

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de hidrogênio, gás de síntese pelo processo de reforma seca do metano desenvolvido em reator de leito fixo com membrana

AUTORES:

Diego Cavalcanti Perrelli¹, Mohand Benachour²,

¹ Graduando em Engenharia Química da UFPE, bolsista PRH 28-ANP/MCT, diegoperrelli@hotmail.com

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFPE. mbena@ufpe.br

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Produção de hidrogênio, gás de síntese pelo processo de reforma seca do metano desenvolvido em reator de leito fixo com membrana

Abstract

The development of the reform process of methane with carbon dioxide addressed in this study, use the action of the catalyst at 3.31% nickel by weight supported on gamma-alumina, prepared in the fixed bed reactor with inorganic membrane of Pd-Ag, for selective permeation of hydrogen. Operations in the reactor, the line's development process, with 2 g of catalyst, using a mixture of reagents in CH₄/CO₂/Ar reasons molars (40.50% / 14.00% / 45.50%), with a fixed total flow of 110 mL / min, according to the temperatures of 773.15 K, 823.15 K and 873.15 K, pressure of 1.0 bar.

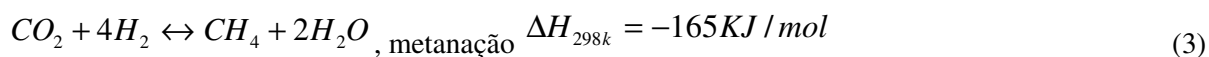
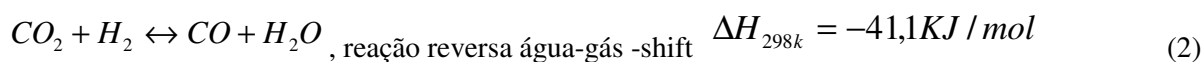
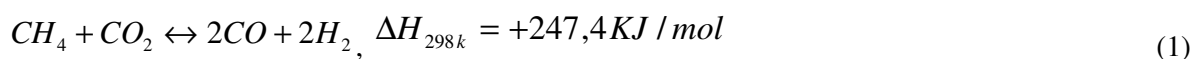
At the temperature of 873.15 K and 1 bar pressure, operating conditions, higher conversions of methane and hydrogen yields, the permeation system converted 34% methane and produced 47% hydrogen, with increases in conversion 70% methane and hydrogen yield of 104% compared to operations without permeation.

Keywords: membrane reactor, reform dry.

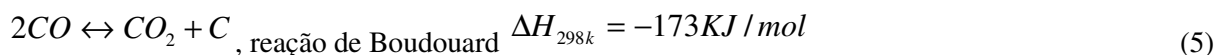
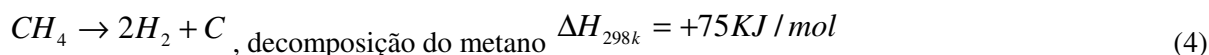
Introdução

O interesse pelo processo de reforma seca do metano tem aumentado durante os últimos anos em razão das preocupações ambientais e energéticas (TOPALIDIS et al., 2007). ARMORO (1999) levantou previsões de que o hidrogênio iria se tornar uma das maiores fontes de energia do mundo. De fato, o hidrogênio se revela a cada vez mais importante como fonte de produção de derivados do gás de síntese, e constitui um combustível alternativo limpo.

A produção do gás de síntese pelo processo de reforma seca do metano apresenta-se como uma reação endotérmica que gera uma mistura gasosa com uma baixa relação molar H₂/CO. Esta reação se tornou mais atraente nos últimos anos, considerando a crescente disponibilidade de CO₂. As principais reações envolvidas no processo de reforma do metano com dióxido de carbono são as seguintes :



incluindo outras duas reações que podem ocorrer, produzindo depósitos de carbono,



Limitações termodinâmicas inerentes as principais etapas reacionais do processo, associadas às atividades do sistema catalítico, limitam a conversão dos reagentes e produção dos compostos hidrogênio e monóxido de carbono.

