da corrente efluente, a fim de identificar a viabilidade destes catalisadores para a reforma a vapor dos compostos citados, o que proporcionaria o desenvolvimento e utilização de um reator de reforma de multiprocessamento capaz de fornecer hidrogênio com baixo teor de monóxido de carbono para uma célula a combustível do tipo PEM. Os resultados revelam que o catalisador sol-gel apresentou melhor desempenho que o catalisador comercial HiFUEL R120 para a reforma a vapor do metanol.

Palavras chave: Metanol, reforma a vapor, dimetil éter, hidrogênio.

1. INTRODUÇÃO (FONTE 14)

O hidrogênio tem sido o foco de inúmeras pesquisas, mostrando-se como uma fonte ou intermediário alternativo e flexível para a produção de eletricidade limpa. O gás já é amplamente utilizado na indústria química, já para a produção de eletricidade, é usado preferencialmente em células a combustível, que possuem alta eficiência e vem em diversos modelos que operam nas mais variadas condições.

O metanol é um candidato muito promissor para fonte de hidrogênio na alimentação de células a combustível, já que apresenta grande quantia de hidrogênio na molécula e pode sofrer reforma catalítica para produzir correntes ricas no gás em questão, com baixos níveis de contaminantes como CO e CO₂. A vantagem no uso de metanol como fonte de hidrogênio vem do fato de que, ao contrário do gás, o álcool é facilmente armazenado, sem ser necessário o uso de grandes cilindros que armazenam gás a altas pressões. (TESSER et al, 2009). O metanol pode ser gerado a partir do gás de síntese, que pode ser obtido da biomassa no geral, do carvão mineral, gás natural e também de derivados de petróleo. Nesse contexto, o Brasil tem como vantagem a grande variedade de fontes de biomassa disponíveis para produção de gás de síntese e metanol a partir de fontes renováveis, podendo até se tornar autossuficiente na produção de metanol.

O foco desse estudo será em um reator de reforma a vapor de metanol para a produção de hidrogênio limpo, desprovido de quantias significativas de contaminantes como o monóxido de carbono, que é prejudicial ao funcionamento de células a combustível. Além

disso, é interessante a construção de um reator de reforma a vapor de multicomcombustível, que seja capaz de fornecer uma corrente limpa de hidrogênio que pode vir a ser utilizado nos mais diversos processos, entre eles a alimentação de uma célula a combustível, algo já provado em trabalhos anteriores (BADMAEV e SNYTNIKOV, 2008). Há trabalhos que mostram que um mesmo catalisador poderia ser usado para a reforma de dois combustíveis, no caso o metanol e o dimetil éter (TAKEISHI e SUZUKI, 2004, FAUNGNAWAKIJ e EGUCHI, 2011). Trabalhos anteriores apontam que o uso de um catalisador a base de cobre permitiria o uso dos dois combustíveis previamente citados, sem a necessidade de grandes modificações no sistema do reator. Sendo assim foram sintetizados catalisadores a base de cobre pela rota sol-gel, que são candidatos a serem utilizados em reatores de reforma a vapor (LENZI, G. G., 2008) e aqui serão aplicados ao multiprocessamento.

O objetivo desse estudo fica então na construção de um reator para a reforma a vapor de metanol, onde serão empregados dois catalisadores a base de cobre: o comercial HiFuel R120 e um catalisador previamente preparado em laboratório pela rota sol-gel. Irá testar-se a atividade catalítica de ambos os catalisadores em diversas condições para avaliar-se qual seria a melhor, tendo como objetivo uma alta conversão e baixa concentração de contaminantes na corrente de saída. Também fica como objetivo a análise da viabilidade de um reator multicomcombustível para a produção de hidrogênio a partir de metanol ou dimetil éter, utilizando um mesmo catalisador.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O reator construído para a reforma de metanol (Figura 1) consistirá de três partes: uma proveta contendo a solução de reagentes para a reforma, juntamente com cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) utilizados durante o aquecimento e resfriamento, bem como na ativação do leito catalítico; o reator contendo o leito catalítico onde ocorre a reação; e um separador de fases ligado a um cromatógrafo de gases para a análise da composição da corrente gasosa de saída. Na proveta ficará armazenada a solução de metanol/água, para reforma a vapor de metanol, e somente água, na reforma a vapor de éter metílico. A solução é conduzida ao pré-aquecedor por meio de uma bomba peristáltica. Na entrada do pré-aquecedor a corrente de líquidos (metanol/água e água deionizada) é misturada a uma corrente de gases (nitrogênio, hidrogênio, éter metílico) provenientes de cilindros de gases.

