

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

BRUNO MISAEL VEDOVATTE

**CONSTRUÇÃO DE UMA UNIDADE DE REFORMA A VAPOR E
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (H₂) A PARTIR DO BIOGÁS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**LONDRINA
2013**

BRUNO MISAEL VEDOVATTE

**CONSTRUÇÃO DE UMA UNIDADE DE REFORMA A VAPOR E
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO (H₂) A PARTIR DO BIOGÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandre Sordi

**LONDRINA
2013**



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Construção de uma unidade de reforma a vapor e produção de hidrogênio (H₂)
a partir do biogás

por

Bruno Misael Vedovatte

Monografia apresentada no dia 21 de janeiro de 2014 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexandre Sordi
(UTFPR)

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

A Deus pelo dom da vida, aos meus pais Rubirval Cassio Vedovatte e Chirstine Misael Vedovatte pela educação dada, à Danyelle Raspchinski Souza pelo apoio nos momentos difíceis e aos meus verdadeiros amigos encontrados durante todo o período de graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a oportunidade de realizar esta graduação.

Agradeço aos meus familiares Rubirval Cassio Vedovatte, Christine Misael Vedovatte e Rafael Misael Vedovatte por me incentivar e apoiar durante todo o período de graduação.

Agradeço ao prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro pela orientação dada durante toda a pesquisa, e pelas inúmeras ocasiões em que permaneceu me auxiliando na execução do trabalho fora do horário de trabalho.

Agradeço à equipe do Laboratório de Energia e Termodinâmica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina por disponibilizar a infraestrutura necessária para desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Diretoria da UTFPR - Campus Londrina, na Figura do Prof. Marcos Massaki Imamura, pelos recursos cedidos que viabilizou todo este trabalho.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Londrina por disponibilizar a infraestrutura necessária para criação de imagens que foram utilizadas neste trabalho.

Agradeço a minha namorada Danyelle Rapschinski Souza pelo auxílio em diversas etapas do trabalho e pelo apoio dado durante todo o tempo de trabalho.

Agradeço aos meus amigos Leandro Landi Ribeiro Rocha, Gustavo de Sotti, Vinicius Deganutti de Barros, Lucas Matveichuk Chernev e Lucas Alves Maroubó por, de diversas maneiras, me auxiliarem durante todo o período de graduação.

RESUMO

Vedovatte, Bruno. Construção de uma unidade de reforma a vapor e produção de hidrogênio (H₂) a partir do biogás. 2013. 54 f. Monografia (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

O hidrogênio é o combustível de menor impacto ambiental em termos de emissões atmosféricas e é considerado a alternativa mais promissora aos combustíveis fósseis para aplicações em centros urbanos. Uma forma de produção de hidrogênio de baixo custo é a reforma catalítica de hidrocarbonetos. Este trabalho apresenta o projeto, construção e avaliação inicial de um sistema para reforma a vapor do biogás com a finalidade de gerar hidrogênio como vetor energético. Cada etapa unitária do sistema foi desenvolvida para compor o sistema em escala de bancada. O sistema de reforma desenvolvido utiliza como catalisador um material de custo mais baixo (Níquel depositado em γ -Al₂O₃). O catalisador foi obtido por impregnação em solução aquosa de cloreto de níquel, posteriormente o metal foi reduzido através de exposição a um fluxo constante de hidrogênio, durante 4h à 570°C. A caracterização morfológica do catalisador foi realizada através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A obtenção do processo de reforma foi confirmada indiretamente pela técnica eletroquímica de voltametria cíclica em solução eletrolítica contendo os gases de reforma dissolvidos. O sistema foi mantido em operação contínua e o desempenho geral do sistema e de suas partes componentes foram avaliados. Isso possibilitou o levantamento das alterações de projeto necessárias para garantir a operação controlada do processo de reforma e o aumento da taxa de conversão de metano em hidrogênio.

Palavras-chave: Reforma a vapor. Níquel em γ -Al₂O₃. Produção de hidrogênio. Biogás. Unidade de reforma a vapor

ABSTRACT

Vedovatte, Bruno. Hydrogen production by biogas catalytic reform process, 2013. 54 f. Monografia (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

Hydrogen is a low impact fuel in term of gaseous emission to the atmosphere, and is thus deemed as the most promising alternative to fossil fuels for use in urban centers. Low cost hydrogen can be produced by the catalytic reform of light hydrocarbons. In this study we present the steps of design, construction and assessment of the performance of a steam reform system of biogas for the production hydrogen as an energy vector. Every constituent part of the system was designed to assemble up into a bench scale reform unity. The catalytic bed of the reform unity used Nickel deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as catalyst, a low cost material suited to this purpose. The catalyst was prepared by impregnation of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support with nickel chloride solution followed by reduction in H_2 atmosphere for 4h at 570°C . The catalyst thus prepared was morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM). The occurrence of the chemical processes of steam reform have in the reactor chamber was indirectly confirmed by Cyclic Voltammetry of a electrolytic solution in which the gaseous products collected at the reactor exhaust were dissolved. The system was kept under continuous operation in order to evaluate its general performance and those of its constituent parts as well. This allowed us to assess the functionality of the system components, to identify design faults, and necessary improvements in order to guarantee a more controlled operation and improved overall performance

Keywords: Steam Reform, Ni catalysts, Hydrogen, Biogas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de energia elétrica através da combustão do biogás.....	11
Figura 2 – Taxa de conversão de metano em hidrogênio	16
Figura 3 – Desenho projetivo da unidade de reforma a vapor do metano. No detalhe: 1) Cilindro de H ₂ S, 2) Cilindro de CH ₄ + CO ₂ , 3) Cilindro de H ₂ , 4) Misturadores, 5) Umidificador, 6) Reator + forno, 7) Trocador de calor e 8) Fluxímetro	20
Figura 4 – Linha de produção de hidrogênio.....	21
Figura 5 - Linha de preparo e de regeneração do leito catalítico	22
Figura 6 - Parte das peças utilizadas para montagem	23
Figura 7 - Cilindros de gás (mistura e hidrogênio)	24
Figura 8 - Misturador	25
Figura 9 - Umidificador	26
Figura 10 - Reator	26
Figura 11 – Construção do forno: a) início dos trabalhos, b) produção da cápsula, c) instalação do equipamento de aquecimento do reator, d) preenchimento dos espaços vazios com massa refratária e e) equipamento em sua fase final.....	27
Figura 12 - Fluxímetro	29
Figura 13 - Unidade de reforma completa. Nos detalhes: Setas indicam as saídas ..	29
Figura 14 - a) Solução de níquel e b) material suporte durante o processo.....	32
Figura 15 - Inserção dos catalisadores depositados	32
Figura 16 - Catalisador de alumina e níquel reduzido.....	33
Figura 17 - exemplos de microscopia a) óptica e b) varredura	33
Figura 18 - Microscópio eletrônico	34
Figura 19 - Voltamograma cíclico da platina em NaOH 0,1 M. velocidade de	36
Figura 20 - Amostras designadas para o MEV.....	40
Figura 21 - Amostras do meio suporte sem deposição. a) Ampliação de 1200x e b) 2400x. Região com angulação - fronteira	41
Figura 22 - Amostras de meio suporte com deposição. a) Ampliação de 1200x e b) 2400x. Região com angulação – fronteira.	42
Figura 23 - Amostras de meio suporte sem deposição. a) Ampliação de 2.000x, b) 4.000x, c) 24.000x e d) 50.000x.....	43
Figura 24 - Amostras de meio suporte com deposição. a) Ampliação de 800x, b) 2.000x e c) 24.000x. Região central.....	44
Figuras 25 – a) e b) Voltamogramas cíclicos da platina em NaOH 0,1 M.....	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 O HIDROGÊNIO	13
2.2 PRODUÇÃO	14
2.2.1 Reforma a vapor de hidrocarbonetos.....	14
2.3 ASPECTOS DA CINÉTICA QUÍMICA E CATÁLISE	17
3 METODOLOGIA	20
3.1 ETAPAS DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO EM ESCALA DE BANCADA .	20
3.1.1 Reagentes de Reforma.....	24
3.1.2 Misturadores de gás	24
3.1.3 Umidificador de gás	25
3.1.4 Reator de reforma e forno de aquecimento	26
3.1.5 Tubulação	28
3.1.6 Fluxímetro.....	28
3.2 CONCEPÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	30
3.2.1 Procedimento analítico	30
3.2.2 Caracterização do leito catalítico	33
3.3 LINHA DE PRODUÇÃO DE H ₂	34
3.4 DETECÇÃO DA OCORRÊNCIA DO PROCESSO DE REFORMA.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 PROCESSO DE MONTAGEM E OPERAÇÃO DA UNIDADE DE REFORMA	38
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO LEITO CATALÍTICO.....	40
4.3 OCORRÊNCIA DE REFORMA DO BIOGÁS E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	
.....	44
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	48
REFERÊNCIAS	49
APÊNDICES	51

1 INTRODUÇÃO

A elevação da qualidade de vida do ser humano está intimamente ligada aos requisitos básicos de infraestrutura. Assim, pode-se dizer que o aumento crescente da taxa de produção industrial para atender as demandas da população gerou, entre tantas preocupações, a necessidade de criar um programa energético sólido. Devido a implantação desta visão constatou-se que o meio ambiente foi sacrificado em prol do desenvolvimento tecnológico.

Com o passar dos anos, observando a constante degradação do planeta, convenções ambientais surgiram para tentar, ao menos, conciliar o processo de produção com a conservação do meio ambiente. Como exemplo destas tentativas, cita-se a Conferência de Estocolmo (Suécia, 1972), ECO 92 (Rio de Janeiro – Brasil, 1992), Protocolo de Kyoto (Japão, 1997), RIO +10 (Rio de Janeiro – Brasil, 2002), RIO +20 (Rio de Janeiro – Brasil, 2012). Tendo em vista a degradação ambiental causada pela exploração de fontes não renováveis de energia, sobretudo dos combustíveis fósseis, polos de pesquisa passaram a investir em estudos que visassem a utilização de fontes energéticas alternativas que não poluíssem tão intensamente o meio ambiente, como a hidrelétrica, eólica, geotérmica, entre outras.

Entre as muitas formas de produção de energia consideradas como alternativas ou limpas destaca-se a geração de eletricidade ou de combustíveis a partir da biomassa existente, produzindo e utilizando produtos oriundos de processos de decomposição (gases e/ou combustível com maior poder calorífico) de matéria orgânica como matéria-prima.

Dentro dos processos de transformação da biomassa, sabe-se que a biodegradação de matéria orgânica em condições anaeróbicas, em escala mundial, gera entre 590-800 milhões de toneladas de metano (potencial agravante 21x maior em relação ao do CO₂ no fenômeno “efeito estufa”) na atmosfera (BOND, 2010). O biogás formado por esta degradação é composto essencialmente por metano, dióxido de carbono, além de traços de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e gás sulfídrico dependendo da matéria orgânica utilizada, como pode ser observado na tabela a seguir:

Tabela 1 – Composição do biogás

Compostos	Teor (%)	Formulação Química
Metano	55-75	CH ₄
Dióxido de carbono	25-45	CO ₂
Nitrogênio	0-3	N ₂
Hidrogênio	0-2	H ₂
Oxigênio	0-0,1	O ₂
Gás Sulfídrico	0-1	H ₂ S

Fonte: Manual Para Aproveitamento de Biogás (2009)

O biogás é utilizado em diversos países como combustível para combustão em fogões e motores, ou como matéria prima para geração de energia elétrica através de um conjunto turbina-gerador (Figura 1). No Brasil, o biogás é produzido e queimado em larga escala em aterros sanitários, porém, ainda não é aproveitado como fonte de energia, de forma consolidada.

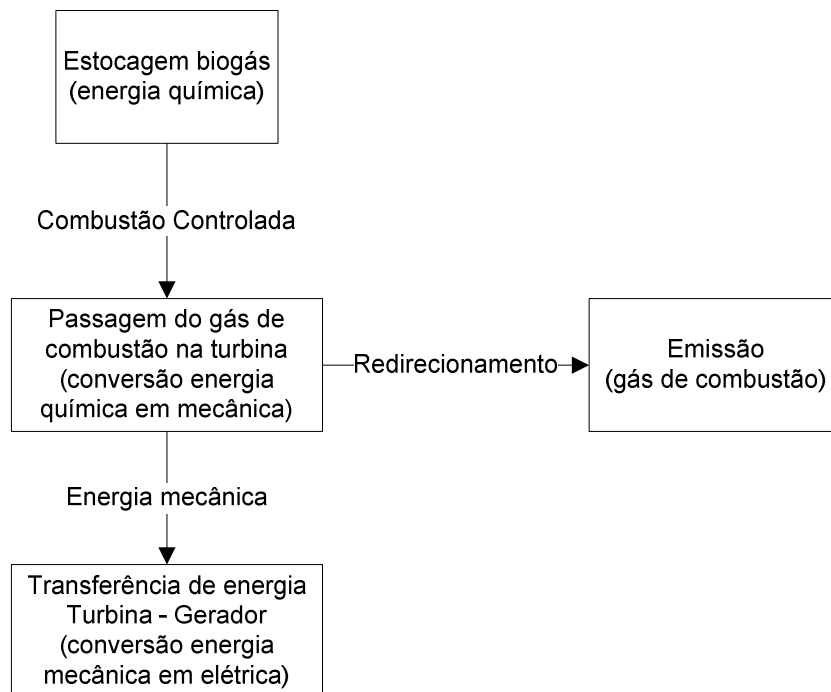


Figura 1 – Produção de energia elétrica através da combustão do biogás

Fonte: Próprio autor

Nos últimos anos, observou-se também a intenção de se utilizar o biogás como matéria prima para a produção de hidrogênio, um combustível com maior valor econômico agregado. Em escala global, o H₂ é produzido na ordem de cinco bilhões de m³ por ano, onde 50% são utilizados para a produção de fertilizantes de amônia,

37% em refinarias de petróleo, 8% para a produção de metanol e 5% em indústrias químicas e metalúrgicas (LU *et al.*, 2007).

