

ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS

Beatriz Viana Marques (PIBIC/CNPq/UEM), Rafael Belo Duarte (Coorientador), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador). E-mail: Immjorge@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Reatores Químicos

Palavras-chave: Gás de Síntese; Reatores; Catálise.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi estudar a relação entre a composição da alimentação e a composição do gás de síntese formado no processo de reforma a vapor do biogás, sendo a composição desejada para o gás de síntese utilizado na síntese de Fischer – Tropsch de 2 mols de H_2 para 1 mol CO , cujo objetivo é a produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. O catalisador usado na reforma foi sintetizado a partir da solubilização aquosa dos sais de metais utilizados e sua deposição no suporte de alumina, mediante a técnica de impregnação a úmido. A reforma a vapor foi efetuada a $800^\circ C$, utilizando-se 1,5 g de catalisador. A relação entre a razão H_2/CO na saída do reator e a razão H_2O/CH_4 de alimentação segue um comportamento linear. Dessa forma, o aumento da vazão de alimentação de água causa o aumento da razão H_2/CO , sendo essa relação crescente já esperada, visto as reações químicas que governam o processo de reforma de biogás. Por fim, a razão H_2O/CH_4 ideal de alimentação é em torno de 2 a 3, para que a razão H_2/CO fique próxima a 2.

INTRODUÇÃO

O biogás é composto por metano e dióxido de carbono e sua reforma a vapor produz o gás de síntese, que é formado por hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese serve como matéria prima para síntese de combustíveis, sendo um desses caminhos a síntese de Fischer – Tropsch, que produz hidrocarbonetos a partir do gás de síntese. O presente trabalho está inserido num contexto maior de pesquisa, que é a produção de querosene de aviação a partir da reforma a vapor de biogás,

proveniente de resíduos agroindustriais. Dessa forma, essa pesquisa procura entender a relação entre as entradas e as saídas de um processo de reforma a vapor de biogás, visto que o gás de síntese produzido será utilizado posteriormente como reagente para a síntese de Fischer – Tropsch para produção de querosene de aviação. Para que a produção de combustível líquido na faixa de querosene de aviação seja realizada, é ideal que a relação H_2/CO seja próxima a 2 (ZHAO et al., 2020), sendo essa a razão ideal buscada nesse trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do catalisador $NiMo_2C/Al_2O_3$

O catalisador foi preparado pelo método de deposição física, onde uma alíquota de sais de Ni e Mo foi dissolvida em água deionizada, de forma que o volume de solução fosse aproximadamente igual ao volume dos poros do suporte, a alumina. O material foi seco a 100°C durante 48 horas e calcinado a 400°C por 6 horas.

Operação do reator de reforma

O reator foi carregado com aproximadamente 1,5 g de catalisador, que foi ativado *in situ*, por meio de uma corrente de 20% em volume de metano em hidrogênio, seguindo a rampa de temperatura 10°C/min até 250 °C e 2°C/min entre 250°C e 730°C, mantendo-se por 30 minutos na temperatura final. Após a ativação, a temperatura foi modificada para a condição de reforma de 800°C. Atingida a temperatura, iniciou-se a alimentação da mistura reagente, contendo nitrogênio, água, metano e dióxido de carbono. Amostras gasosas foram retiradas em períodos regulares e analisadas por cromatografia gasosa em equipamento dotado de detector por condutividade térmica. A quantificação dos gases foi realizada baseando-se em gás padrão, de composição conhecida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reforma a vapor do biogás é formada por 3 reação principais:

1. Reforma a vapor
$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (\Delta H^0 = 206,3 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (R1)$$
2. Deslocamento reverso gás-água
$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad (\Delta H^0 = 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (R2)$$
3. Reforma seca



Inicialmente, foram realizados três testes reacionais iniciais de 24h, utilizando três catalisadores NiMo_2C diferentes. Foram utilizados os seguintes catalisadores: catalisador com suporte de alumina comercial da Sigma Aldrich (Sigma), um catalisador de NiMo_2C em alumina da Sasol (Sasol) e, por fim, um catalisador sol-gel (SolGel) preparado pelo próprio laboratório de pesquisa.

O resultado para cada uma desses ensaios se encontra em termos de conversão de CH_4 em função da razão de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de entrada e é apresentada na Figura 1. É possível perceber que entre os três catalisadores, o que obteve melhor performance foi o SolGel, visto que em razão de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de entrada parecidas, foi ele que obteve a maior conversão de CH_4 em relação aos outros catalisadores. No entanto, para os próximos testes, foi usado o catalisador Sigma, visto que, como dito na Introdução, esse projeto está vinculado a uma pesquisa maior, que possui vínculo com empresa do setor privado de produção de biogás. Dessa forma, como o catalisador com o suporte da Sigma seria de mais fácil obtenção pela empresa, continuou-se os próximos testes com ele.

