AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE MODELO MATEMÁTICO DE REFORMA A VAPOR DO METANOL

Leonardo Silva Prado de Oliveira[1], Kaylana Angela Ramos[2], Fernando Alves da Silva[2], Luiz Mario de Matos Jorge[1]

[1]Universidade estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Maringá, Brasil (leonardospoliveira@gmail.com)
[2]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Engenharia Química, Apucarana, Brasil

Resumo: Realizou-se a modelagem e simulação de um reator de reforma a vapor de metanol em leito fixo operado isotermicamente. Os parâmetros cinéticos do modelo foram obtidos em literatura e o modelo foi validado frente a dados experimentais de literatura. Adicionalmente, foram apresentados os resultados das caracterizações e ensaio catalítico do catalisador a base CuO/ZnO/Al2O3 sintetizado em composição otimizada, obtidos pelo método de impregnação úmida e comparado com a literatura.

Palavras-chave: Reforma a vapor de metanol; modelagem; simulação; síntese de catalisador otimizado.

INTRODUÇÃO

A reforma a vapor de metanol para produção de hidrogênio é um processo consolidado na indústria química e possui grande potencial na conversão de energia quando combinado com células a combustível. A vantagem deste processo frente a outros é à baixa formação de monóxido de carbono, menor emissão de poluentes (não contém NO_X e SO_X) e ao número reduzido de reações paralelas e consecutivas, quando comparada aos hidrocarbonetos e outros álcoois. No entanto, os catalisadores comerciais baseados em $CuO/ZnO/Al_2O_3$ possuem diferentes composições na literatura (PURNAMA et al., 2004; TESSER; DI SERIO; SANTACESARIA, 2009; NETO; DOS SANTOS; JORGE, 2014).

Fornari (2019) realizou a otimização estatística deste catalisador, obtendo 20,7 % de Cu e 13,7 % de Zn em porcentagens mássicas. A partir disso, este trabalho visou sintetizar e caracterizar o catalisador otimizado por espectroscopia de absorção atômica e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Posteriormente, realizou-se um teste catalítico com a finalidade de avaliar o desempenho do catalisador sintetizado comparado ao de Fornari (2019).

Além disso, buscou-se neste trabalho validar parâmetros cinéticos descritos por Purnama et. al (2004) a partir de dados experimentais obtidos por Fornari (2019) no catalisador otimizado.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do catalisador

A síntese do catalisador de $CuO/ZnO/Al_2O_3$ foi realizada de modo similar ao método utilizado por Badmaev et al. (2015), objetivando produzir 30 g, adicionou-se: $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ e Al_2O_3, nas quantidades necessárias para obter teoricamente os percentuais mássicos ótimos proposto por Fornari (2019) em um erlenmeyer; solubilizou-se os sais com cerca de 300 mL de água deionizada e deixou-se em agitação magnética por 48 h.

Posteriormente, transferiu-se a mistura para um balão de fundo redondo e efetuou-se a secagem através de um rotaevaporar a vácuo, à 80 °C por 1 h, removendo dessa forma o excesso de água. Após, levou-se a pasta obtida para a estufa à 100 °C por 72 h e então realizou-se a calcinação por 5 h em 400 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 $°C.\,min^{-1}$.

Por fim, o catalisador foi empastilhado com 147 $kgf.\,cm^{-2}$ de pressão e então macerado para ser classificado enquanto à granulometria.

Caracterizações do catalisador

A caracterização estrutural foi realizada por meio da espectrometria de absorção atômica (EAA) para quantificar a composição metálica real (*bulk*); microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram obtidas para analisar as propriedades texturais do catalisador.

As composições metálicas do catalisador por EAA foi obtida por meio do equipamento SpectrAA 50B da Varian (DEQ/UEM) após dissolver a amostra utilizando os reagentes: ácido nítrico a 65 % da Fmaia; ácido clorídrico a 37 % da Vetec; ácido fluorídrico a 48 % da Dinâmica; ácido bórico a 99,5 % da Biotec.

O MEV foi realizado pelo microscópio FEI QUANTA 250 com as amostras recobertas por *Sputering* de ouro a 60 mA por um período de 70 s para tornar a superfície condutora.

A análise feita pelo MET foi obtida em microscópio Shimadzu JEOL JEM-1400 operado a 120 kV e utilizando filamento de tungstênio. As amostras foram dispersas em banho ultrassônico em álcool isopropílico e depositadas em um filme de carbono contínuo suportado por uma grade de cobre de 300 mesh.

