



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM CATALISADORES
DE Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ PARA A PRODUÇÃO
DE HIDROGÊNIO

JANAÍNA CENTENARO ESCRITORI

Uberlândia – MG
2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃
para a produção de hidrogênio**

Janaína Centenaro Escritori

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química, área de concentração
em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos
Químicos.**

**Uberlândia – MG
2007**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E74r Escritori, Janaína Centenaro, 1979-
Reforma autotérmica do metano em catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃
para a produção de hidrogênio / Janaína Centenaro Escritori. - 2007.
106 f. : il.

Orientadores: Carla Eponina Hori e Ricardo Reis Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Hidrogênio - Teses. 2. Processos químicos - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Soares, Ricardo Reis. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.074.36

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 23/02/2007.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
(PPG-EQ/UFSCar)

Prof. Dr. Adilson José de Assis
(PPG-EQ/UFU)

Aos meus pais, Devas e Maria; e
minhas irmãs, Roberta e Jordana.

Um dia Você Aprende que...

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma.

Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que você mesmo pode ser;

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser e que o tempo é curto;

E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão e que ser flexível, não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências;

Aprende que paciência requer muita prática;

Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiências que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou;

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado;

Aprende que o tempo não é algo que se possa voltar atrás.

E você aprende que realmente pode suportar que é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, minha luz, por ter me abençoado com a realização deste trabalho.

À minha mãe, Maria, e irmãs, Roberta e Jordana, pela imensa dedicação, e por terem acreditado na minha força e capacidade.

Ao meu pai, Devas, que mesmo estando longe, sempre me apoiou.

Ao Wander, meu namorado, pelo amor e companheirismo que recebi nesta etapa.

Aos meus avós, Domingos e Adélia, por todas as palavras de conforto e votos de confiança.

Aos meus orientadores, Carla e Ricardo, que não deixaram de acreditar em mim e na minha capacidade, mesmo nos momentos mais difíceis; por não terem poupado esforços e paciência para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pelos ensinamentos, pelo carinho, companheirismo, respeito e dedicação durante todo este período.

Aos membros participantes na banca desta dissertação, Prof. Dr. Adilson, Prof. Dr. José Maria, pelas contribuições dadas à este trabalho.

Aos amigos que fizeram parte da história do laboratório GCAT/UFU, Sandra, Fabiano, Deniam, Vanessa, Diego, Lucas, Elaine, Ana Cláudia, Priciane, Renata, Fábio, agradeço pela amizade, companheirismo e colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos “guerreiros” do mestrado, Líbia, Patrícia, Gislaine, Ricardinho, Ricardo Pires, Adriene, Davi, Andréia, que compartilharam comigo mais esta vitória.

À todos meus amigos e amigas que compartilharam e viveram a evolução da minha vida acadêmica até os dias de hoje.

À Dra. Lisiane Mattos, por algumas análises realizadas no INT.

À FINEP/CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
 CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	 01
 CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 05
2.1 – O HIDROGÊNIO.....	05
2.1.1 – As Células a Combustível.....	06
2.2 – PRODUÇÃO DE H₂: ETAPA DE GERAÇÃO DE H₂+CO A PARTIR DO METANO.....	09
2.2.1 – Reforma a Vapor do Metano (RVM).....	09
2.2.2 – Oxidação Parcial do Metano (OPM).....	12
2.2.3 – Reforma Autotérmica do Metano (RAM).....	14
2.3 – CATALISADORES DE NÍQUEL PARA REAÇÕES DE REFORMA DO METANO.....	16
2.3.1 – O catalisador Ni/Al ₂ O ₃	17
2.3.2 – Desativação do catalisador.....	24
2.3.3 – Os sistemas: CeO ₂ e CeZrO ₂	25
 CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	 39
3.1 – MATERIAIS.....	39
3.1.1 – Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores.....	39
3.1.2 – Reagentes gasosos para o teste catalítico.....	39
3.1.3 – Gases para a caracterização e pré-tratamento dos catalisadores.....	39
3.1.4 – Equipamentos.....	40
3.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
3.2.1 – Preparação dos suportes.....	40
3.2.2 – Impregnação do Níquel nos suportes.....	41
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42