Todavia, de acordo com Lu *et al.* (2007), quatro frentes tecnológicas elementares ainda precisam ser desenvolvidas para que a economia baseada no hidrogênio seja concretizada:

- Utilização mais frequente de fontes renováveis;
- Rede de disponibilização eficiente e amplamente difundida para a distribuição de H₂;
- Elevação do grau de eficiência de células combustíveis e de tecnologias de conversão de energia que utilizam o hidrogênio como matéria-prima;
- Purificação do hidrogênio e tecnologias de armazenamento.

Baseando-se nas informações apresentadas, constata-se que há um grande campo a ser explorado no que tange as etapas de produção de hidrogênio, desde logística de transporte até processos de produção e armazenamento final.

Desta forma, aliando a demanda crescente de energia com a possível geração e disseminação do processo de produção de um combustível através de uma fonte renovável, estabeleceu-se que seria de grande valia estudar o comportamento do processo de reforma a vapor do biogás para a produção do gás hidrogênio (H₂), a partir da construção de um reformador a vapor em escala de bancada. Levando em consideração todos os aspectos, tanto positivos quanto negativos inerentes ao processo de montagem.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O HIDROGÊNIO

Mesmo não sendo encontrado em seu estado puro nas condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio ainda é o composto químico mais abundante entre todos os conhecidos pelo homem. Possui densidade de aproximadamente 0,08 kg/m³ (em condições normais de temperatura e pressão) e é altamente inflamável.

De acordo com Midilli (2008), o H₂ pode ser obtido a partir de diversas fontes fósseis, tais como carvão, gás natural e outros hidrocarbonetos, através de muitas técnicas de produção como gaseificação, reforma ou pirólise. Este elemento é considerado como “combustível do futuro” uma vez que o processo de combustão do H₂ (Equação 1) não gera gases causadores do efeito estufa, como CO₂ e SO_x, e a utilização do mesmo para geração de eletricidade é mais energeticamente eficiente do que combustíveis fósseis.



A difusão do uso do H₂ tem como principal frente a utilização os veículos automotores, devido ao seu baixo impacto quanto a emissões atmosféricas. O hidrogênio tem emissão zero quando utilizado em conversores de baixa temperatura como as células a combustível tipo PEM (membrana trocadora de prótons). As montadoras *Honda* e *Hyundai*, por exemplo, iniciaram a produção em larga escala do *FCX-Clarity* e *Ix-35* (2013), respectivamente, veículos comerciais movidos a hidrogênio. No entanto, a popularização deste novo conceito ainda tem esbarrado em vários entraves, como o custo elevado de armazenamento de combustível e a necessidade de adequação dos centros urbanos para abastecimento dos veículos movidos a hidrogênio.

2.2 PRODUÇÃO

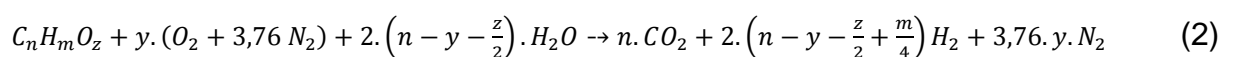
Em condições normais de temperatura e pressão, o H₂ não é encontrado em quantidade suficiente no ambiente para suprir toda a demanda mundial, seja como matéria prima para produção de outros compostos (NH₃, por exemplo) ou como combustível para geração de energia elétrica. Logo, faz-se necessário que sejam aplicadas várias técnicas de processamento químico para produzi-lo, tais como:

- Eletrólise da água;
- Reforma de hidrocarbonetos a vapor;
- Processo Fotobiológico;
- Gaseificação de biomassa e pirólise.

2.2.1 Reforma a vapor de hidrocarbonetos

Entre os métodos descritos, destaca-se a reforma de hidrocarbonetos a vapor (utilizado em larga escala pelas indústrias), no caso metano (CH₄), que em condições adequadas, forma o gás de síntese (H₂ e CO). Esta principal rota de produção de hidrogênio, predominante caracterizada por reações endotérmicas e irreversíveis, se baseia em uma reação sobre um catalisador que, sob as condições adequadas de temperatura, pressão e razão molar vapor de água:metano, gera hidrogênio gasoso e óxidos de carbono (CO e CO₂), juntamente com outros compostos em baixas frações molares (ACEVEDO, 2006; MURADOV *et al.*, 2008).

De acordo com Qi *et. al.* (2007), a reação genérica de reforma de qualquer combustível pode ser descrita da seguinte forma:



Os valores dos parâmetros e a eficiência teórica de reação podem ser encontrados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Tipos de combustíveis e eficiências máximas possíveis de reforma.

Combustível	$C_nH_mO_z$	n	m	Z	$\Delta h_f(\text{kcal/gmol})$	$m/2n$	X_o	Eficiência (%)
Metanol	CH ₃ OH	1	4	1	-57,1	2	0,230	96,3
Metano	CH ₄	1	4	0	-17,9	2	0,443	93,9
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	2	4	2	-116,4	1	0,475	94,1
Etano	C ₂ H ₆	2	6	0	-20,2	1,5	0,771	92,4
Etileno	C ₂ H ₄	2	6	2	-108,6	1,5	0,418	95,2
Etanol	C ₂ H ₆ O	2	6	1	-66,2	1,5	0,608	93,7
Penteno	C ₅ H ₁₀	5	10	0	-5,0	1	1,595	90,5
Pentano	C ₅ H ₁₂	5	12	0	-35,0	1,2	1,814	91,5
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	6	12	0	-37,3	1	2,143	90,7
Benzeno	C ₆ H ₆	6	6	0	11,7	0,5	1,784	88,2
Tolueno	C ₇ H ₈	7	8	0	2,9	0,57	2,161	88,6
Iso-octano	C ₈ H ₁₈	8	18	0	-62,0	1,13	2,947	91,2
Gasolina	C _{7,3} H _{14,8} O _{0,1}	7,3	14,8	0,1	-53,0	1,01	2,613	90,8

Fonte: Qi et.al. (2007)

A reforma envolve as reações de conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio, a reação de deslocamento (shift) gás-água e a reação global dadas (BESTETI, 2006), respectivamente, pelas equações (3), (4) e (5):



$$\Delta H_{298K}^0 = 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K}^0 = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298K}^0 = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Devido à diversidade de comportamento das reações químicas, algumas regras de cinética são usualmente empregadas para dimensionamento de vários reatores. Admitindo-se um catalisador ideal, no qual as reações químicas ocorrem infinitamente rápidas e o equilíbrio é atingido instantaneamente, a conversão do metano seria regida pela termodinâmica. Este procedimento é comumente utilizado para determinação das condições adequadas de pressão e temperatura para a reforma a

vapor (VASCONCELOS, 2006). Por esse método, pode-se concluir que a reação de reforma a vapor do biogás é favorecida em altas temperaturas e baixas pressões (VASCONCELOS, 2006). A Figura 2 ilustra os resultados desse método baseado na termodinâmica, onde são mostrados a proporção de equilíbrio termodinâmico dos produtos de reformas para diferentes razões vapor/C (mol de H₂O por átomo de carbono) de entrada no sistema em função da pressão e da temperatura (°C) de trabalho.

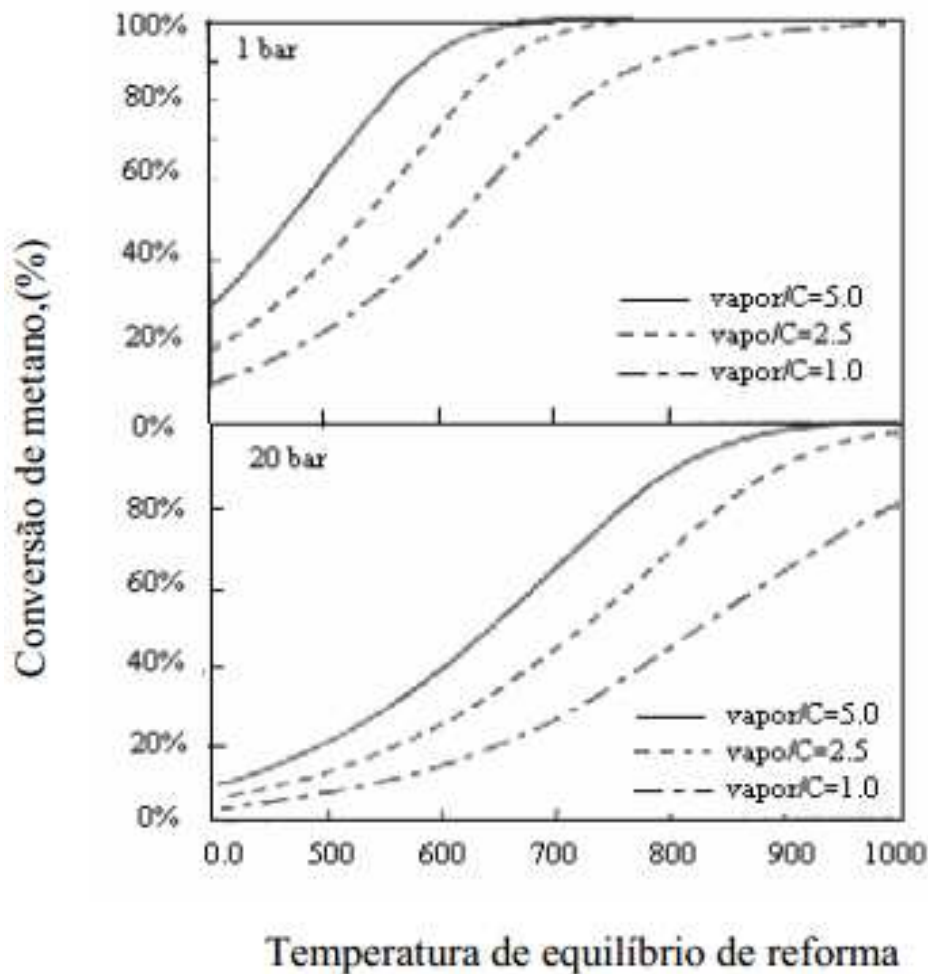


Figura 2 – Taxa de conversão de metano em hidrogênio na reforma a vapor de metano.
Fonte: VASCONCELOS (2006)

2.3 ASPECTOS DA CINÉTICA QUÍMICA E CATÁLISE

A análise termodinâmica anterior é baseada no pressuposto de que o tempo de retenção dos gases no interior do reator de reforma é infinitamente longo, de forma a permitir a obtenção do equilíbrio termodinâmico na mistura que irá reagir. Em situações reais em que as reações químicas devem ocorrer em tempos finitos, a cinética das reações é quem rege a eficiência de conversão do metano. Para que esse processo ocorra a taxas suficientemente elevadas é necessária a utilização de catalisadores apropriados. Um catalisador é definido como uma substância que aumenta a velocidade da reação em questão sem ser consumido. A eficiência do catalisador é o fator determinante para que a conversão se aproxime da extensão prevista pela termodinâmica (Figura 2) em tempos curtos. Isso permite que se obtenha alto grau de conversão (conforme limitado pela termodinâmica) com altas taxas de conversão (velocidade de reação) e assim alta taxa de produção de hidrogênio.

Os catalisadores utilizados nas reformas do metano e do biogás são usualmente compostos por ligas de níquel dispersas na forma de nanopartículas sobre suportes porosos como sílica (SiO_2) ou alumina (Al_2O_3) (XUAN *et al.*, 2009). Nessa forma o catalisador apresentará elevada área superficial mesmo em quantidades pequenas. Os catalisadores metálicos são comumente utilizados em reações que envolvam hidrogênio e hidrocarbonetos, onde o metal escolhido se torna o principal responsável pela realização da reação química. A utilização de catalisadores a base de metais não-nobres, como Ni e Co, também se torna atraente em função da disponibilidade e custo acessível desses metais (MEZALIRA, 2011).

No entanto, conforme as reações químicas ocorrem no interior do reator, há paralelamente a deposição de carbono no catalisador (formação de coque), desativando-o. Esse fato leva à diminuição da taxa de produção de hidrogênio até que a mesma inviabilize a continuidade do processo (ASHRAFI *et al.*, 2008).

Vasconcelos (2006) ressalta que as possíveis formas de desativação são envenenamento e o coqueamento. O envenenamento ocorre quando impurezas ou produtos induzem mudanças na superfície do catalisador ou na formação de outros compostos durante o processo de reforma. Por isso, este tipo de desativação é o um dos mais comuns no meio industrial de produção de hidrogênio, uma vez que existem

impurezas em tubulações de alimentação que são tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de serem removidas.

O coqueamento, de acordo com Loblet *et al.* (2013), é uma deposição que se dá quando o carbono, gerado pelo processo de quebra de alguma das quatro ligações possíveis de C-H do CH₄ durante a etapa de reforma, não conseguir se difundir no meio de arraste e também não conseguir ser oxidado pelo oxigênio atômico. Acumulando-se, portanto, na superfície do leito, encapsulando as partículas catalíticas.

