



ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM REATOR INTEGRAL DE REFORMA A VAPOR DE METANOL

Lucas Iwankiw Lessa¹; Raphael Menechini Neto²; Luiz Mário Matos Jorge³

RESUMO: Por muito tempo tem-se discutido formas de poluir menos o ambiente e ter uma vida mais sustentável e harmoniosa com o meio ambiente, no entanto o desenvolvimento da matriz energética caminhou para um maior desenvolvimento de produtos derivados de combustíveis fósseis. A fim de produzir um mecanismo auto suficiente e limpo de geração de energia estudos tem se aprimorado e nesse estudo em questão a proposta não é diferente. Através de análises em um reator integral de reforma a vapor de metanol, objetivou-se a busca da produção de uma corrente rica em hidrogênio para suprir uma célula a combustível do tipo PEM sem a necessidade de uma posterior purificação do efluente de hidrogênio por meio de variações nas condições de operação (temperatura, vazão da solução água-metanol e razão molar água-metanol).

PALAVRAS-CHAVE: Fonte energética renovável, catálise, reator.

1. INTRODUÇÃO

A procura por fontes renováveis de energia tem sido altamente debatido pelo fato de que a matriz energética na qual o mundo tem se baseado (combustíveis fósseis) é extremamente danosa a todo o meio ambiente, desde sua extração até a sua utilização. Com o objetivo de uma produção de energia mais limpa e sustentável, tem-se consolidado um cenário de pesquisa e desenvolvimento para alternativas viáveis no mundo.

A combustão em motores apresenta um baixo rendimento, ou seja, somente 20% da energia química é convertida em trabalho. Uma alternativa promissora é a do uso de células a combustível veiculares, as quais apresentam uma alta conversão de energia química a elétrica. Dessa forma uma maneira viável e altamente debatida é a procura por fontes renováveis de energia para que esse modelo, que pode ter se tornado obsoleto em nossos dias, possa ser “reciclado” e a geração de energia possa passar ser feita de forma mais sustentável. Neste contexto de sustentabilidade sabe-se que é possível produzir energia dos mais diversos métodos (energia eólica, solar, hidrelétrica, nuclear, biomassa, entre outras) e a produção de energia a partir do hidrogênio é uma dessas. O hidrogênio pode ser convertido em células a combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane) a energia tendo como único resíduo a água. Apesar de o hidrogênio produzir energia de forma limpa ele é extremamente reativo, explosivo e seu armazenamento é feito em cilindros a alta pressão, portanto é um fluido complicado de ser transportado. Uma

¹ Acadêmico de Engenharia Química, UEM, Maringá, Paraná, Bolsista PIBIC/CNPq, lucasiwkiwlessa@hotmail.com

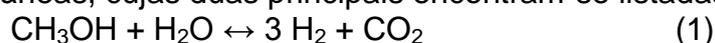
² Doutorando em Engenharia Química, UEM, Maringá Paraná, menechini@yahoo.com.br

³ Docente de Engenharia Química, UEM, Maringá, Paraná, Immj@deq.uem.br

alternativa como possível precursor do hidrogênio, para a facilitação do transporte e do armazenamento, seria o metanol. As grandes vantagens do metanol são: é líquido a temperatura ambiente, tem uma alta razão molar hidrogênio-carbono e que durante sua reação de reforma produz baixos teores de coque. Outro fator preponderante para este estudo com metanol é que ele pode ser produzido através da gaseificação da biomassa e mais especificamente a partir da gaseificação do bagaço da cana de açúcar (Renó et al, 2011).

A célula a combustível do tipo PEM, utilizada como referencia, necessita de uma corrente rica em hidrogênio e com teores baixos de CO (inferiores a 50 PPM) que é um contaminante do ânodo da célula a combustível (Menechini Neto, 2011). Uma das formas de produzir essa corrente sem uma necessidade de um prévio tratamento da corrente para a entrada na célula a combustível é a manipulação das condições de operação da reforma a vapor de metanol, onde é possível reduzir significativamente a produção de CO até os valores especificados da célula combustível, que é o objetivo desse estudo.