3.3.1 – Área específica BET.....	42
3.3.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	42
3.3.3 – Redução a Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	43
3.3.4 – Grau de Redução.....	44
3.3.4 – Desidrogenação do cicloexano.....	45
3.3.5 – Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada (DTP-CO ₂).....	47
3.4 – TESTES CATALÍTICOS.....	48
3.4.1 – Pré-tratamento do catalisador.....	48
3.4.1.1 – Secagem.....	48
3.4.1.2 – Ativação do catalisador.....	48
3.4.2 – Reação de Reforma Autotérmica do Metano (Curvas de “Light-off”).....	49
3.4.3 – Reação de Reforma Autotérmica do Metano (Longa duração).....	50
 CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 52
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	52
4.1.1 – Área Específica BET.....	52
4.1.2 – Difração de raios-X (DRX).....	53
4.1.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	56
4.1.4 – Grau de redução.....	62
4.1.5 – Desidrogenação do ciclohexano.....	63
4.1.6 – Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada (DTP-CO ₂).....	64
4.2 – TESTE CATALÍTICO.....	68
4.2.1 – Teste catalítico em função da temperatura (“Light-off”).....	68
4.2.1 – Teste catalítico de longa duração.....	70
 CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	 79
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 82
APÊNDICES.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Figura 2.1 – Configuração característica da célula combustível PEMFC: Campo de fluxo = (-) fluxo do hidrogênio, no ânodo; (+) fluxo de oxigênio no catodo para reagir com os prótons (www.howstuffworks.com/fuel-cell.htm).....	08
Figura 2.2	Fluxograma simplificado do processo industrial para produção de hidrogênio (ARMOR (1999)).....	10
Figura 2.3	Efeito da temperatura na conversão do metano, na RVM, utilizando catalisadores de níquel: (o) Ni/Ce _{0,15} Zr _{0,85} O ₂ ; (△) Ni/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂ ; (□) Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ ; (●) Ni/ZrO ₂ e (■) Ni/γ-Al ₂ O ₃ . Velocidade espacial = 9000 mLCH ₄ /g _{cat} *h. (KASUKABE et al. (2004)).....	11
Figura 2.4	Processo para produção de hidrogênio baseado na reforma autotérmica do metano (AASBERG-PETERSEN et al.(2003)).....	15
Figura 2.5	Reformador autotérmico (CHRISTENSEN ET AL. (2001), CHRISTENSEN; PRIMDAHL (1994)).....	16
Figura 2.6	Difratogramas de raios X das amostras (a) 15%Ni/Al ₂ O ₃ e (b) 5%Ni/Al ₂ O ₃ nas formas: oxidada (1) e reduzida (2) (PARIZOTTO et al. (2006)).....	19
Figura 2.7	Perfis de redução à temperatura programada para as amostras 5%Ni/Al ₂ O ₃ e 15%Ni/Al ₂ O ₃ (PARIZOTTO et al. (2006)).....	20
Figura 2.8	Taxa da reação em função da temperatura (1/T) para as amostras 5%Ni/Al ₂ O ₃ e 15%Ni/Al ₂ O ₃ na reforma a vapor do metano (PARIZOTTO et al. (2006)).....	20
Figura 2.9	Conversão do metano em função da temperatura durante o processo de aquecimento (“heating process”) e de resfriamento (“cooling process”) na reforma autotérmica do metano (CH ₄ 16,7%; O ₂ , 1,7%, H ₂ O e 41,6%, N ₂ (balanço) (AYABE et al. (2003)).....	21
Figura 2.10	Conversão do metano em função da temperatura para diversos metais suportados em alumina, na reforma autotérmica do metano (CH ₄ : 16,7%; O ₂ : 1,7%, H ₂ O: 41,6%, N ₂ : 40% (AYABE et al. (2003)).....	22
Figura 2.11	Conversão de metano (a) e fração molar de hidrogênio (b) em função da temperatura, para os catalisadores Ni/Al ₂ O ₃ , I-PtNi/Al ₂ O ₃ (0,05% em peso de Pt), II-Pt/Al ₂ O ₃ (0,27% em peso de Pt). Condições reacionais: CH ₄ :H ₂ O:O ₂ = 1:4:0,5, W/F = 15,8 g*mim/mol (DIAS; ASSAF (2004))....	23
Figura 2.12	Conversão de metano (a) e fração molar de hidrogênio (b) em função da temperatura, para os catalisadores I-PdNi/Al ₂ O ₃ (0,10% em peso de Pd), II-PdNi/Al ₂ O ₃ (0,24% em peso de Pd). Condições reacionais:	

	$\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,5$, $\text{W/F} = 15,8 \text{ g}^*\text{mim/mol}$ (DIAS; ASSAF (2004))....	23
Figura 2.13	Conversão de metano (a) e fração molar de hidrogênio (b) em função da temperatura, para os catalisadores: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{IrNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,3% em peso de Ir). Condições reacionais: $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 1:4:0,5$, $\text{W/F} = 15,8 \text{ g}^*\text{mim/mol}$ (DIAS; ASSAF (2004)).....	23
Figura 2.14	Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores $20\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com 2% de lantanídeos. Ao lado esquerdo superior da figura: perfis de redução para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinado em diferentes temperaturas (NATESAKHAWAT et al. (2005))...	26
Figura 2.15	Atividade catalítica dos catalisadores de níquel suportados em peroviskitas: (o) Ni/LaAlO_3 , (■) Ni/SrTiO_3 , (●) Ni/LaFeO_3 , (▲) Ni/BaTiO_3 , (▼) Ni/LBCF , (◇) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condição de reação: $T = 900^\circ\text{C}$, taxa molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$, $\text{W/F} = 1,58 \text{ mol/g}^*\text{h}$ (URASAKI et al. (2005)).....	27
Figura 2.16	Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores: (o) Ni/LaAlO_3 e (●) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condições de reação: $T = 1173 \text{ K}$, taxa molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$, $\text{W/F} = 1,58 \text{ mol/g}^*\text{h}$ (URASAKI et al. (2005)).....	28
Figura 2.17	Difratogramas dos suportes CeO_2 e ZrO_2 (a) e CeZrO_2 em diferentes relações Ce/Zr (b). A linha sólida representa a posição característica da fase cúbica do CeO_2 e a linha pontilhada representa a posição da fase tetragonal do ZrO_2 (PASSOS et al. (2005)).....	30
Figura 2.18	Posição da difração do pico do CeZrO_2 em função do conteúdo de CeO_2 (KOZLOV et al. (2002)).....	31
Figura 2.19	Desempenho dos catalisadores de níquel em função do tempo de corrida. Condições da reação: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 923 \text{ K}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 3:1$, Velocidade espacial = $288000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}^*\text{h}$ (ROH et al. (2002)).	32
Figura 2.20	Perfis de RTP dos catalisadores de níquel (ROH et al. (2002)).....	33
Figura 2.21	Perfis de dessorção de CO_2 à temperatura programada para os catalisadores não reduzidos (ROH et al. (2002)).....	33
Figura 2.22	Conversão de metano em função do tempo de corrida na reforma a vapor do metano em catalisadores de $15\%\text{Ni}/\text{CeZrO}_2$. Condições de reação: $T = 1023 \text{ K}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $\text{CH}_4 = 30 \text{ mL/min}$; $\text{N}_2 = 30 \text{ mL/min}$ (DONG et al. (2002)).....	34
Figura 2.23	Perfis de RTP para os catalisadores de $\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) e $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) com diferentes teores de níquel (ROH et al. (2003)).....	35
Figura 2.24	Atividades dos catalisadores em função do tipo de reação para catalisadores de níquel suportados (3% de níquel em peso). Condições de reação: $\text{CH}_4 = 30 \text{ mL/min}$, 50 mh de catalisador, OPM : $\text{CH}_2/\text{O}_2 = 2$,	