Existem duas abordagens para contornar o problema da desativação do catalisador. Uma delas consiste em modificar o sistema para evitar ou minimizar o processo de desativação do leito catalítico a base de Ni, como a utilização de ligas de Ni com metais capazes de inibir a deposição de carbono (LUCRÉDIO *et al.*, 2012; ASHARAFI *et al.*, 2008) ou a dosagem controlada de oxigênio (O₂) na mistura reacional no reator (ARAKI *et al.*, 2009). Outra abordagem é a interrupção programada do processo para tratamento do leito catalítico para reativação do catalisador. A reativação do mesmo pode ser feita pelo tratamento com atmosfera rica em oxigênio para combustão do carbono:



A reação (6) é bastante rápida nas condições de operação do reator, porém o Ni também é oxidado nesse processo formando óxidos de Ni inativos para a reforma do metano, principalmente NiO e Ni₂O₃ (ARAKI *et al.*, 2009) como pode ser observado na reação (7) a seguir:



Dessa forma, um segundo tratamento com atmosfera de hidrogênio, reação (8), é necessário para redução dos óxidos de Ni:



A adoção desta última abordagem implica em diminuição da eficiência global do reator uma vez que parte do hidrogênio produzido é utilizada para regeneração do

catalisador. Entretanto, se essa diminuição de eficiência for minimizada pela otimização do processo de regeneração, este processo pode ser economicamente vantajoso se comparado às demais alternativas, principalmente àquelas implicam na utilização de ligas de Ni com metais nobres. Assim, o processo de produção conseguiria ser parcialmente regenerado, podendo ser reiniciado.

3 METODOLOGIA

3.1 ETAPAS DO PROCESSO PARA PRODUÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Com o intuito de se analisar a eficiência do processo de produção de hidrogênio através da reforma a vapor do biogás, dimensionou-se uma unidade de reforma, em escala de bancada, com componentes descritos nas sessões a seguir. Depois de usinadas, todas as peças foram lavadas com solução de detergente, e em segundo momento, as mesmas foram imersas em acetona durante 30 minutos para a remoção de óleos residuais do processo de fabricação.

O sistema em sua totalidade compreende duas linhas de passagem de gás, a primeira tem como objetivo realizar a produção de hidrogênio e a segunda em reativar o catalisador. O projeto do experimento se encontra na Figura 3 a seguir.

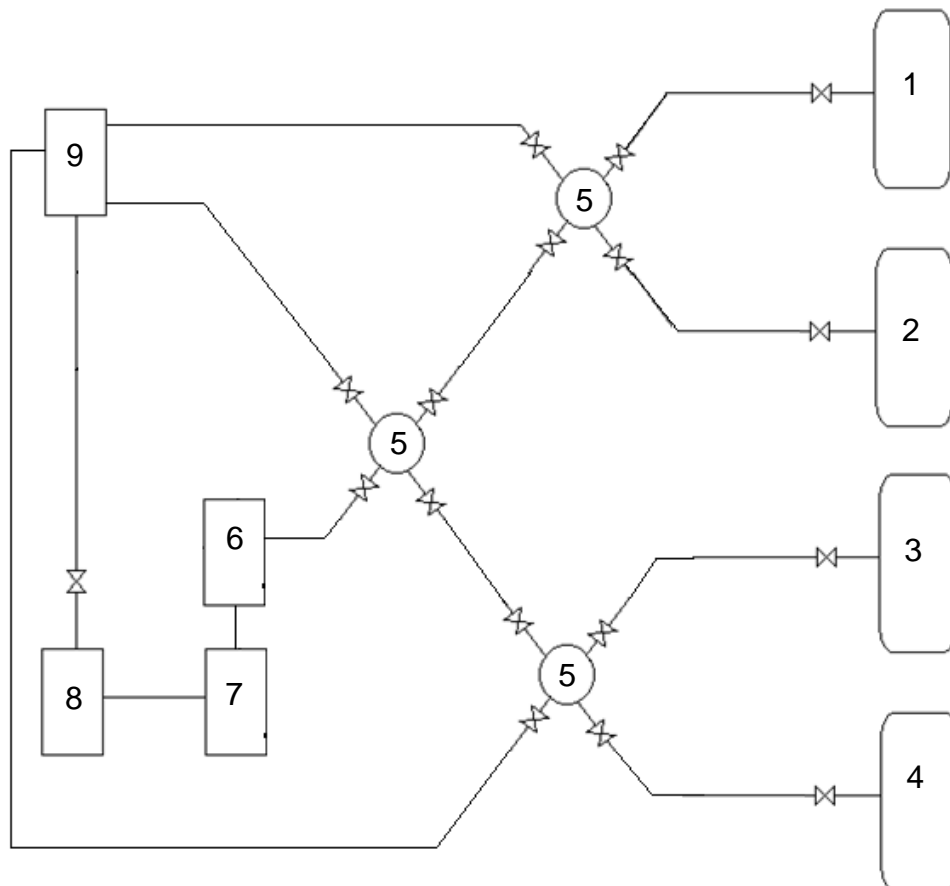


Figura 3 – Desenho projetivo da unidade de reforma a vapor do metano. No detalhe: 1) Cilindro de H₂S, 2) Cilindro de CH₄ + CO₂, 3) Cilindro de H₂, 4) cilindro de O₂, 5) Misturadores, 6) Umidificador, 7) Reator + forno, 8) Trocador de calor e 9) Fluxímetro.

Fonte: Próprio autor

A linha de reforma a vapor do metano, em sua totalidade, possui duas entradas de gás, mistura de metano e dióxido de carbono; e gás sulfídrico (Figura 4), misturador, umidificador, reator + forno, trocador de calor e fluxímetro. A segunda é composta por duas entradas para os gases hidrogênio e oxigênio, misturador, reator + forno, trocador de calor e fluxímetro (Figura 5). Em alguns trechos as linhas utilizam o mesmo caminho, assim o caminho a ser utilizado é definido por um conjunto de válvulas de admissão. Ressalta-se que todas as ligações até o fluxímetro serão mangueiras de borracha, facilitando a mobilidade desta etapa.

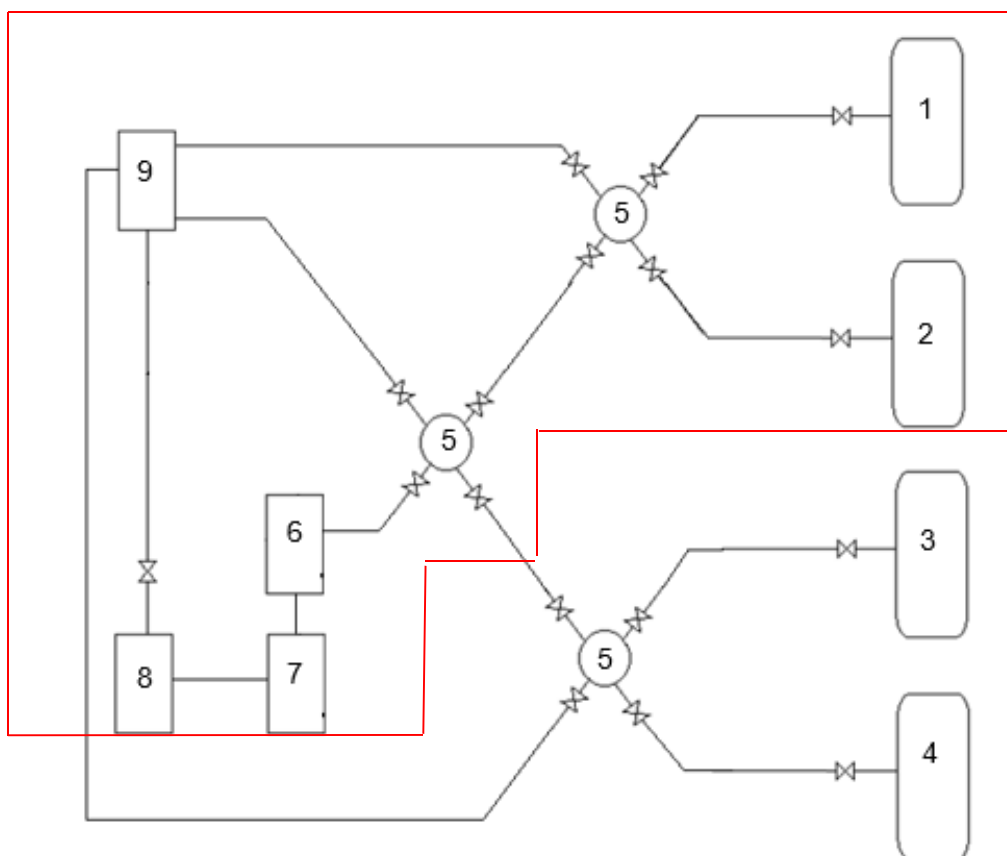


Figura 4 – Linha de produção de hidrogênio
Fonte: Próprio autor

Nesta configuração, os dois gases, mistura de metano e dióxido de carbono ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) e gás sulfídrico (H_2S), são direcionados através de uma tubulação até o primeiro misturador de gás, onde permanecem até que a mistura seja realizada completamente criando um composto completamente homogêneo. As vazões podem ser controladas pelo fluxímetro (o processo de funcionamento será descrito na Seção 3.1.6). A seguir, a mistura é direcionada até o umidificador para controle da relação vapor/C.

Por fim, o gás final é encaminhado até o reator para passar pelo processo de reforma. Ressalta-se que o procedimento alcança índices de produção satisfatórios se a temperatura do local de reforma estiver em torno de 700 °C, como mostrado no gráfico da Figura 2. Assim, para atender o requisito citado, o reator foi alocado dentro de um forno aquecido por resistência elétrica. O produto final contendo H₂ também poderá ser direcionado para o fluxímetro a fim de se obter a vazão de produção do gás final.

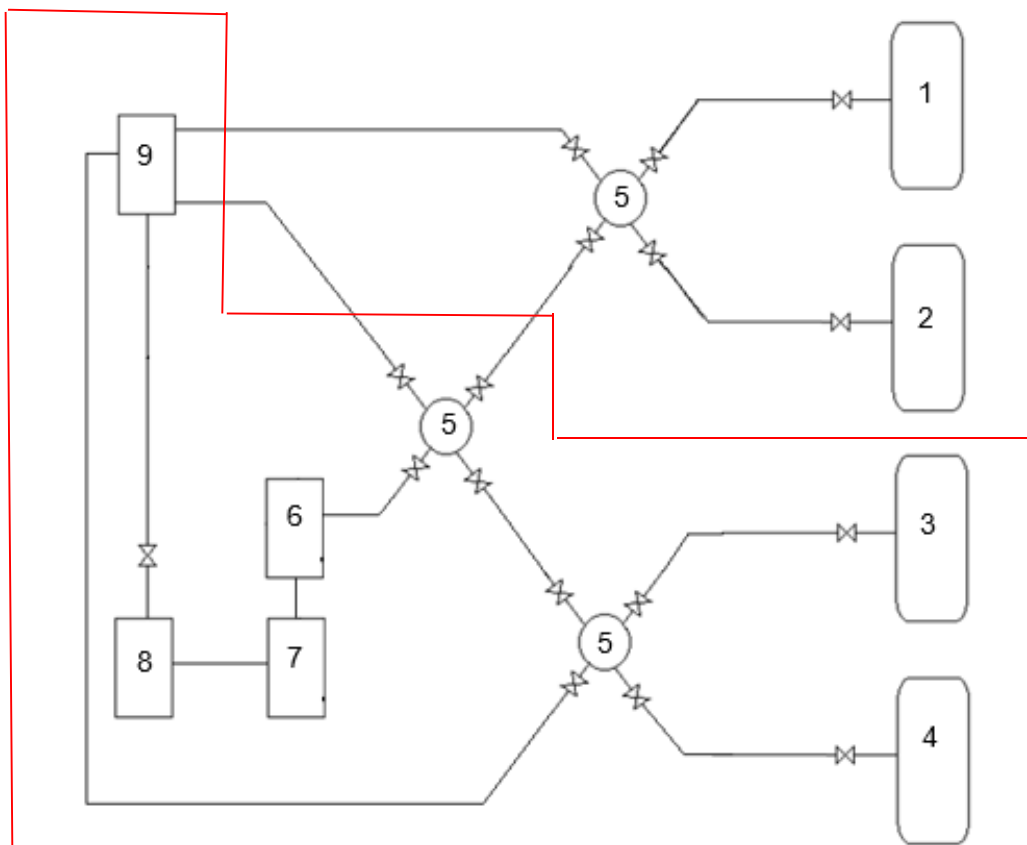


Figura 5 - Linha de preparo e de regeneração do leito catalítico
Fonte: Próprio autor

A segunda linha da unidade de reforma pode ser utilizada quando o reator apresentar taxa de produção ineficiente. Quando tal comportamento for detectado, o processo pode ser paralisado e o processo de regeneração do leito catalítico iniciado. A primeira etapa tem como objetivo retirar o carbono e demais impurezas depositadas nos catalisadores durante a reforma. O procedimento padrão de regeneração pede que seja interrompido o fluxo de biogás e seja iniciada a passagem de O₂ puro. Nessa fase, deverá ser observada a presença de CO₂ no gás final da unidade de reforma

oriundo da oxidação do carbono depositado no leito. Quando não se observar mais nenhuma taxa de CO_2 no gás de saída, a passagem do oxigênio é interrompida.

Conforme explicado na Seção 2.3, o níquel também será oxidado com a passagem do oxigênio puro. Desta forma, a fim de se minimizar este efeito, após a retirada total do carbono, o fluxo de O_2 deverá interrompido e será dado início a passagem de H_2 . O hidrogênio provocará a redução dos óxidos de níquel, resultando na produção final de vapor d'água. Todo o NiO foi reduzido ao níquel metálico original quando não se constata mais a presença de H_2O no gás final.

