EFEITO DA OPERAÇÃO PERIÓDICA NA REFORMA A VAPOR DE BIOMETANO EM $NiMo_2C/Al_2O_3$ PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE.

Felipe Ferraz Coelho Barboza (PIBIC/CNPq/UEM), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador). E-mail: lmmjorge@uem.br.

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

Engenharia Química /Reatores Químicos

Palavras-chave: Conversão de metano; operação periódica; catalisador níquel molibdênio.

RESUMO:

Neste trabalho procurou-se avaliar a aplicação da operação periódica no processo de reforma a vapor de biometano em reator de leito fixo em escala de bancada, utilizando catalisador de níquel e molibdênio suportado em alumina, com o objetivo de maximizar a produção e seletividade de hidrogênio, bem como conversão de metano, comparando o desempenho da operação periódica frente à operação em regime permanente. Os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica na faixa de 775 °C a 800 °C. Para tal, foram efetuadas perturbações, tipo degrau, via sistema de controle em Arduino, na vazão de alimentação de água com amplitudes de 10%, 20% e 30% e períodos de 15, 20 e 25 segundos. Os resultados obtidos com a análise dos dados sugerem que o efeito da operação periódica, via perturbações sucessivas na vazão de alimentação, provavelmente tem um efeito periférico ou desprezível sobre a conversão de metano e a produção de hidrogênio, sendo necessários mais estudos para confirmação da eventual superioridade da operação periódica.

INTRODUÇÃO

A busca global por alternativas aos combustíveis fósseis é motivada pela finitude dessas fontes, instabilidades econômicas, geopolíticas, além da necessidade de mitigar impactos ambientais. Nesse contexto, o hidrogênio (H_2) sobressai-se como vetor energético promissor por sua abundância e altíssima densidade energética (142 □□/□□), superior à de combustíveis fósseis convencionais como a gasolina e o diesel (Singla et al., 2021). Além disso, sua reação de combustão resulta unicamente em vapor d'água e calor como produtos, garantindo um processo totalmente isento de emissões de carbono (Robledo et al., 2018).

Devido à dificuldade de se encontrar H_2 livre na natureza, a obtenção do mesmo requer processos de separação a partir de rotas térmicas, eletrolíticas ou fotolíticas, destacando-se métodos como a eletrólise e a reforma a vapor (Chantre et al., 2022). A reforma a vapor é caracterizada pela reação do metano com o vapor de água

superaquecido, produzindo principalmente hidrogênio e monóxido de carbono, em uma reação de carácter endotérmico, operada a altas temperaturas (geralmente de 600 ^{0}C à 1100 ^{0}C) e pressões elevadas (até 40 bar).

Neste contexto, a operação periódica surge como uma alternativa interessante, com potencial para aprimorar o desempenho de um reator de reforma a vapor, que tradicionalmente é operado em regime permanente. Essa técnica fundamenta-se na oscilação cíclica e controlada de parâmetros de entrada (como vazão, composição ou temperatura) para melhorar as respostas de saída do sistema (Silveston e Hudgins, 2012).

Diante das possíveis vantagens da operação periódica, neste trabalho foi proposta a análise desta operação no processo de reforma a vapor em um reator de bancada de leito fixo, impondo variações sistemáticas na vazão de alimentação de água, empregando um catalisador de Níquel e Molibdênio suportado em alumina, visando maximizar a conversão de metano e a produção de H_2, estabelecendo uma análise comparativa com o regime estacionário tradicional.

MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas experimentais de reforma a vapor ocorreram na bancada ilustrada na Figura 1. Esse módulo foi desenvolvido para suportar pressões operacionais de até 5 bar dividindo-se em uma seção de alimentação composta por biometano, dióxido de carbono, além de oxigênio e hidrogênio destinados ao tratamento e ativação catalítica e utilizando nitrogênio como fluido inerte para arraste, purga e diluição. O controle das vazões é realizado por válvulas automáticas de controladores de fluxo mássico (MFC), Figura 1a, e válvulas de agulha manuais (Figura 1b). A instrumentação no topo do reator inclui um manômetro de 7 bar (Figura 1d) e um termopar de 1/8'' posicionado no centro do leito (Figura 2f).

A água é introduzida por uma bomba peristáltica (Figura 1h), sendo a mesma controlada por um Arduino. O reator consiste em um tubo de aço inox 316L de 3/8" (Figura 1j), onde o catalisador é sustentado (Figura 1k). Os efluentes do reator passam por um condensador (Figura 1L) e um separador de fases (Figura 1m).

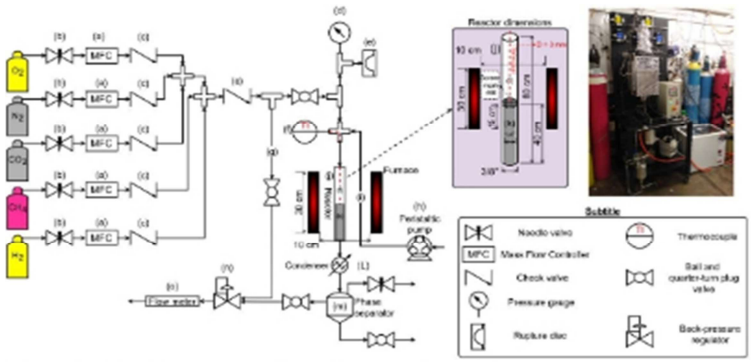


Figura 1 – Módulo experimental de reforma a vapor de biometano.