Os reagentes são previamente aquecidos até a uma temperatura de 200 °C no pré-aquecedor e nessa condição os reagentes seguirão para o reator de leito fixo alocado no interior de um forno elétrico. Na saída do reator os produtos de reação são conduzidos a um condensador e um separador de fases a fim de remover os compostos condensáveis. Da saída do separador de fases saem uma corrente gasosa e uma corrente líquida, cujas composições serão quantificadas por cromatografia gasosa.

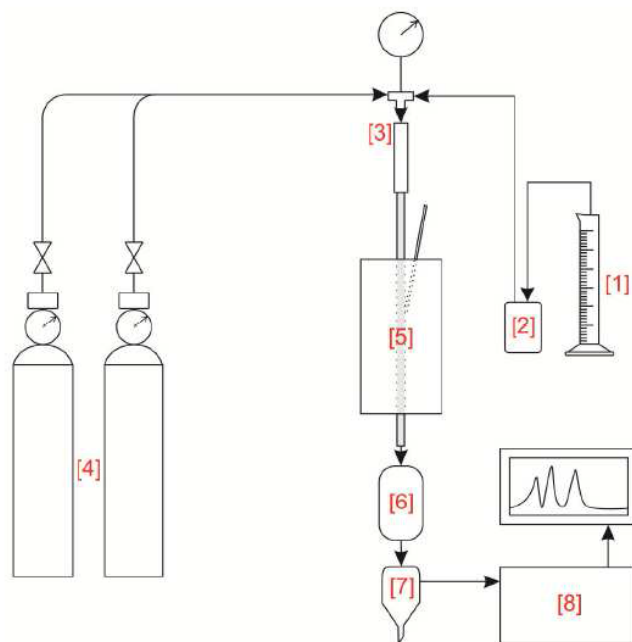


Figura 1 – Proposta do Módulo Experimental.

Notação: [1] proveta, [2] bomba peristáltica, [3] pré-aquecedor, [4] cilindros de gases, [5] forno elétrico, [6] condensador, [7] separador de fases, [8] cromatógrafo.

Este reator deve ser adaptado para permitir a alimentação de dimetil éter que será alimentado independentemente da água. Após carregar o reator com catalisador e ativá-lo com hidrogênio será efetuado um ensaio de longa duração com metanol ou dimetil éter a fim de avaliar-se o comportamento dos catalisadores no período de desativação inicial, procurando-se avaliar a atividade inicial em termos de conversão e a atividade final, quando o catalisador passar a apresentar uma conversão estável.

Logo a seguir do período de desativação inicial, serão efetuados vários ensaios em diversas condições de vazão, temperatura do forno e razão molar de alimentação ([metanol/água] ou [dimetil éter/água]), medindo-se as composições dos produtos líquidos e gasosos, temperatura e vazão da corrente efluente do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir de cromatogramas obtidos ao se analisar a corrente de saída do reator a diversas temperaturas de operação foi concluído que as condições de melhor desempenho, visando conversão e seletividade de H₂ em relação a CO são de uma temperatura e leito de 300°C e razão molar de CH₃OH e água de 1:3. A quantidade de catalisador no leito foi de aproximadamente 500mg (massa aferida antes da redução) com granulometria de 0,6mm a 0,85mm em todos os ensaios.

Nota-se no gráfico a seguir que há uma variação na conversão do metanol ao longo do tempo de operação do reator, sendo que a variação é mais brusca nas primeiras horas de reação e torna-se desprezível – o que indica uma operação estável – após a marca das 25h.