	RVM: $\text{CH}_2/\text{O}_2 = 1$, RVM: $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$, RVM: $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2:2:1$, $T = 1023 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, tempo de reação: 10 h (ROH et al. (2003)).....	36
Figura 2.25	Conversão de metano em função do tempo de reação para catalisadores de Ni/ $\text{CeZrO}_2/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, com diferentes teores nominais de níquel, na RVM. Condições de reação: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 1023 \text{ K}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$, $\text{GHSV} = 72000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}^*\text{h}$ ((ROH et al. (2003)).....	37
Figura 3.1	Unidade multifuncional para análises de RTP e DTP: (1) Válvulas abre-fecha de gases, (2) Válvula Abre-fecha, (3) Válvula micrométrica, (4) Válvula seletora 4 vias, (5) Válvula de injeção de pulsos 6 vias, (6) Válvula de by-pass, (7) Reator, (8) Forno, (9) Espectrômetro de massas.....	44
Figura 3.2	Unidade experimental da reação de desidrogenação do cicloexano: (1) Válvulas abre-fecha de gases, (2) Controlador de fluxo, (3) Válvula abre-fecha, (4) Válvula seletora by-pass/saturador, (5) Saturador, (6) Banho termostático, (7) Válvula micrométrica, (8) Válvula abre-fecha, (9) Reator, (10) Forno, (11) Cromatógrafo.....	46
Figura 3.3	Unidade reacional utilizada para a reforma autotérmica do metano: (1) Cilindro de metano, (2) Cilindro de hidrogênio, (3) Cilindro de oxigênio, (4) Cilindro de hélio, (5) Válvulas seletoras 3 vias, (6) Indicador de temperatura, (7) Controlados de fluxo, (8) Controlador de temperatura, (9) Válvulas abre-fecha, (10) Banho, (11) Banho termostatizado, (12) Saturador, (13) Válvula bay-pass 4 vias, (14) Forno Cerâmico/Vidro, (15) reator de quartzo, (16) Condensador, (17) Bolhômetro, (18) Cromatógrafo à gás, (19) Computador.....	49
Figura 4.1	Difratogramas dos catalisadores (A) Ni/ Al_2O_3 -D; (B) Ni/ Al_2O_3 -C; (C) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D; (D) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C; (E) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D; (F) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C. As principais linhas das diferentes fases encontradas estão marcadas de acordo com a seguinte legenda: (*) Al_2O_3 , (●) NiO, (■) CeO_2 e (●) CeZrO_2	54
Figura 4.2	Difratogramas dos catalisadores: (C) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D; (D) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C; (E) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D e (F) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C.....	55
Figura 4.3	Perfis de RTP- H_2 para as amostras suportadas em Al_2O_3 -D, além do perfil do NiO, (A) NiO, (B) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D, (B) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D, (D) Ni/ Al_2O_3 -D, (E) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D, (F) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -D.....	56
Figura 4.4	Mecanismo de redução do CeO_2 a Ce_2O_3 (FORNASIERO et al.(1999)).....	58
Figura 4.5	Perfis de RTP- H_2 para as amostras suportadas em Al_2O_3 -C além do perfil de NiO: (A) NiO, (B) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, (C) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, (D) Ni/ Al_2O_3 -C, (E) Ni/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, (E) Ni/ $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C.....	59
Figura 4.6	Perfil de redução da amostra 10%Ni/ Al_2O_3 -C, já reduzida a 773 K, por três horas, antes da análise de RTP.....	63