A partir do projeto proposto, todas as peças foram dimensionadas e confeccionadas (Figura 6). Os tópicos a seguir detalham cada elemento da unidade de reforma a vapor.



Figura 6 - Parte das peças utilizadas para montagem da unidade de reforma a vapor.
Fonte: Próprio autor

Vale ressaltar que toda a teoria apresentada nesta seção corresponde ao conceito da unidade completa. Como este trabalho teve como objetivo construir a etapa principal do experimento e analisar o *start-up* da produção de hidrogênio, algumas etapas complementares da unidade não foram abordadas, tais como a regeneração do leito catalítico por O_2 e H_2 e a utilização do H_2S na composição do biogás sintético.

3.1.1 Reagentes de Reforma

De acordo com a Tabela 1 citada na Seção 1, o biogás é constituído essencialmente por metano e dióxido de carbono. Para simulação do mesmo utilizou-se uma mistura sintética de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (99,99%, Linde) em uma relação de 1,5:1, respectivamente.

Também se utilizou um cilindro contendo gás de hidrogênio (99,999%, Linde) para as demais etapas do processo de reforma a vapor, redução do leito catalítico e regeneração dos catalisadores. A Figura 7 a seguir demonstra os cilindros utilizados, em amarelo (Hidrogênio) e embalagem verde (Mistura de metano e dióxido de carbono).



Figura 7 - Cilindros de gás (mistura e hidrogênio)
Fonte: Próprio autor

3.1.2 Misturadores de gás

Foram utilizados dois misturadores de gases construídos em aço inoxidável 304 (Figura 8). As dimensões para estas peças estão contidas no Apêndice A.

Este equipamento teve a função promover a mistura dos gases que foram inseridos na unidade de reforma a vapor. Os ângulos adotados entre as entradas do misturador foram determinados com o intuito de fazer com que os gases de entrada colidissem nas paredes da peça, fazendo com que fiquem mais tempo na câmara, forçado uma mistura turbulenta e impedindo o escoamento direto. Desta maneira, é plausível afirmar que haveria uma mistura completa de todos os reagentes alocados no sistema.

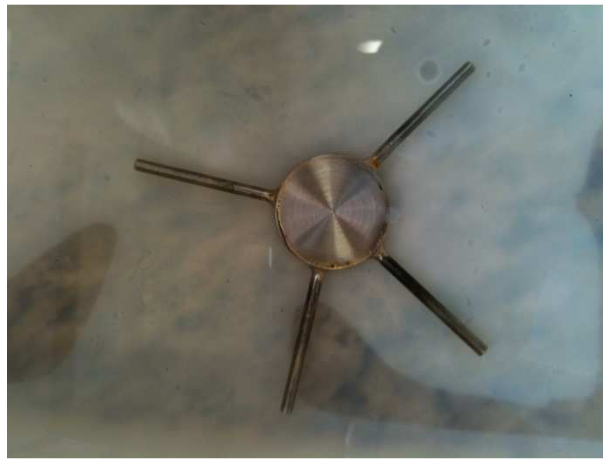


Figura 8 - Misturador
Fonte: Próprio autor

3.1.3 Umidificador de gás

O umidificador é uma etapa unitária que teve como função controlar a porcentagem de vapor de H_2O da mistura a ser reformada, uma vez que a eficiência final do processo está estritamente relacionada à fração de água presente no início do tratamento. O funcionamento do umidificador é baseado no controle de temperatura da água contida no mesmo. O biogás é borbulhado no umidificador, onde arrasta consigo certa quantidade de água no estado de vapor. Uma vez que a taxa de evaporação da água é função da temperatura, a quantidade de água arrastada (sua proporção na mistura reacional) é determinada pela temperatura da água líquida no umidificador. Todo o dimensionamento desta peça está contido no Apêndice B. A Figura 9 abaixo mostra o equipamento instalado na unidade de reforma de hidrogênio. Adicionou-se um volume controlado de água e o equipamento foi aquecido através de

uma fita de aquecimento. A temperatura da água no interior do umidificador foi controlada por um conjunto termopar-multímetro.



Figura 9 - Umidificador
Fonte: Próprio autor

3.1.4 Reator de reforma e forno de aquecimento

A unidade central do sistema de reforma é o reator que contém o leito catalítico (Figura 10), dentro do qual ocorre o processo de reforma propriamente dito. Nesse trabalho o reator foi construído em aço inox 304, de acordo com o desenho detalhado no Apêndice C. Neste local, o biogás entra em contato com o leito catalítico formado por catalisadores dispersos de Ni sobre “pellets” de alumina, produzidos pelo método de impregnação (XUAN *et al.*, 2009).



Figura 10 - Reator
Fonte: Próprio autor

Pelo fato do processo de reforma a vapor requerer altas temperaturas, o reator foi alocado dentro de um forno para aquecimento. A temperatura interna também foi monitorada constantemente através de um conjunto termopar-multímetro. Estabeleceu-se um limite máximo de funcionamento de 700°C devido a possível degradação do leito catalítico composto por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (VASCONCELOS, 2006).

O forno do experimento proposto consiste em uma peça onde o reator foi instalado. O objetivo principal deste equipamento foi além de proteger o reator, evitar a troca térmica do reator com o ambiente externo. Para montagem desta etapa utilizou-se uma chapa de metal, isolante térmico, fibra cerâmica refratária, fios de cobre e um potenciômetro para controle da taxa de aquecimento. O aquecimento do reator foi realizado por resistência elétrica.

Utilizou-se a chapa de metal na confecção de uma cápsula que comportasse o tamanho o reator propriamente dito. Por causa da folga existente entre o reator e as paredes do forno, preencheu-se com isolante térmico e manta cerâmica refratária todo o espaço vazio da cápsula a fim de se evitar qualquer transferência de calor entre paredes do reator e com o ar atmosférico. As Figuras 11.a; 11.b; 11.c; 11.d e a seguir ilustram as etapas de construção da unidade.



Figura 11 – Construção do forno: a) produção da cápsula, b) instalação do equipamento de aquecimento do reator, c) preenchimento dos espaços vazios com massa refratária e d) equipamento em sua fase final.

Fonte: Próprio autor

3.1.5 Tubulação

Toda a tubulação utilizada no experimento foi confeccionada em aço inoxidável 304 com o mesmo diâmetro dos bocais de saída e entrada das peças, com o intuito de direcionar o biogás em todo o processo de reforma a vapor.

3.1.6 Fluxímetro

O fluxímetro (medidor de vazão) construído tem como princípios físicos-chave as relações hidrostáticas. Utilizou-se para confecção do mesmo uma pipeta de 1 mL e uma proveta de 50 mL (Figura 12). Após o fechamento da válvula do fluxo de gás, insere-se água na proveta. De acordo com a teoria de vasos comunicantes, o volume de água se descolará da proveta para pipeta até que atinja o mesmo nível. Posteriormente, a válvula de gás será aberta e o mesmo fluíra pela pipeta. Desta forma, através do monitoramento da taxa de deslocamento da coluna de água será possível prever a vazão de escoamento do gás.

Através de uma análise do projeto da unidade presente na Figura 3, observa-se que será utilizado o mesmo fluxímetro para medição de vazão em vários pontos do experimento. Esta prática foi viável porque se destinou uma saída de cada misturador exclusivamente para se trabalhar com a medição de fluxo. A entrada de gás do fluxímetro é composta por uma mangueira de borracha maleável, a fim de propiciar a captação de gás em vários pontos da unidade de reforma.

Em relação a este equipamento, vale ressaltar dois pontos distintos: Não há possibilidade de se realizar a medição da vazão de entrada dos gases juntamente com outro processo (reforma ou reativação do leite), uma vez que todo o fluxo de gás deve ser direcionado ao fluxímetro. Também há como monitorar a vazão em dois pontos ao mesmo tempo.

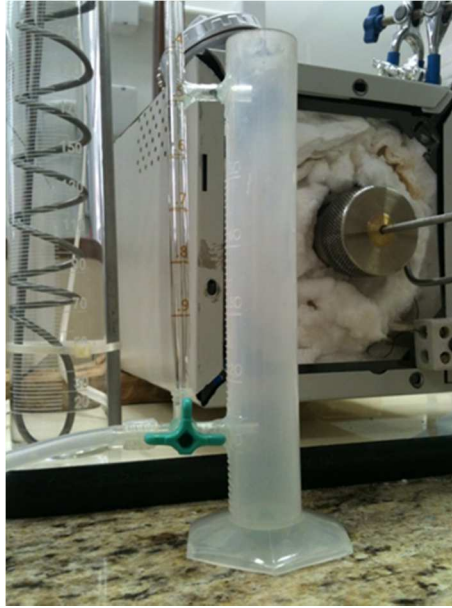


Figura 12 - Fluxímetro
Fonte: Próprio autor

Após todas as descrições de cada etapa do sistema de reforma a vapor, a Figura 13 a seguir ilustra todo o equipamento construído. São encontrados na Figura: 1) cilindro de CH_4 , 2) cilindro de H_2 , 4) misturadores, 5) umidificador, 6) reator + forno, 7) trocador de calor – resfriamento do gás de saída e 8) fluxímetro.

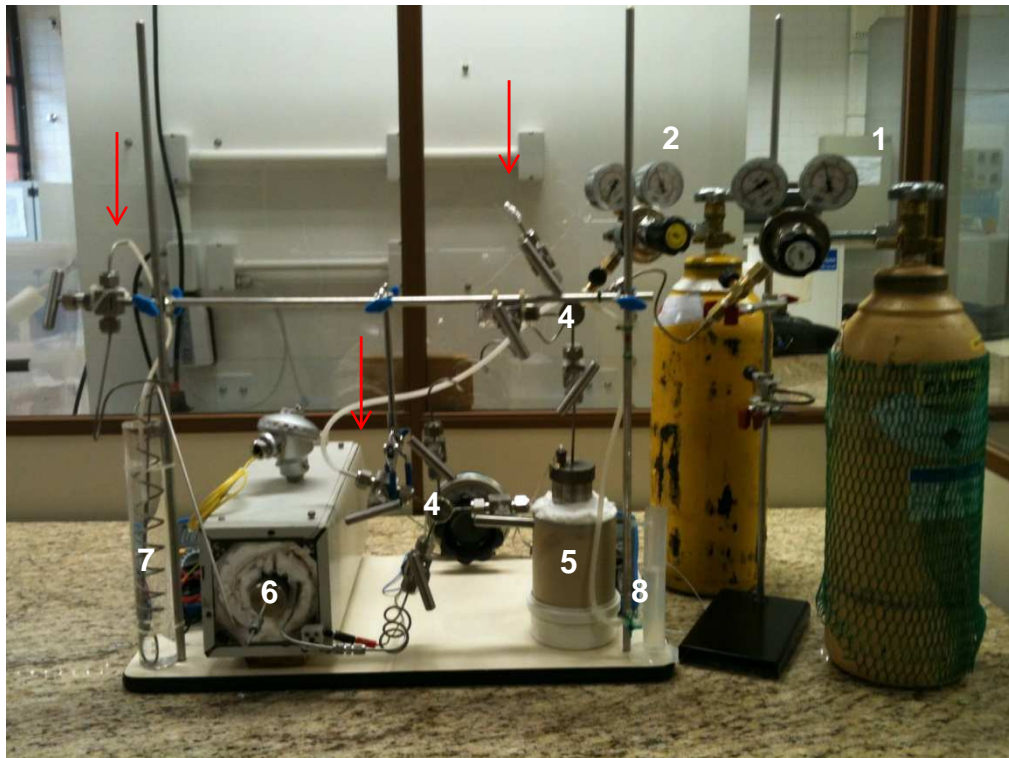


Figura 13 - Unidade de reforma completa. Nos detalhes: Setas indicam as saídas de gás para medição de vazão. Numeração indica os itens especificados pela Figura 3.
Fonte: Próprio autor

3.2 CONCEPÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

3.2.1 Procedimento analítico

Para a elaboração do leito catalítico utilizou-se como meio suporte o óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta área superficial (Alfa Aesar) e sal cloreto de níquel II ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor do catalisador, uma vez que catalisadores a base de metais nobres, mesmo mais ativos, possuem um custo comercial muito mais elevado. Vasconcelos (2006) relata que a alumina é comumente utilizada no processo de reforma a vapor por ser inerte sob o ponto de vista catalítico e por possuir alta estabilidade térmica, porém ressalta que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui uma estabilidade térmica menor que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo pouco estável a temperaturas maiores que 700°C , ocasionando um fechamento dos poros, reduzindo por consequência a área específica do material suporte. De acordo com Dias (2005), os catalisadores são preparados pela impregnação sucessiva de uma solução aquosa de sais metálicos em γ -alumina. Usualmente, a concentração de níquel utilizada em experimentos de reforma são em torno de 30% (m/m). No entanto, por fins didáticos este trabalho utilizou uma concentração de 10%. O equacionamento a seguir ilustra o método analítico utilizado para impregnação do níquel no meio suporte de alumina.

Dados:

P.M._(NiCl₂.6H₂O): 237,7 g.mol⁻¹

P.M._(Ni): 58,7 g.mol⁻¹

Concentração de Níquel em alumina: 10% m/m.