Visando a possibilidade de maximização da atividade do catalisador Ni/Al₂O₃ previamente sintetizado no laboratório e caracterizado, o presente trabalho de pesquisa teve como objetivo a

avaliação do deslocamento de equilíbrios de etapas que envolvem a participação do hidrogênio na reforma seca do metano, recorrendo à utilização de um reator de leito fixo com membrana seletiva associada à permeação do hidrogênio, com quantificação das conversões do metano e rendimentos em hidrogênio alcançados operando em leito fixo e leito fixo com membrana.

Metodologia

Preparação e Caracterização do Catalisador Ni/ γ - Al_2O_3

O catalisador foi inicialmente impregnado no suporte catalítico, pelo método de impregnação via úmida, por uma solução de nitrato de níquel hexahidratado, com o intuito de formular um catalisador de níquel (5% em massa) suportado em gama-alumina, para tanto, utilizou-se uma massa do referido sal, devidamente calculada de modo a se preparar 40,00 g do catalisador, levando em consideração uma margem de erro de cerca 12%. Depois, de impregnado, o catalisador foi secado overnight, á 393,15K, numa estufa. Em seguida, iniciou-se a etapa de calcinação, no qual foi realizada num forno Lindberg Blue-M, a uma temperatura fixa de 873,15K, por 5 horas, sob um fluxo fixo argônio de 50mL/min. E reduzido *in-situ*, a uma temperatura fixa de 973,15K, por 3 horas, sob um fluxo de hidrogênio de 50 mL/min. O catalisador Ni/ γ - Al_2O_3 , foi caracterizado por difração de raio-X, num difratometro (Cu K α radiation, Siemens D5000), após a redução e os teste reacionais, foi também, determinada a área superficial especifica pelo método de BET, após a redução *in-situ*, e analisado por absorção atômica, com a finalidade de se identificar o valor exato do teor total de níquel metálico impregnado no suporte.

Teste de Permeação

Para o teste de permeabilidade da membrana de Pd-Ag, foi usada uma mistura de H₂/Ar, com fluxo total fixo de 50mL/min, todos os gases com pureza > 99,995 %, variando-se as frações das mesmas, como também, sua temperatura (723,15K, 773,15K e 823,15K), para se obter um comportamento do tipo de Knudsen, cujo coeficiente de difusão tem dependência da temperatura segundo uma lei do tipo Arrhenius.

A taxa de hidrogênio permeado pela membrana Pd-Ag, é descrita pela equação de Sievert's,

$$J = J_0 e^{\frac{-E_D}{RT}} (\sqrt{P^r_{H_2}} - \sqrt{P^p_{H_2}}) \quad (6)$$

na qual, J_0 e E_D são, respectivamente, fator pré-exponencial e a energia de ativação de difusão na permeação. $P_{H_2}^r$ e $P_{H_2}^p$ representam as variáveis das pressões parciais do hidrogênio na zona de reação e zona de permeação.

Teste de Reação

O sistema consiste de um reator de membrana, sendo o esquema apresentado pela Figura 1, fornecido pela REB Research & Consulting, de diâmetro externo de 10,66 mm e altura de 457,20 mm, acoplado com uma membrana Pd-Ag, de alta permeabilidade de hidrogênio, comprimento 190,50 mm e diâmetro interno de 3,18 mm. Controladores de fluxo mássicos da Alborg DFC, com faixa de vazão de 0-50mL/min. Cromatógrafo à gás (Trace GC ultra), equipado com uma coluna empacotada Porapak Q, com detector de condutividade térmica, tendo o argônio como gás de arraste cromatográfico, foi utilizado para análises dos reagentes e produtos dos processos reacionais estudados.

O reator foi carregado com 2g de catalisador, utilizado nas temperaturas (773,15K- 823,15K- 873,15K), monitorados por 3 Termopares, inseridos em três pontos diferentes no forno do reator. O

sistema é alimentado por uma mistura de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ de razão molar de 40,50%/14,00%/45,50% e uma vazão volumétrica de 110 mL/min.