A reforma a vapor de metanol pode acontecer por meio de várias reações simultâneas, cujas duas principais encontram-se listadas abaixo (Purnama et al, 2004):



A reforma a vapor de metanol propriamente dita acontece segundo a Equação 1 e a produção do contaminante da célula a combustível (CO) ocorre a partir da reação de deslocamento de vapor na Equação 2. Como já mencionado o objetivo do estudo é variar as condições de operação (temperatura, vazão e razão molar metanol/água) visando à minimização do teor de CO na corrente efluente do reator com a máxima conversão possível. Agrell et al (2002) afirma que a supressão do CO pode ser alcançada elevando-se o teor de água na alimentação, deslocando o equilíbrio para a formação dióxido de carbono e não de monóxido.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 1 tem-se o esquema do módulo de reforma que foi utilizado durante o processo de investigação do processo da reforma a vapor. Conforme mostrado na Figura 1 podemos ver que nosso sistema inicia-se na proveta com a solução de metanol e água [1]. A solução é bombeada a em um pré-aquecedor a temperatura de 200 °C [3] através da bomba peristáltica [2]. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio 99,99% de pureza [4]. Após a solução ser vaporizada e o gás aquecido no pré-aquecedor, os gases se dirigem para o reator instalado no interior de um forno elétrico [5]. A corrente gasosa efluente do reator passa pelo condensador [6], a corrente entra em um separador de fases onde os condensáveis como água e metanol são purgados [7] e os não condensáveis enviados para análise em um cromatógrafo a gás [8].

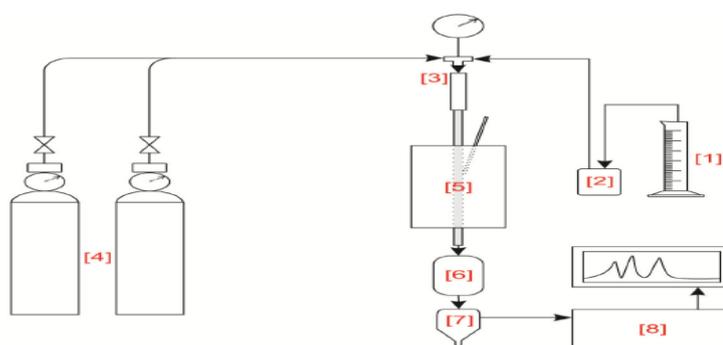


Figura 1- Módulo de Reforma.

O reator integral é constituído por um tubo de 1,2cm de diâmetro interno e cerca de 90 cm de comprimento, com 26,5 g *pellets* do catalisador HIFUEL R120 produzido pela Alfa Aesar com aproximadamente 3 mm de diâmetro, distribuídos pela área marrom conforme a Figura 2 e o restante do volume da mesma preenchida com esferas inertes de alumina. O catalisador industrial usado o HIFUEL R120 possui a seguinte composição: CuO(50,2%), ZnO (30,8%), Al₂O₃(18,7%), Na₂O (0,1%) e Fe₂O₃ (0,03%). No centro do reator foi instalado uma sonda termopar do tipo K na Figura 2 com as numerações de 1 a 11, representam os pontos onde estão posicionados os pontos de medições de temperaturas a fim de averiguar o perfil de temperatura no interior leito catalítico.