O catalisador utilizado foi o $NiMo_2C/Al_2O_3$, obtido pelo método clássico de impregnação úmida, utilizando como precursores metálicos os sais hidratados $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, os quais foram devidamente suportados em γ-alumina, seguido por evaporação rotativa a 80 °C e 60 rpm, secagem em estufa a 120 °C por 12 horas e calcinação a 400 °C por 6 horas para garantir sua estabilização térmica e química do catalisador.
Após isso, procedeu-se a ativação do catalisador no interior do reator a aproximadamente 760 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, sob fluxo contínuo de 20 mL/min de CH_4 e 80 mL/min de H_2. Os testes catalíticos foram realizados nas condições operacionais de 800 °C, 1 bar e razão H_2O/CH_4 = 4 com vazão de 30mL/min de CH_4.
A seguir, realizaram-se os ensaios de reforma a vapor do biometano, em regime permanente, operando entre 775 °C e 796 °C, à pressão atmosférica e razões H_2O/CH_4 = 3 e H_2/CH_4 = 1,25. A vazão dos produtos gasosos foi avaliada a partir de um bolhômetro instalado na saída do reator, a vazão de água foi determinada diretamente a partir de uma balança semi-analítica instalada abaixo do reservatório de água e as composições dos gases foram estimadas com um cromatógrafo a gás.
A partir disto, programou-se o Arduino para que fossem efetuadas perturbações do tipo degrau na vazão de alimentação de água, de modo que a média correspondesse aos valores do regime estacionário, com amplitudes nos valores de 10%, 20% e 30% e oscilações a cada 15, 20 e 25 segundos para cada valor de amplitude.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dispondo dos dados de ambos os regimes é possível observar que a conversão de metano durante a operação periódica apresentou uma ampla faixa de conversão e certa oscilação na temperatura, permanecendo em uma faixa que não demonstra vantagem em relação ao regime permanente, como pode ser aferido na Figura 2.

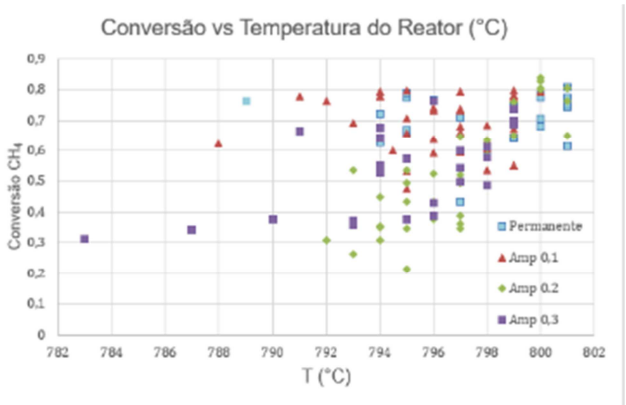


Figura 2 – Conversão de metano em função da temperatura do forno.

Uma síntese dos principais resultados da operação do reator em regime permanente e em operação periódica pode ser vista na Tabela 1, em que é possível observar que a conversão de CH_4 para a operação periódica ficou superior em alguns ensaios e inferior em outros, todavia, mantendo um valor médio próximo àquele obtido em estado estacionário, existindo a possibilidade de estarem dentro do intervalo de confiança do valor médio em regime permanente, sendo necessários ensaios adicionais para convalidar esta hipótese.

Tabela 01: Comparação entre as conversões de CH_4 obtidas.

Per/Amp	0,1	0,2	0,3
15	0,760189	0,531677	0,633203
20	0,586577	0,763023	0,415899
25	0,686539	0,363578	0,566565
Regime Permanente		0,698909646	

CONCLUSÕES

Ao analisar os resultados obtidos é difícil a avaliação da operação periódica em relação ao regime permanente, visto que os valores de conversão do regime periódico, por mais que algumas condições tenham apresentado valores positivos, podem ter permanecido dentro de um intervalo de confiança, não aparentando influência significativa.
Além disso, foi observada variações na temperatura do reator, o que pode ter gerado pontos de maior ou menor conversão devido ao favorecimento de determinadas reações presentes no meio reacional. Esse cenário torna necessário a realização de uma abordagem diferente para uma avaliação mais conclusiva, como simulações computacionais, utilizando os dados coletados como base para a construção de um modelo cinético, ou a utilização de micro reatores de resposta mais rápida.

REFERÊNCIAS

CHANTRE, C. et al. Hydrogen Economy Development in Brazil: An Analysis of Stakeholders' Perception. **Sustainable Production and Consumption**, v. 34, p. 26-41, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.08.028.
ROBLEDO, C. B. et al. Integrating a hydrogen fuel cell electric vehicle with vehicle-to-grid technology, photovoltaic power and a residential building. **Applied Energy**, [s. l.], v. 215, p. 615-629, abr. 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.038.
SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. **Periodic Operation of Chemical Reactors**. [S. l.]: Butterworth Heinemann, 2012.
SINGLA, M. K.; NIJHAWAN, P.; OBEROI, A. S. Hydrogen Fuel and Fuel Cell Technology for Cleaner Future: A Review. **Environ Sci Pollut Res**, v. 28, n. 13, p. 15607-15626, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8.