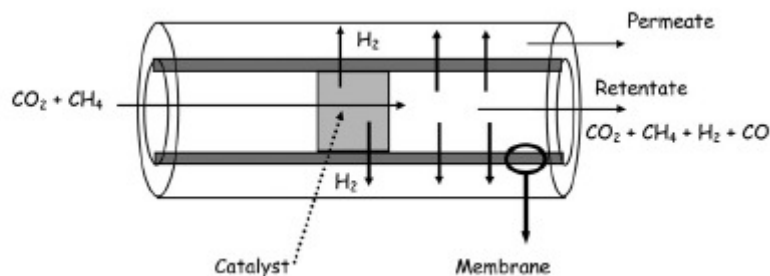


Figura 1: Representação esquemática do reator de membrana catalítico.

O reator operando a pressão atmosférica foi conectado a uma bomba turbomolecular de alto vácuo (0,2Pa), com a finalidade de gerar um gradiente de pressão entre a zona de permeação do hidrogênio e a zona de reação.

Para validar o efeito da permeação, em cada corrida, nos testes reacionais, foi utilizado primeiro sem permeação do hidrogênio, até atingir estado estacionário, e depois, com permeação do hidrogênio.

Resultados e Discussão

Caracterização do Catalisador

Difração de Raio-X

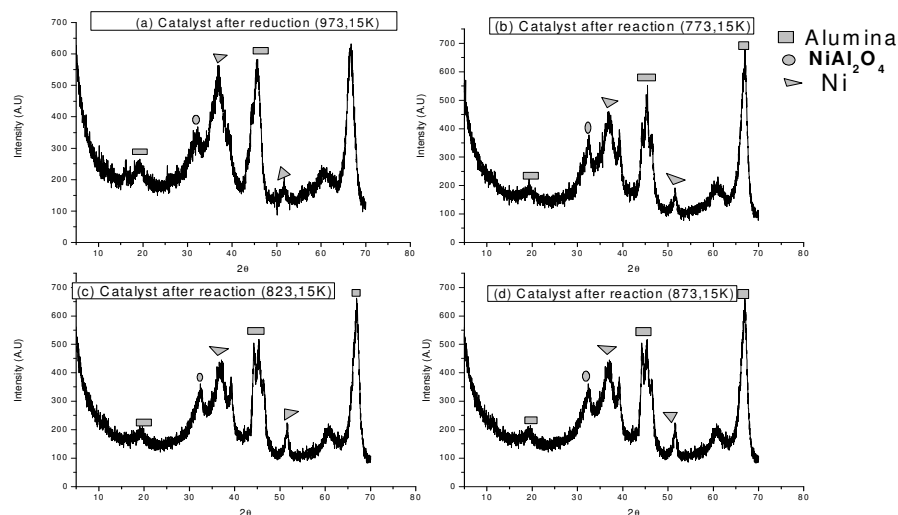


Figura 2: Difratomogramas de Raio-X do catalisador de Ni (3,31% em massa)/gama-alumina. (a) Catalisador após a redução *in-situ* em reator de membrana. (b) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana a 773,15K. (c) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana a 823,15K e (d) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana a 873,15K.