Volume de solução aquosa de Cloreto de Níquel II (adotada): 100 mL

Determinando a razão do peso molecular do níquel pelo cloreto de Níquel II, tem-se:

$$\frac{PM_{(Ni)}}{PM_{(NiCl_2 \cdot 6H_2O)}} = \frac{58,7 \text{ g.mol}^{-1}}{237,7 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,2469 \text{ m/m} \quad (9)$$

De acordo com Hameed (2013), a relação de Ni/Al₂O₃ deve ser calculada e dissolvida em H₂O. Adotou-se então uma solução aquosa de níquel (C_(Ni)) de 10 mg/ml com um volume total (V_i) de 100 mL. Assim, inseriu-se a seguinte quantidade de cloreto de Níquel II na solução:

$$PM_{(NiCl_2.6H_2O)}(g) = \frac{C_{(Ni)}(mg.ml^{-1})}{\left(\frac{PM_{(Ni)}}{PM_{(NiCl_2.6H_2O)}}\right)} \cdot \frac{100 ml}{1000} = \frac{10 mg.ml^{-1}}{0,2469} \cdot \frac{100 ml}{1000} = 4,05 g \quad (10)$$

O peso específico do pellet de alumina foi determinado através da relação estabelecida entre massa e volume (padronizado por utilização de béquer de 100 ml) do produto:

$$P_{(alumina)} = \frac{76,06g}{100 ml} = 0,7606 g.ml^{-1} \quad (11)$$

O volume útil do reator é determinado pela seguinte expressão:

$$V_{(Reator)} = \pi.r^2.h = \pi.(1,5875 cm)^2.(27 cm) = 213,77 cm^3 = 213,77 ml \quad (12)$$

Admitiu-se que o reator fosse completamente preenchido pelo leito catalítico, assim espera-se que haja uma massa total de alumina de:

$$MT_{(Leito)} = V_{(Reator)} \cdot P_{(alumina)} = 213,77 ml \cdot 0,7606 g.ml^{-1} = 162,59 g \quad (13)$$

A partir dos resultados encontrados, toda a massa de alumina dimensionada foi inserida em um béquer juntamente com a solução de cloreto de níquel II com o intuito de iniciar o processo de impregnação. O procedimento durou 24 horas e estabeleceu-se que todo o níquel presente na solução foi depositado no meio suporte.

As Figuras 14.a e 14.b ilustram a solução de níquel e o material suporte durante a deposição, respectivamente.

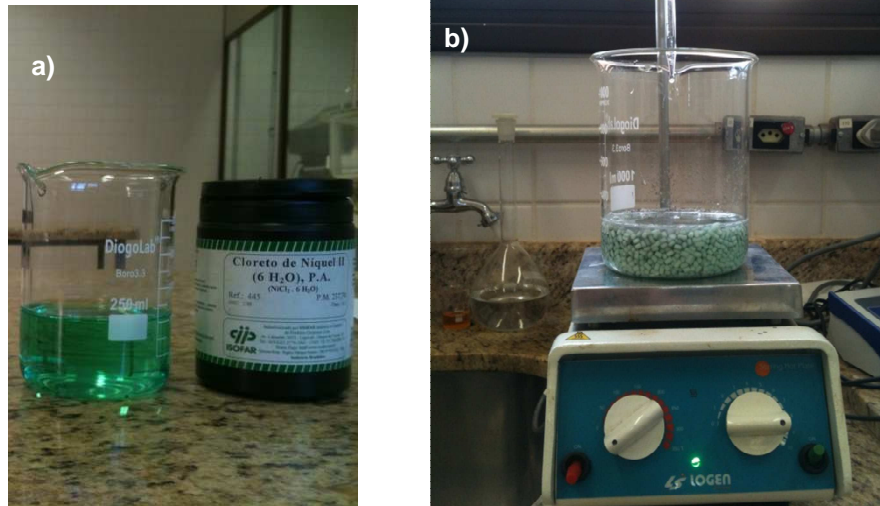


Figura 14 - a) Solução de níquel e b) material suporte durante o processo de deposição.
Fonte: Próprio autor

Quando o sal de níquel é depositado, o meio suporte apresenta além do próprio níquel, compostos de Cloro (Cl). Por isso, a segunda etapa do processo de elaboração do leito catalítico consistiu em retirar os compostos indesejados e reduzir o níquel presente no meio suporte em níquel metálico (Ni^0). Para isso, o leito catalítico foi inserido no reator (Figura 15) e exposto a uma vazão constante de hidrogênio puro a $570\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.



Figura 15 - Inserção dos catalisadores depositados com cloreto de níquel no reator para etapa de redução à base de hidrogênio
Fonte: Próprio autor

A Figura 16 a seguir mostra os pallets com níquel reduzido. No entanto, como o elemento não é classificado como nobre, quando entra em contato com o ar atmosférico gera novos compostos como óxidos de níquel.



Figura 16 - Catalisador de alumina e níquel reduzido
Fonte: Próprio autor

3.2.2 Caracterização do leito catalítico

O procedimento utilizado na etapa de caracterização do catalisador foi microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite um aumento muito mais refinado se comparado ao método de microscopia óptica (Figura 17.a). Enquanto esta tem um aumento de aproximadamente 2.000 vezes, o MEV (Figura 17.b) trabalha com uma ampliação de até 300.000 vezes do tamanho original da amostra.

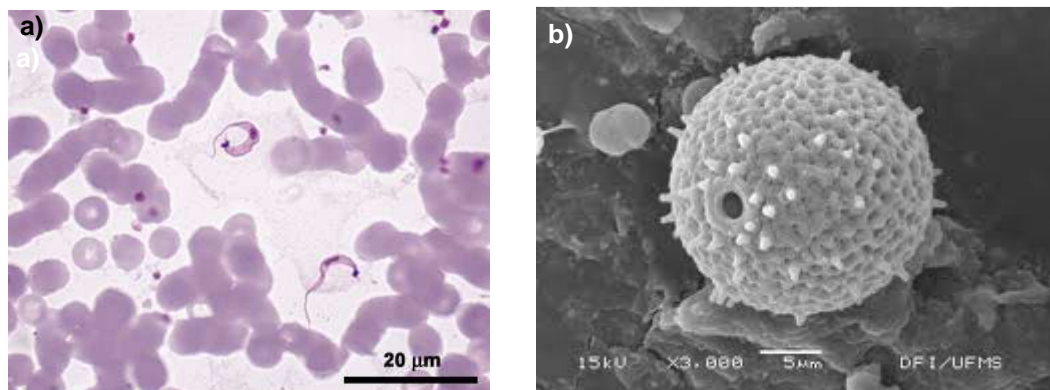


Figura 17 - exemplos de microscopia a) óptica e b) varredura
Fonte: Google imagens

A técnica de microscopia eletrônica consiste essencialmente em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma determinada amostra. A imagem obtida resulta da interação do feixe incidente com a superfície do corpo analisado.

De acordo com Vasconcelos (2006), a morfologia do catalisador (forma com que um metal se deposita no meio suporte), grau de interação metal-suporte, está fortemente relacionado com o seu método de preparo. A área metálica quantifica o grau de interação, sendo que geralmente a área aumenta com o aumento da concentração de níquel nos catalisadores enquanto o grau de dispersão metálica tende a diminuir. Todas as análises desta natureza foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina, através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Figura 18). A priori, tinha-se o pensamento de utilizar a técnica de SEM EDX para quantificação dos elementos no pré e pós impregnação, porém o equipamento do Laboratório Multiusuario apresentou alguns problemas que inviabilizaram o processo.



Figura 18 - Microscópio eletrônico de varredura QUANTA 200 - FEI
Fonte: Próprio autor

3.3 LINHA DE PRODUÇÃO DE H₂

O primeiro passo a ser tomado para produção de hidrogênio consistiu manter um fluxo constante de hidrogênio (13,5 mL/min) durante 15 minutos dentro do reator

de reforma à 650°C. Este procedimento é extremamente importante uma vez que tem a função de retirar toda impureza que possa ter sido alojada dentro do equipamento e absorvida pelo catalisador. Ressalta-se também a necessidade de se realizar um processo de purga (Ar, Ne ou He) após a passagem do fluxo de hidrogênio. Esta etapa tem como objetivo retirar todo hidrogênio que possa ter se depositado no equipamento e no reator, evitando desta um falso positivo no início do processo de reforma. Paralelo a isso, o umidificador permaneceu a uma temperatura de 80°C.

A seguir, a mistura foi direcionada até o umidificador para controle da quantidade de vapor de água que deveria ser inserida dentro do reator de reforma. Por fim, o gás final (vapor de H₂O e composto de metano e dióxido de carbono) foi encaminhado até o reator para que ocorresse o processo de reforma a vapor. Ressalta-se que o procedimento alcança índices de produção satisfatórios se a temperatura do local de reforma estiver em torno de 600-700 °C, no entanto a temperatura de trabalho pode ser diminuída caso o sistema tenha uma relação ótima de vapor/C e trabalhe em uma pressão próxima à atmosférica, como foi descrito na modelagem termodinâmica proposta por Vasconcelos (2006) sobre a reforma a vapor do metano. O produto final, gás contendo H₂, foi direcionado para um fluxímetro a fim de se obter a vazão de produção do gás final.

3.4 DETECÇÃO DA OCORRÊNCIA DO PROCESSO DE REFORMA

O método tradicional de detecção dos produtos de reforma é a cromatografia gasosa (GC) (e. g., MURADOV, *et al.*, 2008). Infelizmente tal técnica não pôde ser utilizada, pois o equipamento da UTFPR-LD se encontrava com problemas no sistema de injeção da amostra. Para contornar o problema, foi utilizada uma técnica eletroquímica para esse fim. A maioria dos sensores de gases utiliza em uma célula eletroquímica uma configuração com eletrodos de difusão de gás operando a potencial ou corrente constante (VIELSTICH *et al.*, 2003). No presente estudo, foi utilizada a técnica voltametria cíclica (BARD e FAULKNER, 2000) em solução aquosa de NaOH 0,1 M como eletrólito base. Foram utilizados eletrodos de platina como eletrodos de trabalho e contra-eletrodos. O eletrodo de referência utilizado foi um

eletrodo de calomelano saturado (SCE), em relação ao qual todos os potenciais são referidos.

No arranjo utilizado, os gases produzidos no reator de reforma foram borbulhados por 20 minutos na solução eletrolítica base. Este tempo é suficiente para que os componentes do gás oriundo do reator se dissolvam na solução até sua saturação (lei de Henry). Dessa forma, a concentração dos gases em solução é proporcional à sua pressão parcial na mistura de saída do reator. A presença desses compostos dissolvidos em solução pode ser detectada pelo seu efeito no voltamograma da platina policristalina, que possui um perfil bem conhecido na literatura (BARD e FAULKNER, 2000). A voltametria cíclica consiste em aplicar um sinal triangular de potencial entre dois limites com determinada taxa de varredura de potencial e registrar o valor da corrente elétrica através do sistema. A Figura 19 mostra o perfil do voltamograma cíclico da platina em NaOH 0,1 M na ausência dos gases de reforma. Na Figura 19, os picos característicos foram numerados e os processos correspondentes serão discutidos a seguir, pois dão suporte à detecção de H₂, CO e CO₂ por esse método. Na varredura anódica (de potencial crescente), O pico I-a é devido à oxidação de hidrogênio atômico adsorvido (H_{ads}) segundo:

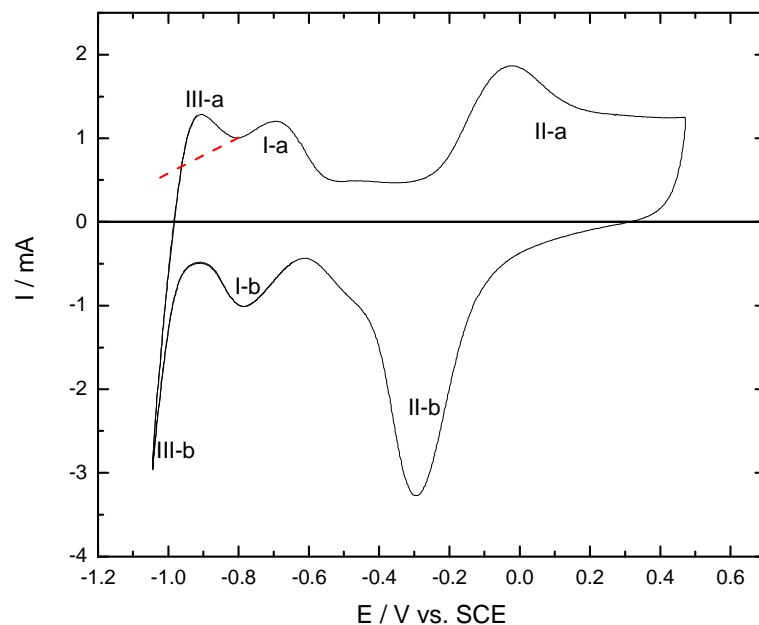
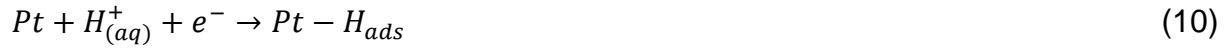


Figura 19 - Voltamograma cíclico da platina em NaOH 0,1 M. velocidade de varredura 50 mV/s

O Hidrogênio adsorvido foi formado pela adsorção em regime de subtensão (UPD) que resulta no pico I-b na varredura catódica (de potencial decrescente), de acordo com:



Como a quantidade oxidada no pico I-a é igual à formada no pico I-b, estes dois picos devem ter a mesma área (carga).