Figura 4.7	Perfis de DTP-CO ₂ para os suportes: (A)Al ₂ O ₃ -D, (B)Ni/Al ₂ O ₃ -C, (C)CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (D) CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (E) CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D e (F) CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C; (—) CO ₂ (....) CO.....	65
Figura 4.8	Perfis de DTP-CO ₂ para os catalisadores: (A) Ni/Al ₂ O ₃ -D, (B) Ni/Al ₂ O ₃ -C, (C) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (D) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (E) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D e (F) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C; (—) CO ₂ (....) CO.....	66
Figura 4.9	Composição dos produtos e reagentes da reforma autotérmica do metano (base seca) em função da temperatura para os catalisadores: (b) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C e (c) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C (WHSV = 625 h ⁻¹): (o) CH ₄ , (◆) O ₂ , (■) H ₂ , (△) CO e (x) CO ₂	69
Figura 4.10	Conversão de metano em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K (CH ₄ :H ₂ O:O ₂ = 2:1:0,5): (a): (●)Ni/Al ₂ O ₃ -D, (■) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (▼)Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (b): (■) Ni/Al ₂ O ₃ -C, (▲) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (●) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C.....	71
Figura 4.11	Mecanismo da reforma a vapor do metano em catalisadores de Ni/CeZrO proposto por DONG et al. (2002).....	72
Figura 4.12	Ciclo redox dos catalisadores suportados em CeO ₂ e CeZrO ₂ , nas reações de reforma do metano (LAOSIROPOJANA; ASSUMBUMGRNT (2005)).	73
Figura 4.13	Seletividade para formação de H ₂ em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K (CH ₄ :H ₂ O:O ₂ = 2:1:0,5): (a): (●)Ni/Al ₂ O ₃ -D, (■) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (▼)Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (b): (■) Ni/Al ₂ O ₃ -C, (▲) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (●) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C.....	74
Figura 4.14	Seletividades para CO e CO ₂ em função do tempo de corrida (horas). (a): (●)Ni/Al ₂ O ₃ -D, (■)Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (▼) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (b): (■) Ni/Al ₂ O ₃ -C (▲) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (●) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C.....	74
Figura 4.15	Razão H ₂ /CO em função do tempo de corrida (horas): (a): (●)Ni/Al ₂ O ₃ -D, (■)Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (▼) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -D, (b): (■) Ni/Al ₂ O ₃ -C (▲) Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ -C, (●) Ni/CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ -C.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Tipos de células a combustível (WENDT; GÖTZ (2000)).....	07
Tabela 2.2	Etapas presentes na unidade de RVM.....	11
Tabela 2.3	Comparação entre as atividades das amostras 12%Ni/CeZrO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ (A) e Ni/CeZrO ₂ (B), conforme o tipo de reação (ROH et al. (2003)).....	37
Tabela 4.1	Áreas específicas para os suportes e catalisadores.....	52
Tabela 4.2	Consumo de hidrogênio por grama de amostra.....	60
Tabela 4.3	Consumo de hidrogênio por grama de catalisador e razão H ₂ :Ni.....	61
Tabela 4.4	Resultados de taxa de reação de desidrogenação do cicloexano a 533 K e valores de dispersão do níquel determinados através desta reação.....	64
Tabela 4.5	Quantidade de CO ₂ dessorvida durante as análises de DTP-CO ₂ nos suportes.....	65
Tabela 4.6	Quantidade de CO ₂ dessorvida durante as análises de DTP-CO ₂ nos catalisadores.....	67
Tabela 4.7	Resumo dos resultados obtidos nos testes catalíticos de longa duração, para todos os catalisadores.....	76

RESUMO

Neste trabalho, catalisadores de níquel suportados em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram investigados na reforma autotérmica do metano, visando a produção de hidrogênio. Foram utilizados dois tipos de aluminas de diferentes áreas (Al_2O_3 -D e Al_2O_3 -C), na preparação das amostras. Assim, foram preparadas duas séries de catalisadores: uma foi suportada em Al_2O_3 -D, e a outra, em Al_2O_3 -C. Foram utilizadas técnicas de caracterização físico-química, como área BET, Difração de raios X (DRX), Redução à temperatura programada (RTP- H_2), Dessorção de CO_2 à temperatura programada (DTP- CO_2) e a reação modelo de desidrogenação de cicloexano para avaliar a dispersão do níquel. As amostras suportadas em Al_2O_3 -C apresentaram maiores áreas BET. Através das análises de DRX, comprovou-se a formação de solução sólida do CeZrO_2 e menores tamanhos de partícula de NiO . Os resultados de RTP- CO_2 mostraram que a presença dos óxidos de cério e de cério-zircônio, promoveu uma redução conjunta do NiO e do suporte, aumentando a redutibilidade dos respectivos catalisadores. As análises de DTP- CO_2 indicaram a presença de sítios básicos, não havendo a formação de sítios redox muito fortes. Os ensaios de DTP- CO_2 também mostraram que tanto o suporte, quanto o níquel reduzidos, quimissorvem CO_2 . Os catalisadores suportados em Al_2O_3 -C obtiveram melhores dispersões de níquel, que foram obtidas pela reação de desidrogenação do cicloexano. As curvas de “light-off” mostraram que a reforma autotérmica do metano ocorreu via mecanismo indireto, que consistiu na combustão em temperaturas mais baixas, com a posterior reforma com CO_2 e reforma a vapor em temperaturas mais elevadas. Os testes catalíticos de longa duração apresentaram, para a maioria das amostras testadas, boa atividade, estabilidade e alta seletividade para hidrogênio. CeO_2 e CeZrO_2 tiveram um importante papel na estabilidade das amostras, ajudando na regeneração da superfície catalítica, devido as suas propriedades redox. Os catalisadores obtiveram razões de H_2/CO em torno de 2,5, que são satisfatórias para a reação de reforma autotérmica do metano. As amostras suportadas em Al_2O_3 -C apresentaram maiores razões. O catalisador $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -C exibiu a melhor atividade entre os estudados, e esta melhor atividade está coerente com os resultados de RTP, que apresentou para este catalisador uma maior redutibilidade, além da boa dispersão apresentada para esta amostra.

Palavras-chave: reforma do metano, hidrogênio, CeZrO_2 .

ABSTRACT

In this work, nickel catalysts supported on $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were investigated in reforming autothermal of methane, aiming hydrogen production. Two types of aluminas with different areas were used ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-D}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$). Therefore, two catalysts series were prepared: one was supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-D}$, and another series supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. The characterization techniques used were BET surface area, X-Ray Diffraction (XRD), Temperature programmed reduction (TPR- H_2), CO_2 Temperature programmed desorption ($\text{CO}_2\text{-TPD}$) and a model reaction, the dehydrogenation of cyclohexane, was used to evaluate the dispersion of nickel particles. The samples supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ presented larger values of BET surface areas. XRD analysis showed the formation of a CeZrO_2 solid solution. TPR results showed that the presence of cerium and cerium-zirconium oxides promoted the reduction of NiO, increasing the reducibility of the respective catalysts. $\text{CO}_2\text{-TPD}$ analysis indicated the presence of basic sites and of redox sites and that both the support as well as the reduced nickel, quimissorbed CO_2 . The catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ presented better nickel dispersions, measured by dehydrogenation of cyclohexane reaction. Light-off curves showed that autothermal reforming of methane occurred by indirect mechanism, which consisted on combustion at lower temperatures, with the posterior reforming of methane by CO_2 or H_2O at higher temperatures. The catalytic tests of long duration presented, for the majority of the tested samples, good activity, stability and high hydrogen selectivity. CeO_2 and CeZrO_2 had an important role for the stability of the samples, helping in the regeneration of catalytic surface. The H_2/CO ratios were around 2.5 for all the samples, which is a good value for the autothermal reforming of methane. The samples supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ had presented higher H_2/CO ratios. $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ catalyst showed the best activity and this performance is coherent with the results of TPR, which presented higher reduticibility and higher nickel dispesion.