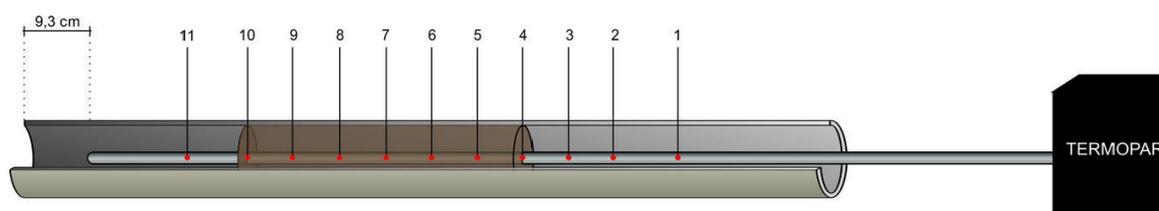


Figura 2- Reator integral de reforma.

Após análises preliminares observou-se a necessidade de pequenos ajustes nas condições de operação do reator a serem estudadas. As temperaturas de forno analisadas foram de 200, 250 e 300 °C. A razão molar (Metanol/Água) utilizada foi de 1:0,8, 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2,5 e 1:3. O tempo de residência foi variado através da variação da entrada da solução, controlada pela bomba peristáltica, sendo assim as vazões foram de 2,0 e 2,6 g/min de solução metanol-água. É válido lembrar que essas vazões foram as propostas inicialmente.

O preparo das soluções foi feito de forma mássica e não de forma volumétrica para uma maior precisão, sendo que as mesmas eram preparadas perto das datas de utilização para que não houvesse perda de metanol na solução por possível evaporação. Após o preparo de cada solução estoque uma alíquota foi retirada para posterior análise cromatográfica, a fim de realizar a aferição da razão molar da solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 podem-se observar os perfis de conversão [Metanol reagido/Metanol alimentado] e seletividade [H₂]/ [CO] em função da razão molar [metanol/água] e da temperatura reacional para duas vazões de alimentação, obtidos para duas vazões de solução de metanol e água. Pelo fato de a reação reforma (Equação 1) ser endotérmica, o comportamento das conversões esperado é de um crescimento com o aumento da temperatura do leito e que a seletividade tenha um decréscimo pelo fato de a reação de deslocamento ser exotérmica (Equação 2). A razão molar também faz o equilíbrio ser deslocado nas duas reações, sendo que o aumento da quantidade de água implica em um aumento da conversão e da seletividade. A ultima das condições de operação variadas foi a vazão da solução de água-metanol, e fica evidente que quanto menor a vazão maior o tempo de contato com o leito e portanto mais tempo a solução teria para reagir e produzir hidrogênio o que não acontece com o perfil de seletividade, pois o maior tempo de contato com o leito facilita a formação do CO e diminui a seletividade do sistema.

Através dessa prévia análise pode-se verificar os melhores resultados para a conversão que para a vazão de 2,0 g/min na Figura 3(a) ocorreu na temperatura de 300 °C e razão molar 1:1,5 que foi de aproximadamente 20% (o comportamento anômalo do

gráfico da Figura 3(a) se explica por efeito de erros experimentais, os que não puderam ser corrigidos pois o reator foi danificado). Já para a vazão de 2,6 g/min na Figura 3(b) ocorreu na temperatura de 300 °C e razão molar 1:3 de aproximadamente 18%.

Já na Figura 3 (c) e (d) pode-se observar que a seletividade apresenta um decréscimo com o aumento da temperatura, um crescimento com o aumento da razão molar e um crescimento com o aumento da vazão da solução. A melhor seletividade ocorreu para a vazão de 2,6 g/min, na razão molar 1:2,5 com temperatura de 250 °C.