A região marcada como II-a na varredura anódica é associada com a formação de óxido/hidróxido superficial de Pt e ocorre em duas etapas resultado em um pico seguido de um platô:



O óxido de platina formado é reduzido na varredura catódica dando origem ao pico II-b, de acordo com o processo:



Por fim, o pico marcado em III-a é devido à oxidação de $H_{2(aq)}$ na proximidade do eletrodo segundo o processo global:



Como a solução não possui inicialmente H_2 dissolvido, este é produzido localmente na superfície pelo processo de redução de água na região III-b do voltamograma. Caso a varredura catódica fosse interrompida antes da região III-b ser atingida, não haveria produção local de $H_{2(aq)}$ e este pico não seria visto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSO DE MONTAGEM E OPERAÇÃO DA UNIDADE DE REFORMA

Após a montagem da unidade de reforma a vapor em escala de bancada, procederam-se os primeiros testes. Primeiramente, constatou-se que terminada as quatro horas de exposição do leito catalítico a um fluxo contínuo de H_2 a $570\text{ }^\circ\text{C}$, parte do conjunto de catalisadores, que se localizava próxima a tampa do reator, ainda se encontrava em seu estado inicial. Observando também a coloração final do reator propriamente dito após o período de aquecimento, notou-se que a região da tampa ainda se encontrava com uma coloração natural. Desta forma, concluiu-se que a temperatura medida pelo termopar-multímetro não representava o reator como um todo, e que o equipamento poderia apresentar valores mais baixos de temperatura nas regiões limítrofes.

Em uma segunda análise, percebeu-se que esse gradiente de temperatura foi crucial para um processo de redução mais eficiente, uma vez que a redução do Níquel ocorre a temperaturas em torno de $550\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$. Como a região da tampa se encontrou fora do forno, em contato direto com o ar, pode-se supor que a troca térmica prejudicou de forma considerável o processo de redução do catalisador naquela localidade. Este fato pode ser comprovado analisando novamente a Figura 16 da seção 3.2.1, que apresenta alguns pallets com uma coloração mais esbranquiçada. Assim, considera-se necessário para os próximos ensaios de regeneração e produção do leito catalítico, desenvolver uma maneira de isolar o reator como um todo dentro do forno para que a variação de temperatura encontrada seja a menor possível.

Uma terceira observação realizada no início da operação do sistema foi a falta de calibração da etapa de umidificação do processo. Para resolução deste problema sugere-se que seja realizada uma série de análises cromatográficas do gás de saída do reator, a fim de relacionar a temperatura de funcionamento do umidificador com a relação vapor da água/C. Outro ponto que deve ser considerado para os próximos é a confecção de uma linha que mantenha a temperatura de saída de umidificador. Desta forma o vapor d' água conseguirá chegar até o reator em seu estado inicial, sem sofrer uma potencial condensação. Atualmente, a linha está em contato direto

com o ar atmosférico, propiciando uma troca de energia constante. Outra consideração que deve ser feita sobre o umidificador é a forma de se medir o nível d' água no equipamento. Atualmente utiliza-se um tubo de pequeno diâmetro que, através do conceito de vasos comunicantes, indica a altura do líquido. Uma sugestão seria cortar uma parte da área lateral do umidificador e preencher com um material termicamente resistente transparente, com uma graduação já estabelecida em mL. Por fim, considera-se interessante instalar um novo local para reabastecimento de água no umidificador, atualmente, o procedimento é feito no mesmo ponto onde o termopar está instalado.

O último ponto analisado durante o start-up do equipamento foi a descoberta de um vazamento de gás na tampa do reator. A priori, acreditava-se que o mesmo seria hermético, no entanto, após algumas horas de funcionamento percebeu-se o vazamento. O problema foi detectado quando se decidiu instalar uma válvula de agulha na saída do trocador de calor, com o intuito operar o sistema acima da pressão atmosférica. Quando o aumento de pressão foi gerado, o gás de saída buscou o caminho mais simples para sair do sistema. Caso o reator fosse completamente hermético seria possível analisar um balanço de vazão no equipamento. Uma forma de sanar este problema seria instalar um anel de cobre (resistente a altas temperaturas) entre a tampa e o reator propriamente dito.

A fim de contornar o impasse em curto prazo no que tange a definição da vazão do gás de saída, tem-se que pela lei de Avogadro, um conjunto de gases que estão à mesma temperatura e pressão possui o mesmo número de mols e por consequência ocupam o mesmo volume. Aplicando esta lei no conceito de reforma a vapor do metano, pode-se afirmar que a reação que ocorre no reator possui seus gases reagentes e produtos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Desta forma, o único parâmetro que pode gerar uma variação nos volumes de entrada e saída é o balanço estequiométrico da reação química.

Partindo do pressuposto acima, de que a reforma não ocorre de forma completa e que não há um controle da quantidade de vapor de H₂O que entra no sistema, tem-se:



Realizando o balanço de mols:

$$1 + x \leftrightarrow 1 + 3 + x - 1 \quad (16)$$

$$1 \leftrightarrow 2 \quad (17)$$

Ou seja, a cada 1 mol de reagente que entra no reator, saem 2 mols a mais de produto. De forma análoga, pode-se dizer que se houver um regime de entrada de x mL/min de reagente, sairá $x+2$ mL/min de produto.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO LEITO CATALÍTICO

A bateria de aquisição de imagens do microscópio eletrônico de varredura buscou analisar a superfície de dois objetos distintos, o primeiro se tratou do meio suporte sem nenhuma deposição e o segundo foi o mesmo meio, porém com a deposição de níquel. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível alcançar aumentos de até 24000x, sendo possível observar partículas de até $2 \mu\text{m}$.

A Figura 20 mostra os objetos de estudo. As Figuras 21.a e 22.a seguir fazem uma comparação da superfície dos dois objetos de estudo. As Figuras foram coletadas em regiões fronteiriças, uma vez que desta forma foi possível gerar um ângulo de observação, sendo possível observar o perfil topográfico das superfícies.



Figura 20 - Amostras designadas para o MEV
Fonte: Próprio autor

A amostra 1 foi o meio suporte sem deposição, a amostra 2 foi o meio suporte com deposição do sal de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a 3 foi a alumina com deposição após

redução do níquel e retirada do cloro, por fim a amostra 4 é semelhante à 3, porém com um corte realizado na região transversal do pallet.

A Figura 21.a. apresenta uma aproximação de 1200x da amostra 1. Através de uma análise visual, é possível observar a presença de imperfeições na superfície do pallet.

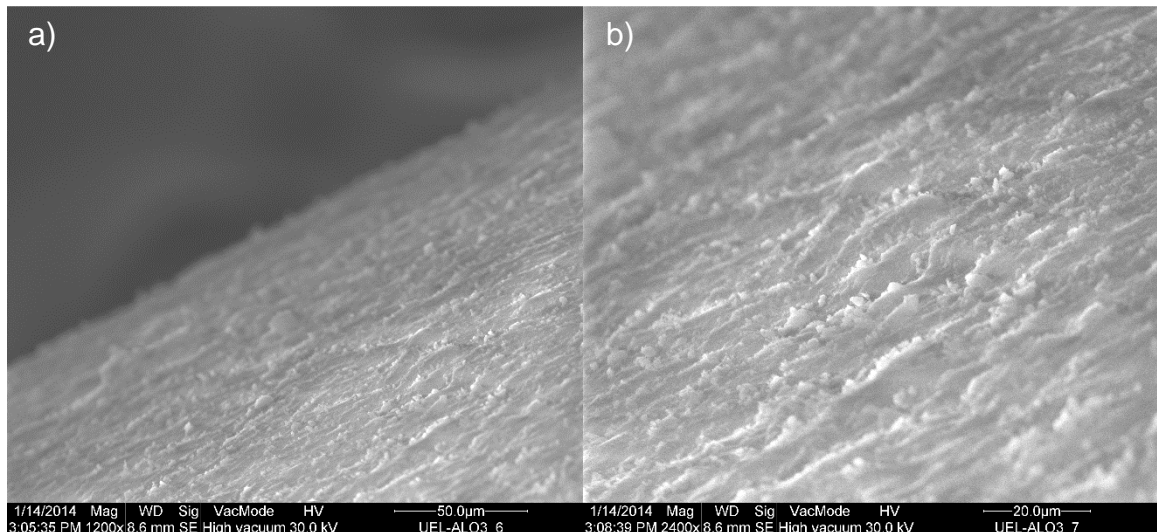


Figura 21 - Amostras do meio suporte sem deposição. a) Ampliação de 1200x e b) 2400x. Região com angulação - fronteira
Fonte: Próprio autor

Com a Figura 21.b, através de uma aproximação de 2400x da amostra 1, é possível observar nitidamente a presença de depressões e picos por toda a área superficial da amostra. Pode-se estimar que o espaço entre os picos seja em torno de 10 µm. Esta característica rugosa da superfície pode contribuir de certa forma na deposição de diversos materiais. As imagens 23.a; 23.b; 23.c e 23.d demonstram a região central da mesma amostra com aproximações de 2000, 4000, 24000 e 56000x. Nestas, consegue-se analisar os vários vales existentes na superfície do material, além de apresentar diversas partículas dispersas em toda a área amostrada.

As imagens 22.a e 22.b a seguir demonstram o mesmo meio suporte após a deposição do níquel. Através de uma análise visual é possível notar que os picos e depressões existentes na alumina em seu estado original não estão aparentes. As imagens 24.a; 24.b e 24.c, com aproximações de 800, 2000 e 24000x, também demonstram uma região mais uniforme. Este comportamento sugere que o níquel tenha sido depositado em todos os poros e imperfeições do material, além de formar uma camada única em toda a área superficial. Relacionando o método de

impregnação utilizado e as imagens de MEV, pode-se concluir que o Ni recobriu toda a região superficial da alumina.

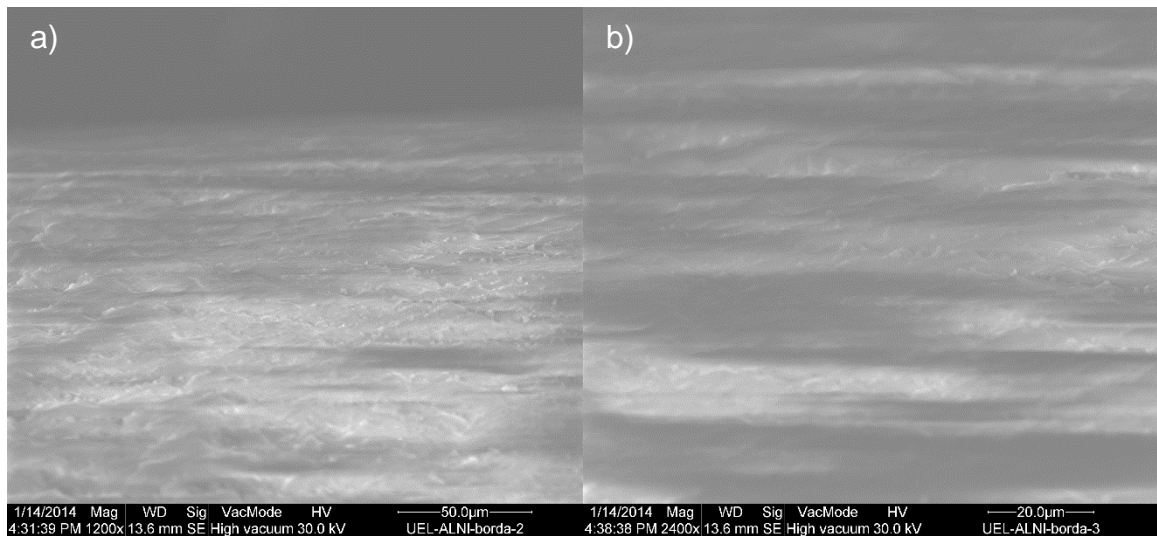


Figura 22 - Amostras de meio suporte com deposição. a) Ampliação de 1200x e b) 2400x. Região com angulação – fronteira.
Fonte: Próprio autor