Keywords: reforming of methane, hydrogen, CeZrO_2

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento da população mundial e o contínuo aumento da produção industrial têm acarretado alguns problemas no setor energético, que atualmente se limita à escassez das fontes energéticas tradicionais. Além disso, estes mesmos fatores constatarem constantes preocupações ambientais devido às altas emissões de CO₂ na atmosfera, através da queima de combustíveis fósseis em indústrias e motores a combustão. Deste modo, é justificável a grande necessidade de pesquisas na área, na busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente.

Dentre as diferentes tecnologias na geração de energia elétrica de forma mais sustentável, destacam-se as células a combustível (fuel cells). Ao tornar possível a troca do petróleo por outras fontes de energia primárias, as células combustíveis podem diminuir a ameaça do aquecimento global, o chamado efeito estufa. As células a combustível são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência e confiabilidade, e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O hidrogênio tem sido apontado como o melhor combustível para as células a combustível, devido a sua capacidade de gerar energia elétrica livre da formação de depósitos de carbono e sem geração de CO₂. Além de ser considerado o combustível do futuro, o hidrogênio é utilizado em vários processos químicos e petroquímicos como matéria-prima, e frente a estas razões, têm despertado grande interesse pela sua produção, sendo alvo de inúmeras pesquisas na área (PEÑA et al. (1996), ARMOR (1999)).

Como fonte de hidrogênio, o gás natural oferece vantagens devido à grande abundância e seu alto valor energético (DICKS (1996)). O metano, maior constituinte do gás natural, possui uma relação H/C maior do que qualquer outro hidrocarboneto. A obtenção de hidrogênio a partir do metano é obtida em duas etapas: na primeira etapa, o metano é combinado com alguns reagentes, gerando o gás de síntese, que é uma mistura de H₂ e CO. Numa segunda etapa, o CO proveniente da primeira, reage com vapor de água, produzindo CO₂ e mais hidrogênio. Este segundo processo é chamado de Water-gas-shift, ou reação de deslocamento da água. De acordo com SEO et al. (2002), as tecnologias mais viáveis que

utilizam metano para a geração de gás de síntese são a reforma a vapor do metano, a oxidação parcial do metano e a reforma autotérmica do metano, a qual consiste no acoplamento dos dois primeiros processos.

Atualmente, a rota mais empregada na indústria para a produção de hidrogênio é a reforma do metano com vapor de água, seguida do processo de water-gas-shift. (DICKS, (1996), PEÑA et al. (1996), SEO et al. (2002), FRENI et al. (2000), ARMOR (1999), ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED (2002)). Para a primeira etapa do processo de produção de H_2 , a reforma a vapor do metano apresenta a mais alta relação H_2/CO entre as rotas de produção de gás de síntese, igual a 3. Apesar disso, este processo possui a desvantagem de apresentar altos custos operacionais devido à demanda energética, frente à endotermicidade da reação (KASUKABE et al. (2004)). A oxidação parcial do metano é um processo moderadamente exotérmico, porém a razão H_2/CO resultante deste processo, igual a 2, é mais apropriada para a síntese de Fischer-Tropsch (DRY (2002)). A reforma autotérmica do metano apresenta-se como uma alternativa vantajosa do ponto de vista técnico e econômico: redução da quantidade de energia requerida pelo processo devido à contribuição exotérmica da oxidação do metano (o processo é assim denominado autotérmico). Além disso, a razão H_2/CO resultante deste processo é desejável para a produção de hidrogênio (a razão estequiométrica de reagentes produz gás de síntese na razão de aproximadamente 2,5).

Os avanços tecnológicos desses processos dependem dos avanços científicos que envolvem as reações químicas superficiais e interfaciais e dos materiais catalíticos. O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica para suportar as severas condições de reação, tendo em vista que as reações de reforma do metano são favoráveis em altas temperaturas (KASUKABE et al. (2004)) e suscetíveis a formação de carbono na superfície catalítica (TRIMM (1999)), que são fatores agravantes para a desativação do catalisador.

Vários metais têm sido encontrados para catalisar as reações de reforma do metano, entre eles o níquel e metais nobres suportados. O níquel é um metal promissor, pois além de apresentar baixo custo, em comparação aos metais nobres como platina e paládio, possui uma boa atividade e estabilidade na reação de reforma a vapor do metano (ROH et al. (2002)). Catalisadores de Ni/Al_2O_3 são utilizados industrialmente para produção de hidrogênio, no processo de reforma a vapor do metano (FRENI et al. (2002)) e são bastante eficientes na geração de hidrogênio. Apesar disso, são bastante vulneráveis quanto à formação de coque.