Figura 2- Gráfico de conversão de metanol x tempo para catalisador HiFuel R120

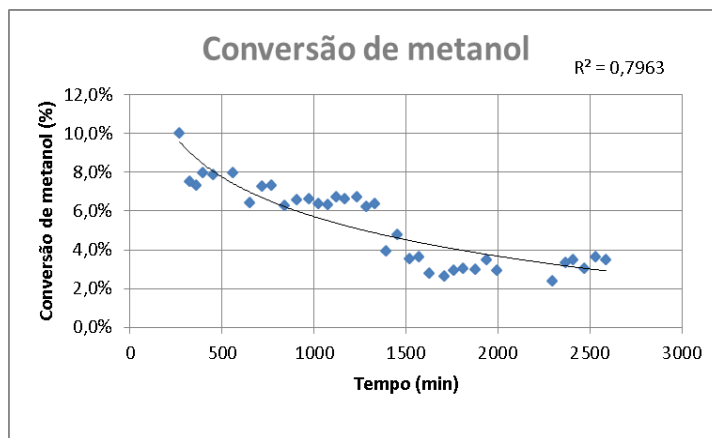
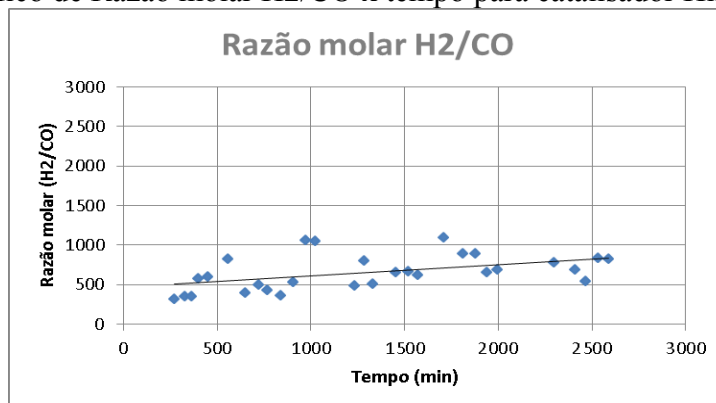


Figura 3- Gráfico de Razão molar H₂/CO x tempo para catalisador HiFuel R120



A figura 3 mostra que a seletividade de H₂ em relação a CO permanece alta durante todo o período da reação, sendo que seu valor gira em torno de 750, o que mostra que há uma boa taxa de reação de water-gas-shift. O gráfico mostra que o catalisador aqui utilizado poderia ser empregado em um reator e usado como fonte de hidrogênio com baixa quantidade de contaminantes, no caso especificamente o monóxido de carbono.

O catalisador HiFuel R120 não apresentou atividade catalítica significativa ao ser empregado na reforma a vapor do éter dimetílico em nenhuma das tentativas efetuadas nas condições aqui apresentadas.

Devido ao fato anteriormente citado, uma nova meta foi traçada durante a realização da pesquisa: a comparação entre o comportamento do catalisador neste trabalho estudado e um preparado pela rota sol-gel em laboratório. O catalisador sol-gel foi carregado no leito catalítico e foi utilizado nas mesmas condições previamente descritas para o catalisador comercial.

A partir da figura 4 nota-se que a conversão de metanol sobre o leito catalítico de catalisador sol-gel é maior do que aquela para o HiFuel R120, dadas as mesmas condições.

Figura 4- Gráfico de conversão de metanol x tempo para catalisador sol-gel

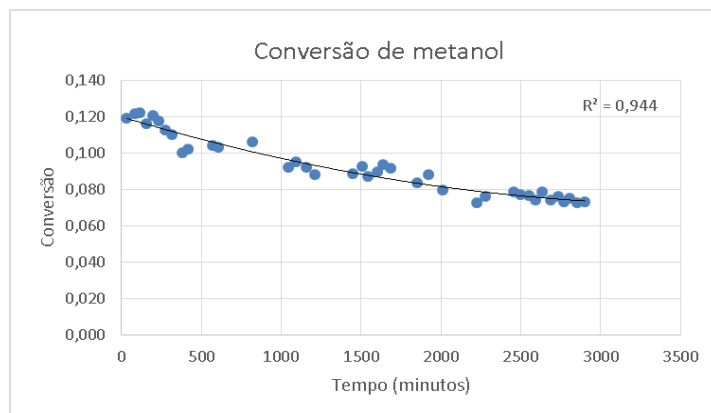
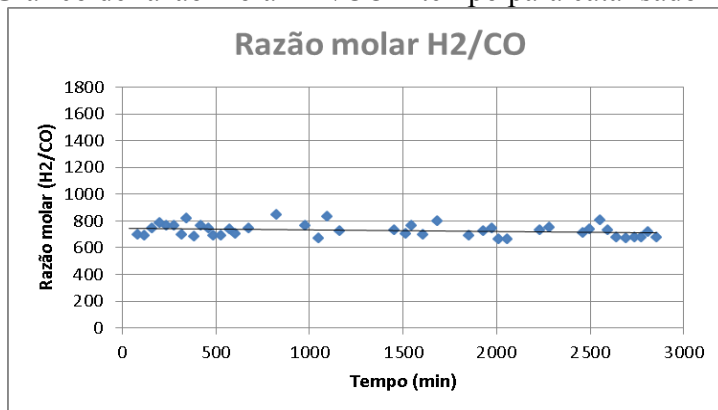
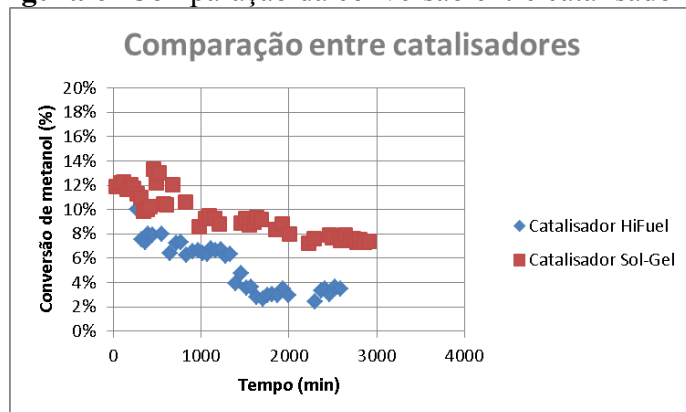