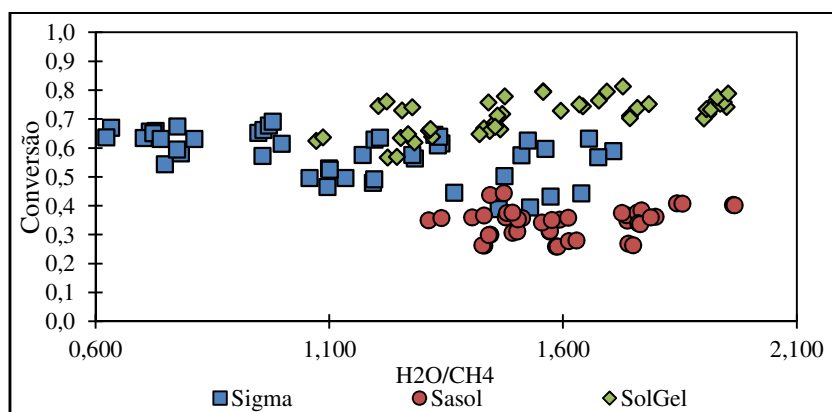


Figura 1 – Gráfico da conversão de CH_4 em função da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$.

Para o próximo experimento a razão de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de entrada foi variada. Desse modo, a razão H_2/CO muda em função da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. A relação entre essas variáveis é apresentada na Figura 2. Existe uma relação linear entre as duas razões. Sendo assim, quando maior a vazão de água em relação a vazão de metano, maior será a razão H_2/CO no produto formado. Pelas reações R1 e R2, já era esperado que a maior quantidade de água levaria a uma maior razão H_2/CO , visto que ambas são reações reversíveis e que se encontram próximas ao equilíbrio na reforma em

escala industrial. Em relação a reação R1, a maior quantidade de água, leva a formação de uma maior quantidade de um produto com razão H_2/CO de três. Já para a reação R2, o aumento de quantidade de água leva ao deslocamento do equilíbrio para um consumo de CO, havendo a formação de uma quantidade maior de H_2 , havendo assim o aumento da razão H_2/CO no produto da reforma. Sendo o objetivo principal a obtenção de um gás de síntese de razão H_2/CO próxima a dois, a razão H_2O/CH_4 de alimentação deveria ser entre dois e três.

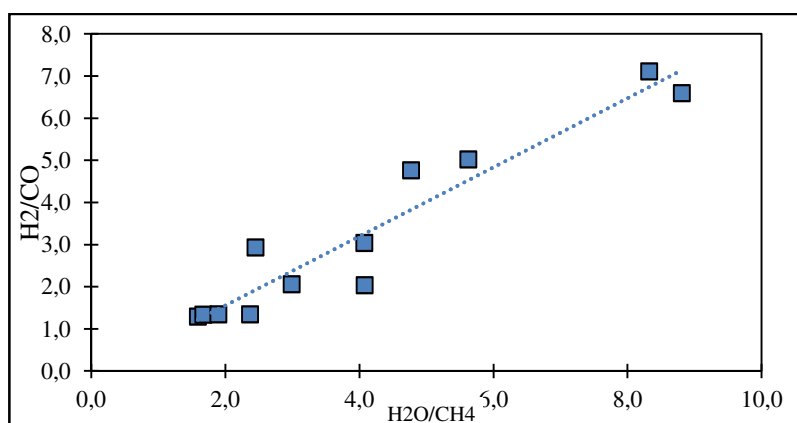


Figura 2 – Gráfico da razão H_2/CO em função da razão H_2O/CH_4 para catalisador Sigma.

CONCLUSÕES

Conclui-se que a razão H_2O/CH_4 de alimentação da reforma afeta, de maneira linear, a razão H_2/CO de gás de síntese formado. Desse modo, para formação de gás de síntese de razão H_2/CO dois, é necessário que o reator de reforma seja alimentado com a razão H_2O/CH_4 entre dois e três.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos orientadores pela ajuda durante todo o projeto. Agradeço também ao CNPq pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

ZHAO, Xianhui; JOSEPH, Babu; KUHN, John; OZCAN, Soydan. Biogas Reforming to Syngas: A Review. *iScience*, [S. l.], v. 23, n. 5, p. 101082, 2020. ISSN: 2589-0042. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101082.