Algumas melhorias aos catalisadores industriais estão sendo cada vez mais

pesquisadas, e na busca por catalisadores mais estáveis, o uso de óxidos redutíveis como o óxido de cério, tem sido testado nas reações de oxidação e reforma do metano devido a alta capacidade de armazenamento de oxigênio que possibilita a remoção do coque da superfície do catalisador (OTSUKA (1998)). Sabe-se da literatura, que a adição de CeO_2 ao ZrO_2 , aumenta esta capacidade de doar oxigênio (HORI et al. (1998)), FORNASIERO et al. (1995), portanto, vários estudos estão envolvendo estes óxidos como suportes ou promotores em catalisadores de níquel, nas reações de reforma do metano.

Na literatura há relatos de trabalhos desenvolvidos sobre catalisadores de níquel a base de CeZrO_2 , mássicos e suportados, apresentando bons resultados para as reações de reforma a vapor do metano. Alguns autores como DONG et al. (2002), LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRANT (2005), ROH et al. (2002) e DINIZ et al. (2003), estudaram catalisadores mássicos de Ni/CeZrO_2 em reações de reforma a vapor e autotérmica do metano, e verificaram alta atividade e estabilidade das amostras. Já ROH et al. (2003) e OH et al. (2003), testaram catalisadores de Ni/CeZrO_2 suportados em $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, e verificaram catalisadores com maiores áreas específicas e boa atividade. Há ainda a existência de trabalhos que utilizaram catalisadores de níquel a base de óxido mistos de CeO_2 com outros óxidos, nas reações de reforma e oxidação parcial do metano (ZHANG et al. (2006), CHOUDHARY et al. (2005), TAKEGUCHI et al. (2003)). Amostras como Ni/Ce-Ti-O , Ni/CoMgCeO_x e $\text{Ni/CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foram investigados, no intuito de desenvolver catalisadores mais estáveis para as reações com metano. Apesar disso, nenhum trabalho na literatura reporta a utilização de catalisadores de Ni/CeO_2 ou Ni/CeZrO_2 , suportados em uma alumina de maior área específica, como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na reforma a vapor e autotérmica do metano. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que oferece algumas características interessantes ao catalisador: reduz o seu custo (alumina é um material relativamente barato, frente ao CeZrO_2), oferece resistência térmica e mecânica durante as reações de reforma e oxidação do metano, além de proporcionar maior área específica, favorecendo a formação de menores partículas de níquel.

Baseado nas informações obtidas na literatura sobre os catalisadores utilizados nas reações de reforma do metano, visando a primeira etapa do processo de produção de hidrogênio, principal objetivo deste estudo consiste em investigar catalisadores de níquel suportados, comparando a atividade e estabilidade dos mesmos na reação de reforma autotérmica do metano. Desta forma, será analisada a influência de diferentes suportes como: Al_2O_3 , utilizada em catalisadores comerciais para reações de reforma, $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que também têm se mostrado altamente efetivos em processos de reforma a

vapor e oxidação parcial, principalmente no que diz respeito à sua capacidade de armazenamento de oxigênio. Serão testados dois tipos de aluminas, ambas na fase γ , porém de diferentes áreas específicas, a fim de se observar melhores suportes. Para que os objetivos propostos pudessem ser alcançados, foram realizados alguns experimentos físico-químicos de caracterização, dentre eles a área BET, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (RTP-H₂), dessorção à temperatura programada de CO₂ (DTP-CO₂). Foram realizados experimentos de curvas de “light-off” com a finalidade de avaliar o mecanismo de conversão do metano, além da reação modelo – desidrogenação do cicloexano, que permitiu avaliar a superfície metálica do catalisador. No segundo capítulo, encontra-se uma breve revisão bibliográfica a respeito dos temas relevantes a este estudo. No terceiro capítulo, serão apresentados os materiais e os métodos de preparação dos catalisadores, bem como as condições e os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste estudo. No quarto capítulo, os resultados experimentais são apresentados, além da discussão e comparação destes resultados com trabalhos disponíveis na literatura. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para a continuidade deste estudo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O HIDROGÊNIO

Nos últimos anos, o hidrogênio tem sido largamente utilizado como insumo para a indústria química e petroquímica, em processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento (DRY (1984)). Além disso, a produção de amônia, de metanol, a síntese de Fischer-Tropsch e a fabricação de compostos com fins específicos como produtos farmacêuticos são áreas que empregam o hidrogênio (AVCI et al. (2001)). Ainda, o hidrogênio tem emergido como uma fonte alternativa de energia aos combustíveis fósseis existentes, pois ele pode ser diretamente queimado em um motor de combustão interna ou eletroquimicamente convertido à eletricidade em um sistema de célula a combustível. O uso do hidrogênio como combustível oferece uma importante redução nas emissões de NO_x , CO e CO_2 (SEO et al. (2002), ARMOR (1999)). Estes são alguns fatores que têm despertado um crescente interesse pela sua produção, e portanto, vem sendo alvo de inúmeras pesquisas que buscam alternativas viáveis para este processo.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE (2001)). A energia requerida para a eletrólise pode ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente, a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H_2 , devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente (ARMOR (1999)). A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também são altamente promissoras, mas ainda se apresenta em estágios iniciais de desenvolvimento. Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H_2 , o petróleo por 30% e o carvão por 18% (ARMOR (1999)). É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO_2 é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO_2 , que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de hidrogênio devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas;

tendência que deve ser mantida no século XXI (LUNDSFORD (2000)). Os processos para produção de hidrogênio a partir do gás natural resumem reações que combinam metano, que é o principal componente do gás natural, com alguns reagentes, que serão detalhados posteriormente.

Grande parte das pesquisas na produção de hidrogênio está voltada à aplicação deste gás em células a combustível, que são dispositivos que convertem o hidrogênio a energia por via eletroquímica, e que prometem ser uma alternativa para geração de energia devido à alta eficiência energética e a baixa poluição (RAMPE et al. (2000), CHAN; WANG (2001), HEINZEL et al. (2002), SEO et al. (2002)).