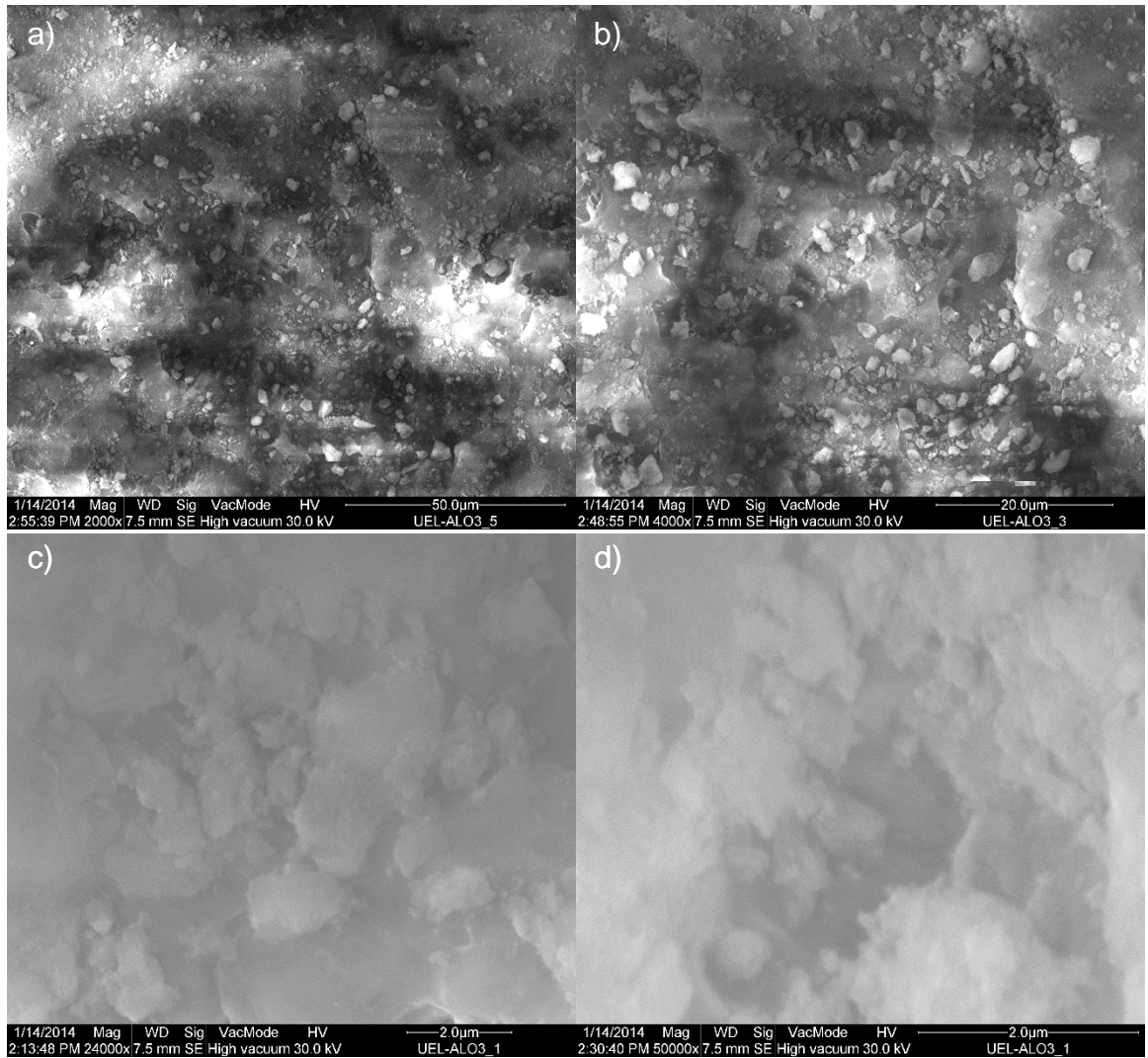


Figura 23 - Amostras de meio suporte sem deposição. a) Ampliação de 2.000x, b) 4.000x, c) 24.000x e d) 50.000x
Fonte: Próprio autor

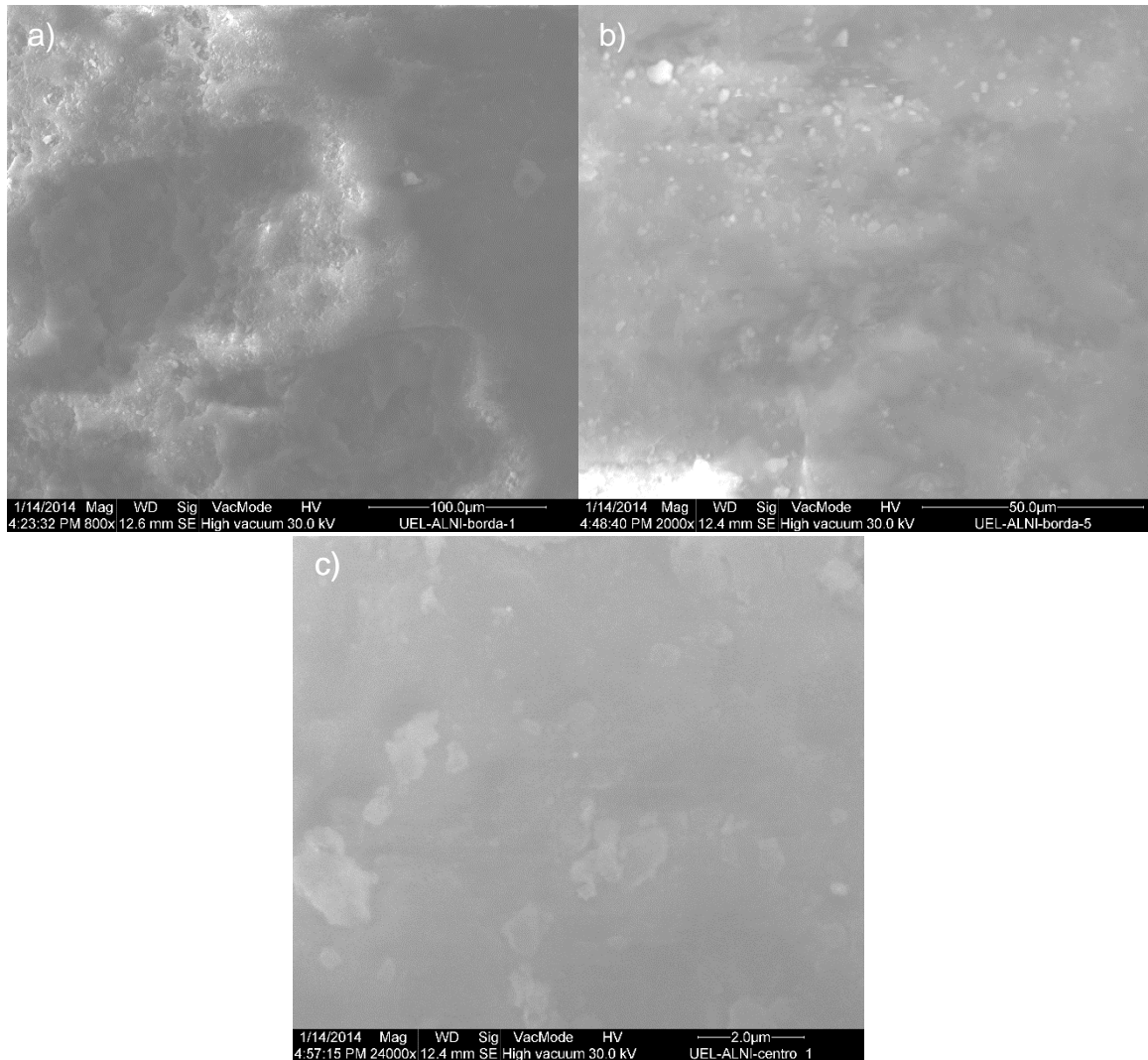


Figura 24 - Amostras de meio suporte com deposição. a) Ampliação de 800x, b) 2.000x e c) 24.000x. Região central
Fonte: Próprio autor

4.3 OCORRÊNCIA DE REFORMA DO BIOGÁS E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Logo no início do processo de reforma, durante a passagem de metano e dióxido de carbono na linha, notou-se que devido aos vazamentos presentes no reator a vazão de saída de reforma foi extremamente baixa. Outro fator que propiciou a queda de vazão foi a condensação do gás de saída no trocador de calor. Este fenômeno gerou uma coluna de água na entrada da célula catalítica, que propiciou um aumento de pressão interna, favorecendo a saída do gás pelos locais de vazamento.

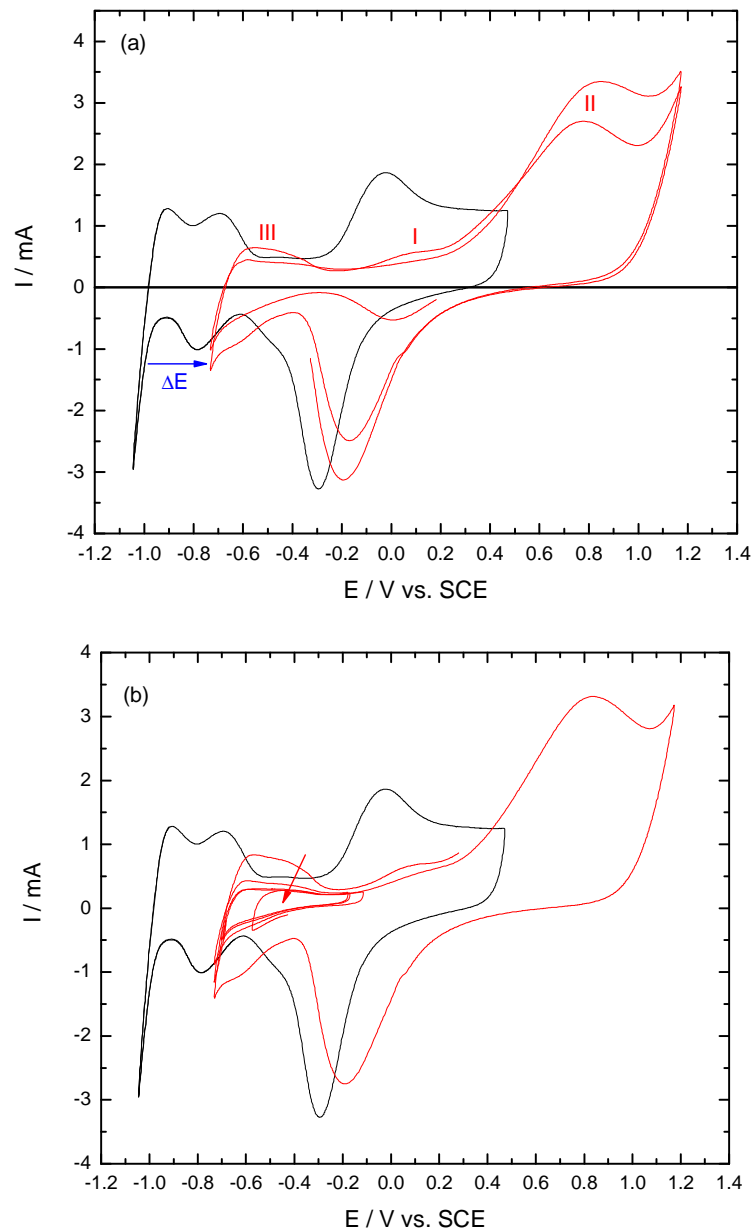
Porém, percebeu-se uma diminuição da temperatura de funcionamento do reator, indicativo de que o gás estava sendo reformado, uma vez que o processo é endotérmico. Devido a este problema, decidiu-se realizar um aumento do fluxo de gás de mistura e manter a vazão durante 20 minutos, a fim de viabilizar a etapa de análise por voltametria. A temperatura inicial do processo era de 651°C, após o aumento de vazão e acomodação do sistema, a temperatura final passou a ser 638°C. O umidificador permaneceu em torno de 80°C durante todo o processo. As Figuras 25.a e 25.b mostram os voltamogramas cíclicos após a saturação da solução com os gases de saída do reformador.

A presença do CO₂ no gás de saída do reator pode ser verificada pelo deslocamento do perfil voltamétrico em aproximadamente 280 mV na direção positiva. Isso ocorre por causa da diminuição do pH da solução devido à formação de carbonatos, segundo:



Esta reação consome ions hidroxila e diminui o pH. Como todos os processos ocorrentes na platina (Eqs. 9 – 14) dependem do pH (H⁺_(aq)), todo o perfil é deslocado no potencial em referenciado pelo (SCE). Este é o único efeito da presença de CO₂, já que esta espécie é eletroquimicamente inativa na platina. A presença de CO₂, entretanto não é indicativa do processo de reforma pois já está presente na mistura de entrada.

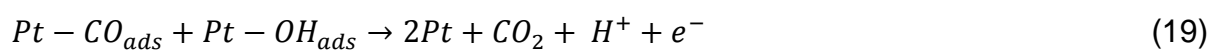
Os importantes produtos de reforma detectados nos voltamogramas das Figuras 25.a e 25.b são o H₂ e o CO. Os picos I e II marcados na Fig. 25.a são característicos da oxidação de CO dissolvido sobre platina (AZEVEDO et al., 2002). O Pico I é chamado de pré pico e ocorre apenas quando CO se adsorve em potenciais mais altos. A presença destes dois picos indica a presença de CO dissolvido em solução sem sombra de dúvidas.



Figuras 25 – a) e b) Voltamogramas cíclicos da platina em NaOH 0,1 M borbulhada pelos gases de reforma por 20 minutos. Velocidade de varredura 50 mVs⁻¹.

Fonte: Próprio autor

O Pico II é devido à oxidação de CO_{ads} pelo Pt-OH formado em altos potenciais, segundo:



O CO se adsorve fortemente sobre platina, sendo capaz de remover o H_{ads} da superfície. Este fato causa a supressão e irregularidade dos picos III, associados com

a oxidação de $H_{2(aq)}$ e H_{ads} . A Figura 25.b ilustra bem este processo de supressão: em sucessivas varreduras revertidas antes da oxidação de CO, este vai se acumulando na superfície da platina, suprimindo os picos da região de hidrogênio (III) a medida que o tempo passa. Entretanto, mesmo ligeiramente suprimida, a região III indica a presença de $H_{2(aq)}$ dissolvido pelo pico nos potenciais mais baixos do voltamograma. Observe que nos voltamogramas obtidos com os produtos de reforma obtidos, o potencial inferior foi cortado antes da produção massiva de H_2 por redução eletroquímica. Dessa forma, o H_2 dissolvido só pode ter sido originado pela dissolução dos gases de reforma, indicando a produção de hidrogênio no reformador.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Através do experimento realizado pôde-se observar a viabilidade dos processos existentes para a produção de hidrogênio. As atividades também mostraram as dificuldades inerentes ao processo de operação e manutenção de uma unidade de reforma. No que se refere ao protótipo construído, pode-se afirmar que cumpriu com o objetivo estabelecido, realizar a reforma de metano e produzir hidrogênio. No entanto, varias alterações devem ser levadas em consideração para que o equipamento tenha uma eficiência de conversão mais adequada. Estas medidas vão desde a alteração de algumas linhas de fluxo até remodelagem de algumas peças.