A Figura 2, mostra os Difratomogramas de Raio-X, do Catalisador de Ni (3,31% em massa)/ γ - Al_2O_3 , após a redução *in-situ*, e os testes reacionais, nas três temperaturas aplicadas. Nos quais, destacam a ocorrência da formação de espinélio de aluminato de níquel $2\theta = 32$, nas três etapas. Picos em $2\theta = 19, 45, 66$, indicam a ocorrência de alumina. Em $2\theta = 37, 51, 60$ destacam-se as fases cristalinas do catalisador de níquel. Durante as etapas reacionais, o fenômeno da formação do $NiAl_2O_4$ está associado à própria estrutura da gama alumina que usualmente é descrita como um espinélio defeituoso, com estrutura cúbica representada pelo $MgAl_2O_4$, com átomos de alumínio ocupando posições octaédricas e Mg ocupando posições tetraédricas intersticiais aos átomos de oxigênio de um cubo cristalino de face centrada, contendo 32 átomos de oxigênio, 16 átomos de alumínio (octaédricas) e 8 átomos de Mg (tetraédricas). A substituição direta dos sítios de Mg por átomos adicionais de alumínio resulta numa estequiometria catiônica do tipo Al_3O_4 , de modo que é possível que ocorra uma remoção de dois terços dos 24 átomos de alumínio disponíveis na célula unitária, no presente processo reacional. Esse fenômeno ocorre com a substituição dos átomos de alumínio por átomos de níquel, resultando na formação do espinélio de aluminato de níquel.

Análise por Absorção Atômica

A análise da absorção atômica do catalisador preparado e reduzido de Ni (3,31%)/ γ - Al_2O_3 , para a sua utilização nas reações de reforma seca do metano, em reator de membrana, resultou em teor do metal de 3,31% em massa.

Determinação da área superficial específica (BET)

A área superficial foi medida pelo método BET, para a alumina e para o catalisador após a redução. Os resultados das análises indicaram uma diminuição de 64% da área superficial da alumina ($S_p=226,1 \text{ m}^2/\text{g}$) para a área do catalisador reduzido ($S_p=144,85 \text{ m}^2/\text{g}$). A introdução de cerca de 3,31 % em massa de níquel, com volumes de poros de $0,0589 \text{ cm}^3/\text{g}$ e recobrimento de parte da superfície, deve justificar tal decréscimo de área superficial.

Testes de permeação

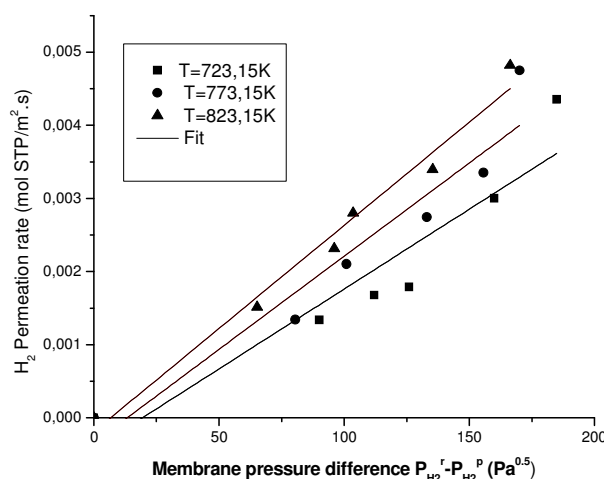


Figura 3: Fluxo de permeação em função da diferença de pressão no meio de permeação. Aplicação da Equação de Sievert's. Pressões na zona de reação $P_{H_2} = 101.000 \text{ Pa}$ e $P_{H_2}^p = 0,2 \text{ Pa}$ na zona de permeação.

A análise da Figura 3 permite constatar que, com o aumento da temperatura eleva-se o fluxo de permeação do hidrogênio pela membrana, na qual também, este se eleva linearmente com o aumento da diferença de pressão através da membrana, resultado do aumento da fração do hidrogênio na mistura H_2/Ar , de acordo com mecanismo de Knudsen. Este resultado do aumento do fluxo de hidrogênio é devido a duas contribuições: A permeação através dos poros da membrana, o qual segue o mecanismo de Knudsen (este diminui com o aumento da temperatura), e a permeação através da matrix Pd-Ag, o qual depende da temperatura, seguindo a expressão de Arrhenius. O efeito total é o aumento do fluxo de permeação do H_2 , com o aumento da temperatura.