2.2.1 – As células a combustível

Os princípios das células combustíveis foram descobertos em 1839, permanecendo sem uso prático por muito tempo. A corrida espacial nos anos 50/60 trouxe grande motivação para seu desenvolvimento, tendo sido utilizada em naves espaciais tripuladas para produção de eletricidade e fornecimento de água. Apesar das vantagens das células combustíveis, seu alto custo e uma relação peso/potência bastante desfavorável em relação a outros sistemas não previa sua aplicação em larga escala, sendo citada por muito tempo, apenas como uma remota probabilidade para um futuro distante. Mas os efeitos agravantes dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis e a conscientização das nações para estas questões, refletiu-se em leis cada vez mais severas impondo limites de poluição aos novos veículos. Este fato colocou a indústria automobilística na busca de novas alternativas para os motores a combustão. Uma das principais linhas de pesquisas adotadas foi o desenvolvimento da célula a combustível.

A célula a combustível é um sistema de microenergia que produz um tipo de energia confiável, independente, de alta qualidade, renovável e não poluente. A célula combustível, ao contrário do que indica o nome, não envolve combustão. É um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio como combustível e oxigênio, para produzir eletricidade e água.

Uma variedade de tipos de célula a combustível tem sido desenvolvida, conforme é apresentado na Tabela 2.1. Cada tipo de célula visa um mercado diferente. Proprietários de estações centrais elétricas investigam o uso das células FAFC, MCFC e SOFC. Esta última promete alta eficiência (45% a 60%). Este tipo de mercado não é restrito ao tamanho ou peso da célula, mas requer sistemas muito duráveis. Células a combustível ligadas à rede de transmissão e localizadas em prédios comerciais também oferecem vantagens. Estes sistemas

Tabela 2.1 – Tipos de células a combustível (WENDT; GÖTZ (2000)).

Tipo	Eletrólito (espécie transportadora)	Faixa de Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 - 90	-Alta eficiência (83% teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultra puros, sem reforma do combustível.	-Espaçonaves -Aplicações Militares
Membrana (PEMFC)	Polímero Náfon®	80 - 90	-Altas densidades -Operações flexíveis	-Custo da membrana -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos automotores e catalisador -Espaçonaves e mobilidade
Ácido Fosfórico (FAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades estacionárias -Cogeração eletricidade /calor
Carbonatos Fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos a base de níquel	-Problemas de materiais -Necessidade de reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 - 900	-Alta eficiência (cinética favorável) -O reformado combustível pode ser feito na célula	- Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor

tendem a reduzir o custo de distribuição e transmissão e a ajudar na geração de energia em períodos de picos de consumo. Similarmente, células residenciais representam um grande e atrativo segmento de mercado. No entanto, para estes fins, assim como para o uso em automóveis, existe limitação de tamanho e peso, e é necessário levar em conta a possibilidade de operação intermitente. A PEMFC tem sido mais estudada para estes usos (AHMED; KRUMPELT (2001)). O sistema de funcionamento de uma célula a combustível PEMFC está apresentado na Figura 2.1.

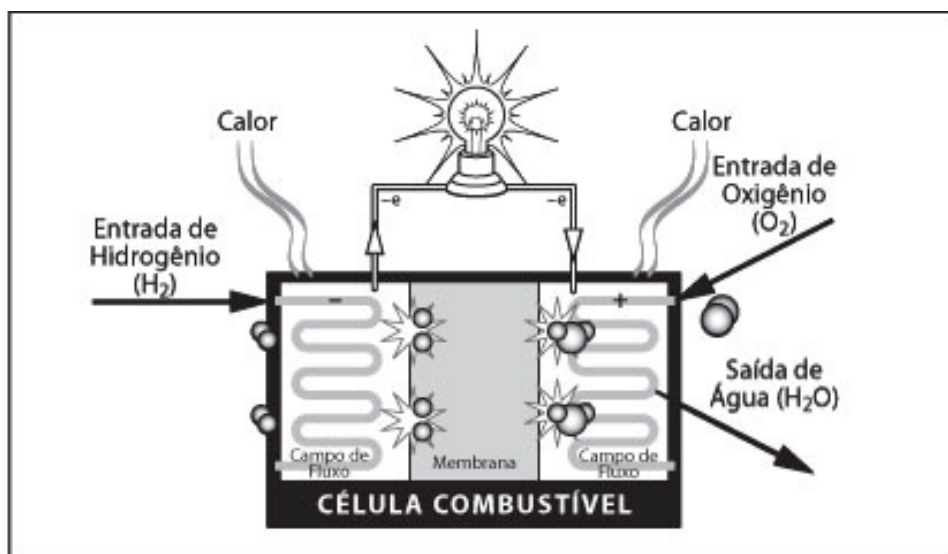


Figura 2.1 – Configuração característica da célula combustível PEMFC: Campo de fluxo = (-) fluxo do hidrogênio, no ânodo; (+) fluxo de oxigênio no catodo para reagir com os prótons (www.howstuffworks.com/fuel-cell.htm).

De acordo com WENDT; GÖEZ (2000), no tipo de célula a combustível acima mostrada, o hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo de difusão gasosa, liberando elétrons.