Metodologia experimental

Os dados experimentais utilizados na validação das simulações foram obtidos por Fornari (2019). A ativação do catalisador foi realizada com fluxo constante de nitrogênio ou hidrogênio com rampa de aquecimento de $5\ °C.\ min^{-1}$, conforme segue a Tabela 1 (FORNARI, 2019).

Tabela 1. Procedimento para ativação do catalisador.

Corrente gasosa	Vazão ($mL.min^{-1}$)	Duração (min)	T (°C)
N2	50	*	T_a – 100
N2	50	60	100
H2	60	*	100 - 200
H2	60	30	200
H2	60	*	200 - 300
H2	60	60	300
N2	25	*	300 - T_a

*: Tempo necessário para a transição de temperatura com uma taxa de $5\ °C.\ min^{-1}$.

Sendo T_a a temperatura ambiente. Os ensaios experimentais de Fornari (2019) ocorreram em 300 °C e pressão atmosférica com taxa de aquecimento de $5\ °C.\ min^{-1}$, com vazão molar de $3{,}2\ mmol.\ min^{-1}$ de metanol, $9{,}7\ mmol.\ min^{-1}$ de água, $3{,}7\ mmol.\ min^{-1}$ de nitrogênio e 200 mg de catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Os dados de conversão, vazão molar e seletividade média foram obtidos a partir de uma alimentação contendo $0{,}25\ g.\ min^{-1}$ de metanol e água.

O teste catalítico realizado pelos autores (2020) reproduziu essas mesmas condições operacionais e de alimentação, em um minirreator de aço inox com 1 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno, em um forno elétrico com controlador FE50RP da Flyever.

Modelagem matemática e simulação numérica

De acordo com Purnama et al. (2004) a rota mais comum para obtenção de hidrogênio a partir de metanol ocorre através da reação de reforma a vapor (equação 1).

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2 \quad (1)$$

Simultaneamente, ocorre a reação de deslocamento gás-água (equação 2).

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO \quad (2)$$

As leis de velocidades para as reações 1 e 2 foram propostas por Purnama et al. (2004) de acordo as equações 3 e 4, respectivamente.

$$r_1 = k_1.P_M^{0,6}.P_W^{0,4} \quad (3)$$

$$r_2 = k_2.P_{CO_2}.P_{H_2} - k_3.P_{H_2O}.P_{CO} \quad (4)$$

Para a modelagem matemática, foi considerado um reator de leito recheado isotérmico sem queda de pressão; vazão volumétrica constante; regime permanente e propriedades constantes.

O balanço molar foi expressado pela equação diferencial ordinária para uma espécie química genérica i com vazão molar F_i em função da massa de catalisador (Φ), descrito pela equação 5 (TESSER; DI SERIO; SANTACESARIA, 2009).

$$\frac{dF_i}{d\Phi} = \sum_{i=1}^{N_R} \vartheta_{i,j}.r_j \quad (5)$$

Para a velocidade da reação específica, que depende da temperatura de operação do reator, foi utilizada a equação de Arrhenius (equação 6).

$$k_j = A_j.\exp\left(-\frac{E_{A_j}}{R}.\frac{1}{T}\right) \quad (6)$$

Sendo o componente $i =$ metanol (M), água (W), hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e j a reação (reação 1, 2 ou 3 – reação reversa da equação 2); F_i é a vazão molar do

componente químico i; Φ é a massa de catalisador; $\vartheta_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j (positivo para produtos e negativo para reagentes); r_j é a lei de velocidade; k_j é a velocidade específica de reação; A_j é o fator pré-exponencial; E_{A_j} é a energia de ativação; T é a temperatura em que a reação ocorre e R é a constante dos gases ideais.

Para a determinação da pressão parcial de cada componente durante a reação (P_i), utilizou-se a composição da mistura, de forma que se obteve:

$$P_i = P_0 . \frac{F_i}{F_T} \quad (7)$$

Sendo a vazão molar total expressa pela equação 8.

$$F_T = \sum_{i=1}^{N_C} F_i \quad (8)$$

P_i é a pressão parcial de um componente químico i e P_0 é a pressão total no interior do reator.