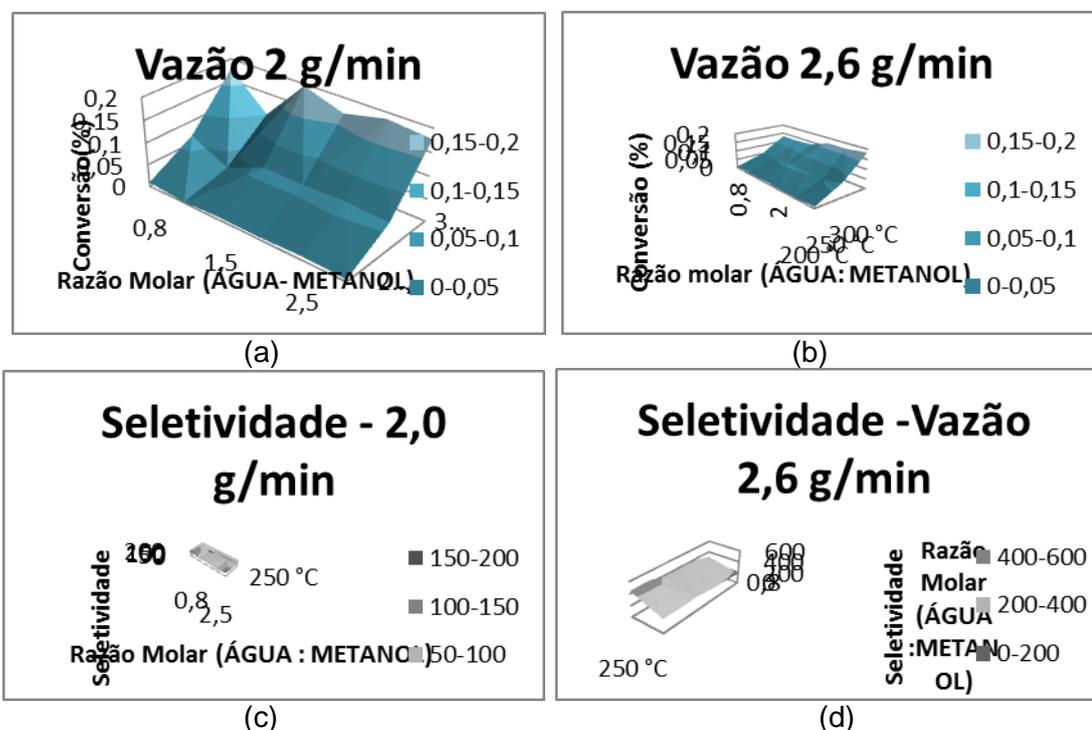


Figura 3 - Conversão do metanol em função da razão molar e da temperatura para a vazão de (a) 2,0 g/min e (b) 2,6 g/min. Seletividade do hidrogênio em relação ao monóxido de carbono em função da razão molar e da temperatura para a vazão de (c) 2,0 g/min e (d) 2,6 g/min.

4. CONCLUSÃO

Para o catalisador HIFUEL 120, a conversão de metanol aumentou com a elevação da temperatura e o tempo de contato, independentemente da razão molar utilizada. A Máxima conversão obtida foi de 20% com vazão de alimentação de 2,0 g/min, temperatura de 300 °C e razão molar 1:1,5.

A seletividade de H₂ em relação ao CO aumentou em função da elevação da razão molar e diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de contato, para o catalisador estudado. O maior valor de seletividade foi obtido para a temperatura de 250 °C, vazão de 2,6 g/min, na razão molar 1:3.

5. REFERÊNCIAS

AGRELL, J; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. *Journal of Power Sources*, 2002.

MENECHINI NETO, R. M. Contribuição ao projeto de um reator de reforma a vapor de metanol de uma célula a combustível autônoma. Dissertação (Mestrado). UEM, 2011.

PURNAMA, H.; RESSLER, T.; JENTOFT, R.E.; SOERIJANTO, H.; SCHLÖGL, R.; SCHOMÄCKER, R. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 2004.

RENÓ, M. L. G.; LORA, E. E. S.; PALACIO, J. C. E.; VENTURINI, O. J.; BUCHGEISTER, J.; ALMAZAN, O. A LCA (life cycle assesment) of methanol production from sugarcane bagasse. **Energy**, 2011.

Anais Eletrônico

VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar
UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar
Editora CESUMAR
Maringá – Paraná – Brasil