Figura 5- Gráfico de razão molar H₂/CO x tempo para catalisador sol-gel



O ensaio também sugere que o catalisador preparado em laboratório apresenta uma estabilidade superior àquela do catalisador comercial nas condições aplicadas. Também foi possível perceber que a seletividade de H₂ sobre CO foi mais alta e mais estável do que no ensaio anteriormente citado (Figura 5), mostrando que o catalisador sol-gel gera uma corrente mais limpa de hidrogênio (em relação a monóxido de carbono) nas condições estudadas.

Figura 6- Comparação da conversão entre catalisadores



A figura 6 mostra que o catalisador sol-gel apresentou um desempenho superior em termos de conversão e estabilidade durante o período de operação e condições aplicadas em relação ao catalisador comercial HiFuel R120.

4. CONCLUSÕES

O catalisador HiFuel R120 apresenta boa atividade catalítica na reforma a vapor de metanol às condições de operação citadas no trabalho: temperatura de leito de 300°C, pressão ambiente de 0,95atm e razão molar de reagentes metanol:água de 1:3. O catalisador sol-gel apresentou propriedades melhores em relação ao comercial, apresentando maior razão molar de hidrogênio gasoso em relação a monóxido de carbono, assim como apresentou uma maior conversão de produtos em reagentes desde o começo da reação. Sendo assim, é interessante o uso do catalisador apresentado nesse trabalho para reforma a vapor de metanol produzindo correntes de baixos níveis de contaminantes (monóxido de carbono), indicando que seu uso em reatores para a produção de hidrogênio e até para a alimentação de uma célula de combustível do tipo *proton exchange membrane* (PEM), sendo necessário pouco tratamento da corrente-produto para uso direto na célula. Além disso, o catalisador preparado em laboratório também teve uma estabilidade maior, apresentando um menor decaimento na atividade catalítica durante as 48h de reação, algo que demonstra que um reator de escala industrial contendo tal catalisador necessitaria de um tempo menor para atingir regime permanente de operação e consequentemente operaria de maneira mais eficiente desde o começo da reação.

Uma pesquisa mais aprofundada sobre o desempenho do catalisador sol-gel frente a reação de reforma a vapor do dimetil éter apresentou-se como uma continuação interessante para este trabalho, visando a possibilidade no uso de tal catalisador num reator de multiprocessamento de álcool e/ou éter metílicos.

6. REFERÊNCIAS

- [1] ARMOR, J. N., 1999, "The multiple roles for catalysis in the production of H₂", *Applied Catalysis A: General*, v.176, p.159-176.
- [2] FAUNGNAWAKIJ, K., EGUCHI, K., 2011, "Dimethyl Ether – Reforming Catalysts for Hydrogen Production", *Catal Surv Asia*, v.15, p.12-24.
- [3] LENZI, G. G., 2008, "Avaliação dos catalisadores de níquel sol-gel e industrial e modelagem do reator para a reação de reforma a vapor de metano", Tese Doutorado, UEM, Paraná, Brasil.
- [4] MENECHINI NETO, R., "Contribuição ao projeto de um reator de reforma a vapor de metanol de uma célula a combustível autônoma". Dissertação de Mestrado, UEM, Paraná, Brasil.
- [5] TAKEISHI, K., SUZUKI, H., 2004, "Steam Reforming of Dimethyl Ether", *Applied Catalysis A: General*, v.260, p.111-117.
- [6] BADMAEV, S., SNYTIKOV, P. 2008, "Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.3026-3030.