As energias de ativação para cada reação (considerando a reação reversa de deslocamento gás-água a reação 3) são dadas pelas equações de 9 a 11.

$$E_{A1} = 76\ kJ\ mol^{-1} \quad (9)$$

$$E_{A2} = 108\ kJ\ mol^{-1} \quad (10)$$

$$E_{A3} = 67\ kJ\ mol^{-1} \quad (11)$$

Os fatores pré-exponenciais da equação de Arrhenius para as reações 1, 2 e para reação reversa de deslocamento de gás-água (3), estão dispostos nas equações 12, 13 e 14.

$$A_1 = 8{,}8x10^8\ s^{-1} g_{cat}^{-1} \quad (12)$$

$$A_2 = 6{,}5x10^9\ bar^{-1} s^{-1} g_{cat}^{-1} \quad (13)$$

$$A_3 = 4{,}0x10^7\ bar^{-1} s^{-1} g_{cat}^{-1} \quad (14)$$

O modelo matemático apresentado acima foi simulado no *software* Matlab® utilizando as condições iniciais e dados de temperatura e de pressão de acordo com a seção de Ensaio Experimental. Para resolver o sistema de equações diferenciais representados pela expressão genérica da equação 5, para os componentes metanol (M), água (W), hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO), utilizou-se a sub-rotina ODE45.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações do catalisador

Os resultados obtidos pela espectroscopia de absorção atômica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos da composição por absorção atômica de Autoria Própria (2020) e da composição otimizada por Fornari (2019).

Trabalho	Cu (%)	Zn (%)	Desvio (%)[a]
Autoria Própria (2020)	20,7	13,4	7,2
Fornari (2019)	19,2	11,2	16,4

[a]: Calculado em relação aos dados de Fornari (2019).

De acordo com a Tabela 2, observa-se que os percentuais obtidos de Cu e Zn foram satisfatórios, visto que os desvios relativos à composição otimizada foram razoavelmente pequenos. As variações podem ocorrer em função de umidade contida nos precursores metálicos e/ou no suporte do catalisador.

Para verificar a superfície do catalisador sintetizado, obteve-se as Figura 1 e 2, contendo imagens de MEV e MET, respectivamente.

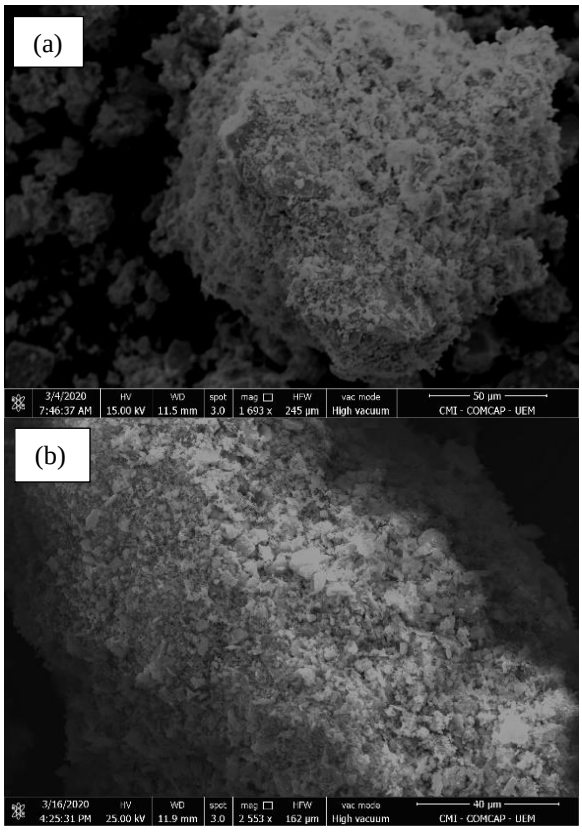


Figura 1. Imagens de MEV do catalisador otimizado: a) Ampliação em 50 µm; b) Ampliação em 40 µm.

De acordo com a Figura 1, observa-se que a deposição das fases ativas de CuO e ZnO ocorreu de forma homogênea, uma vez que não há aglomerados com maior densidade eletrônica ao longo de toda superfície. Além disso, não houve perda de porosidade, sugerindo que a deposição metálica possa ter ocorrido tanto nos poros quanto na superfície externa do catalisador, ou ainda inserido na estrutura da alumina.

Na Figura 2 são apresentadas as microscopias eletrônicas de transmissão. Não foram observados planos cristalográficos das fases que compõem o catalisador. Entretanto, regiões mais densas eletronicamente (em destaque nas Figura 2a e Figura 2b) indicam elevada dispersão da fase ativa. Portanto, não houve formação de *cluster*s de CuO ou ZnO durante a síntese do catalisador.