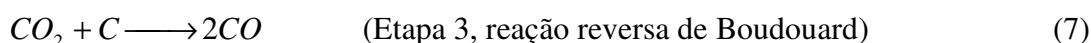
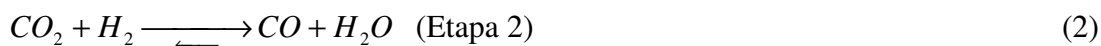
Com ajuda do software MATLAB foi possível estimar as seguintes ordens de grandeza para os parâmetros, pela equação de Sievert's:

$$J_0 = 1,2544 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}; E_D = 25,05 \text{ kJ/mol.}$$

Teste de reação

O processo de reforma seca do metano foi realizado em duas etapas de modo a se atingir estados estacionários da composição da mistura efluente do reator: A primeira sem permeação do hidrogênio e a segunda com permeação do hidrogênio.

Segundo, constatações experimentais (PACIFICO, 2004; SILVA, 2009), o processo de reforma seca do metano segue três etapas independentes:



Foram realizados testes de reação, em três diferentes temperaturas, evidenciando elevações da conversão do metano, na etapa com permeação. A Figura 4 evidencia nitidamente que quando iniciada a remoção do hidrogênio por permeação, as conversões do metano se elevaram de forma significativa.

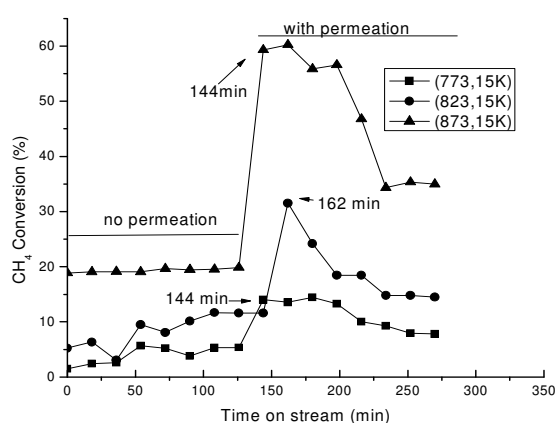


Figura 4: Evoluções das conversões do metano, em reator de membrana. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1 \text{ bar}$, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ kg.s/m}^3$, às temperaturas 773,15 K, 823,15 K e 873,15 K.

Nas seqüências, após os inícios das etapas de permeação, as conversões do metano decresceram, atingindo patamares estacionários de concentração em níveis inferiores, mas ainda

superiores àqueles obtidos nas etapas de operação sem permeação. É possível os citados decréscimos tenham ocorrido devido à desativação do catalisador, o que poderia ser atribuída à excessiva decomposição do metano (etapa 1), gerando maior deposição de carbono na superfície do material. Adicionalmente, deve-se considerar que em processos de reforma que operam na ausência de vapor de água pode ocorrer dificuldade de regeneração do catalisador durante a operação.

As evoluções quantificadas da conversão do metano nas três temperaturas aplicadas possibilitam constatar que: na etapa sem permeação à 773,15 K, atingiu-se uma conversão do metano de cerca de 3,3%; na etapa seguinte, com permeação, a referida conversão elevou-se para 14%, e decaiu para 7,7 % no estado estacionário; na temperatura de 823,15 K, atingiu-se 11% de conversão do metano sem permeação, elevando-se para 32%, com permeação, mantendo-se em um patamar de 14,30% no estado estacionário; na temperatura de 873,15 K, em regime praticamente estacionário, atingiu-se a quase 20% de conversão do metano, sem permeação; na seqüência a conversão elevou-se para quase 60%, com permeação, mantendo-se em aproximadamente 34%, em estado estacionário.