Em seguida, no eletrodo oposto, os prótons H^+ passam pela membrana trocadora de prótons (meio ácido):



A reação global, que é acompanhada da liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:



O método usado para a produção do hidrogênio para a célula exerce um papel decisivo no projeto do processador de combustível. Para células que funcionam em altas temperaturas, o hidrogênio é produzido por reforma interna de hidrocarbonetos. Já as células de baixa temperatura, como a PEMFC, necessitam de reformador externo, usando ar, vapor ou

a combinação dos dois (GHENCIU (2002)). Desta forma, uma unidade de produção de hidrogênio combinada com uma célula a combustível é uma alternativa promissora para aplicações móveis e estacionárias no futuro. A tecnologia de armazenamento e a rede de distribuição de hidrogênio existente estão longe de ser satisfatórias. Portanto, conversores catalíticos de combustíveis eficientes e compactos têm recebido atenção. A eficiência de um processador de combustível pode chegar a 70% para produção de hidrogênio puro, e a eficiência de um sistema processador-célula a combustível pode chegar a 50%, o que está bem acima da eficiência de um motor de combustão interna (15-25%) (AVCI (2001)).

O combustível do reformador pode variar, podendo ser metanol, etanol, gasolina ou diesel, para células portáteis, e gás natural e gás liquefeito de petróleo (GLP), para células estacionárias (CAVALLARO; FRENI (1998), AHMED; KRUMPELT (2001)). Algumas rotas utilizadas na reforma do combustível para a produção do hidrogênio têm sido investigadas e são empregadas hoje em processamentos. Estas rotas serão detalhadas e discutidas a seguir.

2.2 – PRODUÇÃO DE H₂: ETAPA DE GERAÇÃO DE H₂+CO A PARTIR DO METANO

Para a realização da primeira etapa no processo de geração de hidrogênio, o metano (composto majoritário do gás natural) pode ser convertido à gás de síntese através de algumas tecnologias, que oferecem diferentes razões H₂/CO. Neste capítulo, serão descritas algumas destas rotas para produção de H₂+CO reportadas na literatura, como a reforma a vapor do metano, a oxidação parcial do metano e a reforma autotérmica do metano (SEO et al. (2003), PEÑA et al. (1996), ARMOR (1999), MATTOS et al. (2002), SILVA et al. (2005))

2.2.1 – Reforma a Vapor do Metano (RVM)

A reforma a vapor é o principal processo catalítico industrial para a conversão de metano em gás de síntese, para posterior geração de H₂ (DICKS, (1996), PEÑA et al. (1996), SEO et al. (2002), FRENI et al. (2000), ARMOR (1999), ROSTRUP-NIELSEN; SEHESTED (2002)). A reforma a vapor do metano vem sendo utilizada desde o seu desenvolvimento inicial em 1926, e com o passar dos anos, esta tecnologia passou por melhorias substanciais (PEÑA et al. (1996)). Durante este período, foram relatados que alguns metais, incluindo níquel, cobalto e ferro, poderiam catalisar a reação de reforma úmida do metano (ROSTRUP-

NIELSEN et al. (1984)). O processo industrial de geração de hidrogênio é descrito pelas Equações (2.4), que apresenta a reforma a vapor do metano e pela Equação (2.5), a qual descreve a reação de deslocamento da água, conhecida como reação “water-gas-shift” (TRIMM (1999)).



A razão H_2/CO produzida pela reforma a vapor do metano é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada à produção de hidrogênio. A Figura 2.2 (ARMOR (1999)) apresenta o fluxograma simplificado do processo de produção de hidrogênio através da RVM e a Tabela 2.2 descreve as etapas.

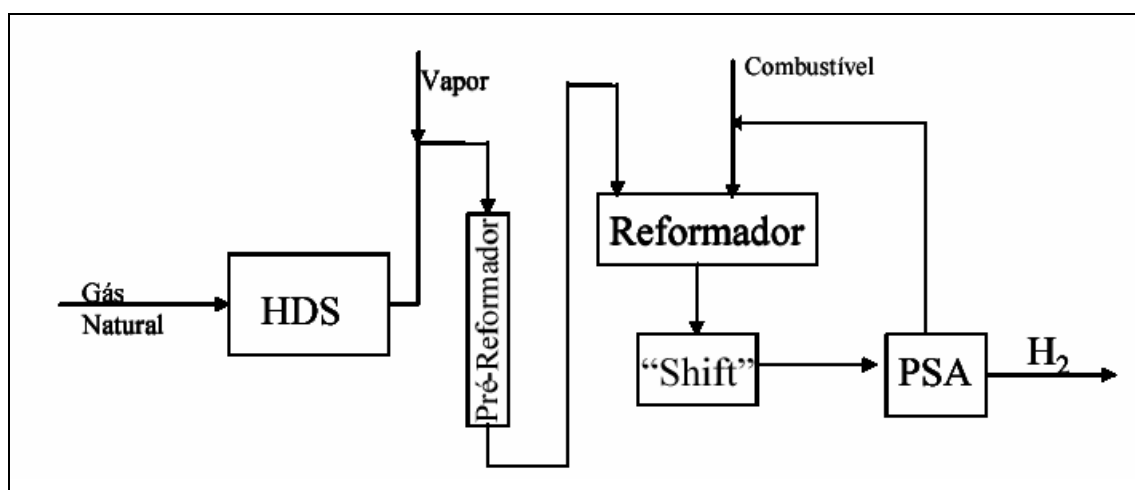


Figura 2.2 – Fluxograma simplificado do processo industrial para produção de hidrogênio (ARMOR (1999)).

Apesar da alta razão H_2/CO , a RVM oferece algumas desvantagens. Como pode ser visto pela Equação (2.4), a reforma a vapor do metano consiste em um processo altamente endotérmico, com equilíbrio termodinâmico deslocado para os produtos favorecido em altas temperaturas (maiores que 1023 K), conforme mostra a Figura 2.3 (KASUKABE et al. (2004)). Isso gera uma demanda energética alta para a planta de produção, representando um alto custo no valor final do produto.