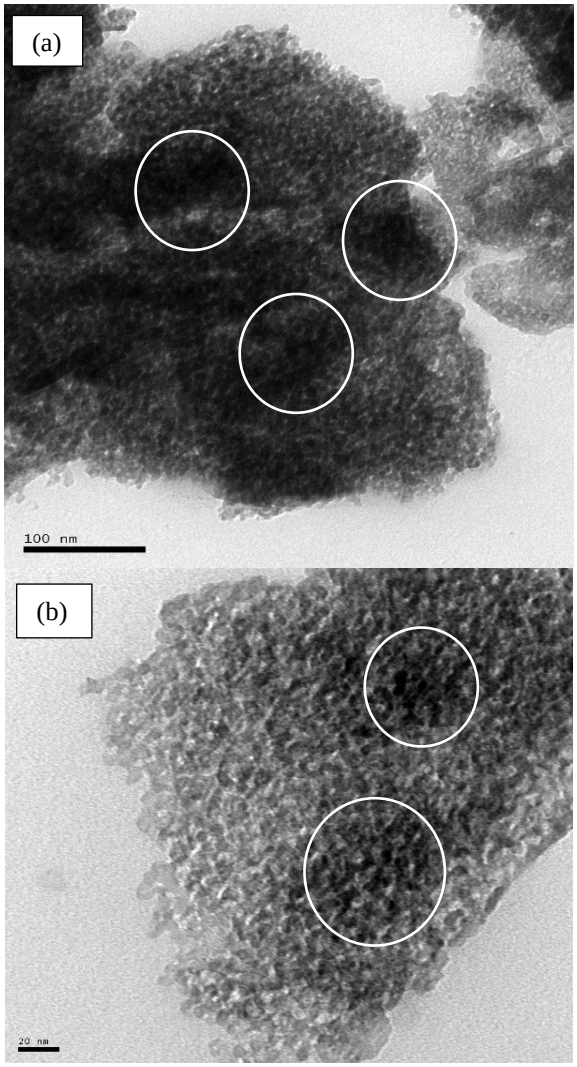


Figura 2. Imagens de MET do catalisador otimizado: a) Ampliação em 100 nm; b) Ampliação em 20 nm.

A Figura abaixo apresenta os dados experimentais obtidos nos testes catalíticos, ao longo de 220 min.

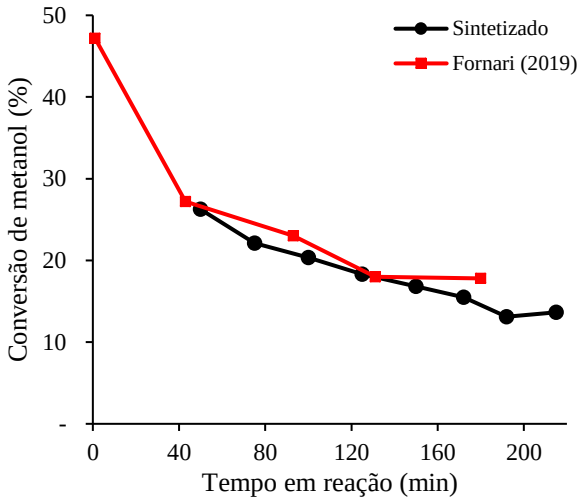


Figura 3. Avaliação do catalisador otimizado sintetizado pelos autores (2020) comparado com Fornari (2019).

Conforme observado pela Figura 3, os resultados experimentais foram similares aos obtidos por Fornari (2019), comparando os resultados adquiridos pelo catalisador em composição otimizada sintetizado pela própria, validando dessa forma o catalisador sintetizado pelos autores para o emprego na reforma a vapor de metanol.

Simulação numérica

Na Tabela 3 estão apresentados os valores obtidos por simulação e experimental. De acordo com os dados de conversão, seletividade a H_2 e CO_2, pode-se verificar que o modelo cinético proposto é válido para as condições experimentais obtida por Fornari (2019) desconsiderando qualquer desativação catalítica, em aproximadamente 1 min de reação.

Tabela 3. Resultados da simulação numérica e dos dados experimentais de Fornari (2019).