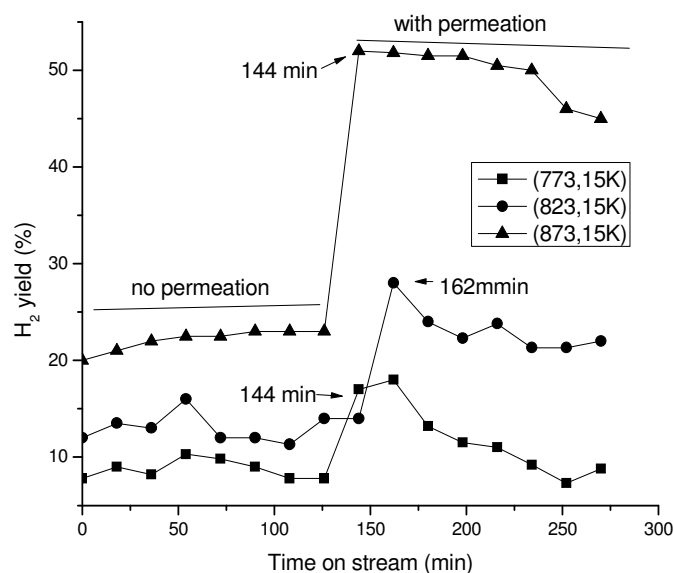


Figura 5: Evoluções dos rendimentos do hidrogênio, em reator de membrana. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1$ bar, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8$ kg.s/m³, às temperaturas 773,15 K, 823,15 K e 873,15 K.

O hidrogênio é produzido pela reação de decomposição do metano (Etapa 1) e consumido pela reação reversa água-gás shift (Etapa 2), sendo os seus rendimentos apresentados na Figura 5. Nela evidencia-se um perfil semelhante ao da conversão do metano. Na temperatura de 773,15 K, operando-se sem permeação, o rendimento de hidrogênio estaciona-se em quase 8%, elevando-se para 18% e estabilizando-se em 9%, com permeação. Na temperatura de 823,15 K, sem permeação, o rendimento em hidrogênio estaciona-se em 14 %, elevando-se para 28% com permeação e estacionando-se em 21%. E na temperatura de 873,15 K, sem permeação, o rendimento em hidrogênio estaciona-se em 23%, elevando-se para 52% com permeação e atingindo-se o valor de 47% no final do tempo reacional.

Conclusões

O presente trabalho foi focado sobre o desenvolvimento do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, em reator de leito fixo com membrana associada, na presença do catalisador níquel suportado em gama-alumina, gerando resultados relativos aos comportamentos cinéticos e operacionais das reações envolvidas, os quais foram constatados experimentalmente e submetidos a predições segundo modelagem e simulação do referido processo. Recorrente à metodologia da engenharia dos processos catalíticos, sintetizou-se um catalisador de níquel com 3,31 % em massa, suportado sobre gama-alumina, o qual foi caracterizado, evidenciando-se a presença da fase níquel e de outros componentes (NiAl_2O_4) em reduzidos teores. O processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono foi operado em reator de leito fixo de membrana com permeação de hidrogênio, obtendo-se uma importante conversão do metano com um rendimento em hidrogênio elevado. Na temperatura de 873,15 K e 1 bar de pressão, condições operacionais de maiores conversões de metano e rendimentos em hidrogênio, no sistema com permeação converteu-se 34% de metano e produziu-se 47% de hidrogênio, com aumentos de conversão em metano de 70 % e de rendimento em hidrogênio de 104%, em relação às operações sem permeação.

Agradecimentos

PRH-28/ANP/MCT, LPC (Laboratório de Processos Catalíticos)/UFPE

Referências Bibliográficas

ARMORO, J.N., The Multiple Roles for Catalysis in production of H_2 . Applied Catalysis A., General, v.176(2), p.159-176,1999.

PACIFICO,J.A.. Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. Aplicação á modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2004.

SILVA, F. S. A.. Avaliação do processo de reforma seca do metano em reator de membrana. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2009.

TOPALIDIS, A., PETRAKIS, D.E., LADAVOS, A.,LOUKATZIKOU, L.,POMONIS, P.J.. A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.3,31%Pt/SrTiO₃ catalysts. Catalysis Today.239-241.2007.