Trabalho	Conversão de metanol (%)	S_{H2} (%)	S_{CO2} (%)	Desvio (%)[a]
Fornari (2019)	47,2 ± 5,8	75,1 ± 3,4	24,9 ± 1,3	-
Simulação numérica	46,31	75,00	25,00	1,88

[a]: Calculado em relação a conversão de metanol (%)

Na Figura 4 é apresentada uma simulação do comportamento do reator para diversas massas de catalisador. Pode-se verificar que há maior consumo de metanol e água, o que acarreta o aumento da produção de hidrogênio e CO_2. Entretanto, nessas condições, não foi observada uma formação significativa de CO. A ausência deste subproduto

ocorre principalmente pelas condições de pressão e temperatura e por causa da alta seletividade do catalisador de CuO-ZnO-Al_2O_3.

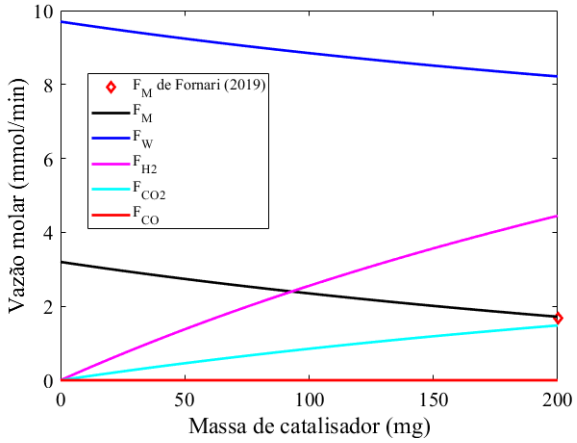


Figura 4. Vazão molar dos componentes em função da massa de catalisador.

Conforme apresentado na Tabela 3 e na Figura 4, os resultados da simulação foram satisfatórios tanto para a conversão de metanol, quanto nas seletividades de hidrogênio (S_{H2}) e dióxido de carbono (S_{CO2}), em comparação aos resultados obtidos nos experimentos de Fornari (2019). Isso indica que nestas condições, a desativação catalítica é desprezível e os parâmetros cinéticos propostos por Purnama et al. (2004) podem ser utilizados para simular o catalisador impregnado em composição otimizada.

Fornari (2019) obteve níveis não detectáveis de monóxido de carbono (CO), enquanto na simulação foi obtido $2{,}91\text{x}10^{-5}\,\text{mmol.min}^{-1}$, evidenciando dessa forma a baixa produção do próprio em função das condições de reação (temperatura, composição e pressão do reator), além da seletividade do catalisador. Este é um resultado positivo para aplicação desse catalisador em células a combustível, principalmente devido a sensibilidade de envenenamento por CO na própria.

CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações e teste catalítico demonstraram que a síntese do catalisador ocorreu de modo satisfatório, obtendo uma composição por meio da absorção atômica similar a composição teórica otimizada. As imagens de MEV e MET foram semelhantes ao encontrado na literatura, bem como os resultados experimentais realizados pelos autores, indicando que o catalisador é reprodutível.

Os resultados obtidos por simulação foram adequados em comparação com os dados obtidos pelos ensaios experimentais com o catalisador otimizado por Fornari (2019), validando dessa forma a escolha dos parâmetros cinéticos e as considerações utilizadas na modelagem matemática, sem considerar qualquer desativação catalítica.

A baixa formação de CO deve-se pela temperatura e pressão dos experimentos e pelo emprego do catalisador com alta seletividade para a reação 1. Sendo um resultado promissor, pois verificou-se a baixa formação de CO obtida tanto em simulação, quanto nos resultados experimentais de Fornari (2019) utilizando o catalisador em composição ótima, visto o potencial de economia na remoção de CO na aplicação de células de combustíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES.

REFERÊNCIAS

Badmaev, S. D. et al. Hydrogen production by steam reforming of dimethoxymethane over bifunctional CuO-ZnO/γ-Al_2O_3 catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 14052-14057, 2015.

Fornari, A. C. Otimização estatística da rota de síntese e composição de catalisadores inovadores sol-gel destinados à reforma a vapor do metanol. Tese de Doutorado, UEM, Maringá, PR, Brasil, 2019.

Neto, R. M., Dos Santos, O. A. A., Jorge, L. M. M. Modelagem e simulação de um reator isotérmico de reforma a vapor de metanol. *Acta Scientiarum – Technology*, v. 36, n. 2, p. 295-301, 2014.

Purnama, H. et al. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al2O3 catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 259, n. 1, p. 83-94, 2004.

Tesser, R., Di Serio, M., Santacesaria, E. Methanol steam reforming: A comparison of different kinetics in the simulation of a packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 154, n. 1-3, p. 69-75, 2009.