Como foi proposto no inicio do trabalho, esta pesquisa teve como principal objetivo a construção de uma unidade de reforma a vapor de biogás, em escala de bancada, com meta principal a produção do H_2 . Assim, para os próximos estudos que serão voltados a este campo de pesquisa sugerem-se os seguintes tópicos:

- 1) Realizar uma análise do tempo de vida do catalisador de Níquel em alumina, levando em consideração as taxas de conversão antes e depois de cada etapa de regeneração do leito catalítico;
- 2) Realizar uma análise financeira que aborde o custo total do processo e o possível mercado de venda/utilização do hidrogênio;
- 3) Pesquisar novos tipos de catalisadores a fim de se obter uma eficiência maior de conversão ao menor custo possível;
- 4) Pesquisar como a morfologia do leito catalítico influencia de forma efetiva a taxa de conversão de metano em hidrogênio;
- 5) Realizar uma análise de eficiência energética da cadeia completa de produção de hidrogênio a partir do biogás em escala real, juntamente com uma análise de viabilidade financeira. Ou seja, elaborar um balanço completo toda demanda de energia necessária para a produção de hidrogênio, desde a construção do reator e conversão do resíduo orgânico em biogás até a demandada para realizar a reforma a vapor do H_2 .

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, L. E. G. **Simulação e análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio**. 2006. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R.; Pinheiro, A.L.N. Impedance Study of the Oxidation of CO on Polycrystalline Platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 532, 43-48, 2002.

ASHARAFI, M. et al. Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 1. Thermodynamic Optimization, **Energy and Fuels**, 22, 4182–4189, 2008

ARAKI, S.; HINO, N.; MORI, T.; HIKAZUDANI, S. Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst, **Journal of Natural Gas Chemistry**, 19, 477–481, 2010

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2nd Ed. New York: Wiley, 2000.

BESTETI, M. D. et al. **Avaliação termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano**, IV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

BOND, T.; TEMPLETON, M. R. History and future of domestic biogas plants in the developing world, **Energy for Sustainable Development**, vol. 15, p. 347-354, 2011.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane, **Journal of Power Sources**, vol. 139, p. 176-181, 2005.

HAMEED, A. Amperometric glucose sensor based on nickel nanoparticles/carbon Vulcan XC-72R, **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 47, p. 248-257, 2013.

ICLEI – Governos Locais pela Sustentabilidade. **Manual para Aproveitamento de Biogás**, São Paulo, 2009, 80 p.

LOBLET, S.; PINILLA J. L.; LARAZO, M. J.; MOLINER, R.; SUELVES, L. CH₄ and CO₂ partial pressures influence and deactivation study on the Catalytic Decomposition of biogas over a Ni catalyst, **Fuel**, vol. 111, p. 778-783, 2013.

LU, G. Q. et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 314, p. 589-603, 2007.

LUCRÉDIO, A. F. et al. Reforming of a model biogas on Ni and Rh–Ni catalysts: Effect of adding La, **Fuel Process. Technology**, 102, 124-131, 2012.

MEZALIRA, Daniela Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 256 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MIDILLI, A.; DINCER, I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 4209-4222, 2008.

MURADOV, N.; Smith, F.; T-Raissi, A. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 2023 – 2035, 2008.

QI, A.; PEPPEY, B.; KARAN, K. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review, **Fuel Processing Technology**, 88, 3-22, 2007.

VASCONCELOS, Nice de. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

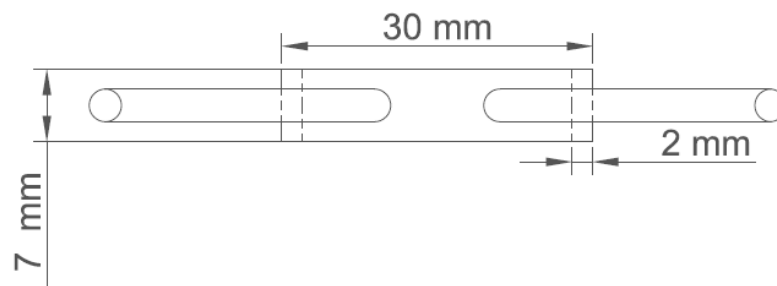
VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. (Eds.), **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications**, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2003.

XUAN, J. et al. A Review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13, 1301-1313, 2009.

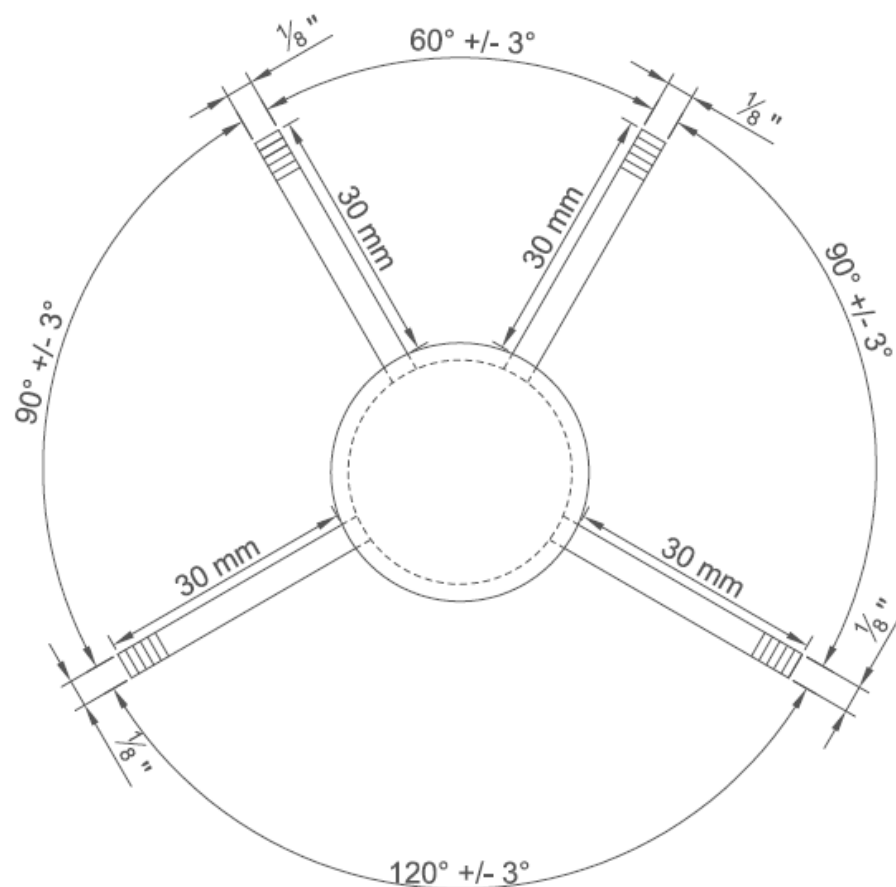
APÊNDICES**APÊNDICE A – MISTURADOR DE GÁS**

Composição: Aço Inox 304

Vista frontal

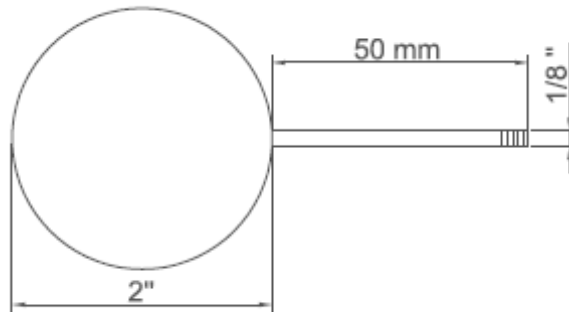


Vista superior

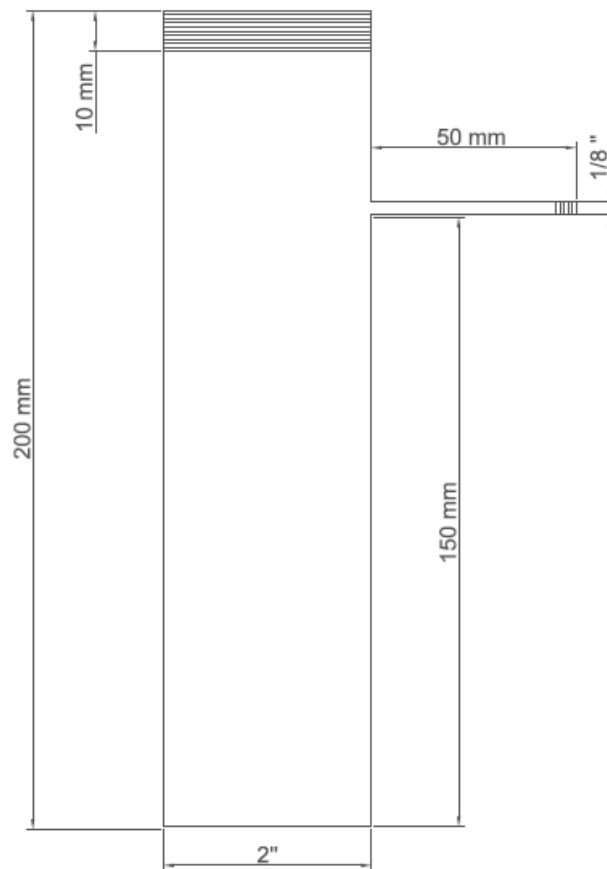
**APÊNDICE B – UMIDIFICADOR DE GÁS**

Composição: Aço Inox 304

Vista superior - Corpo

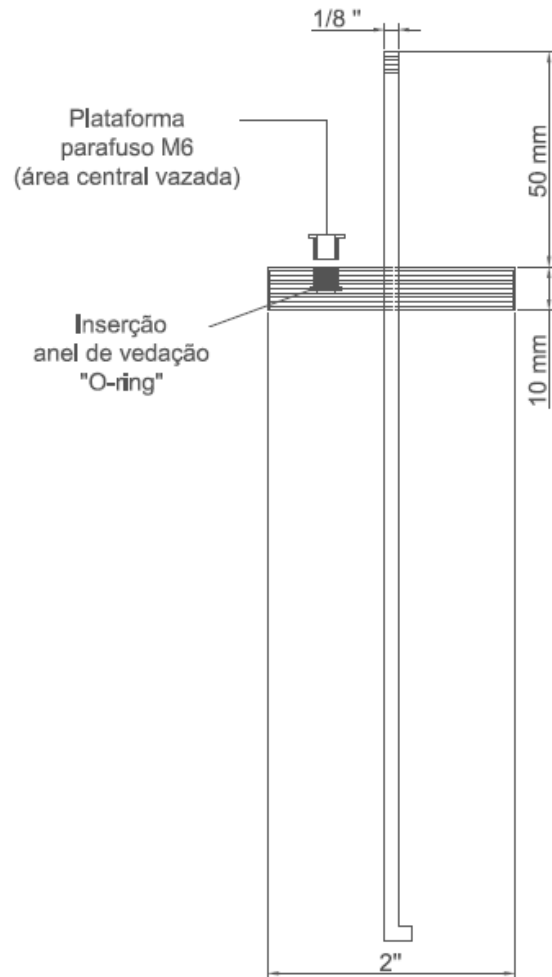


Vista lateral – Corpo

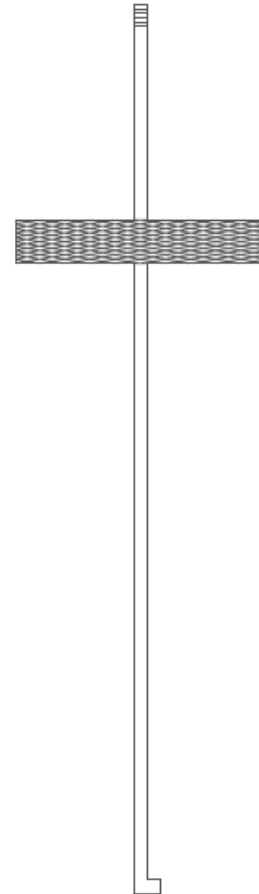


Vista lateral – Tampa

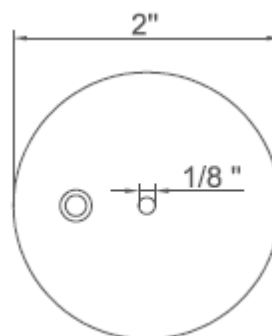
Visão interna



Visão externa



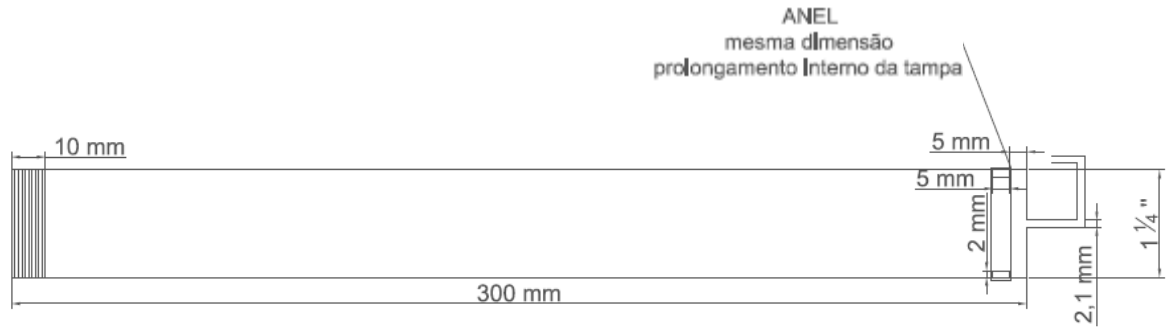
Vista superior – Tampa



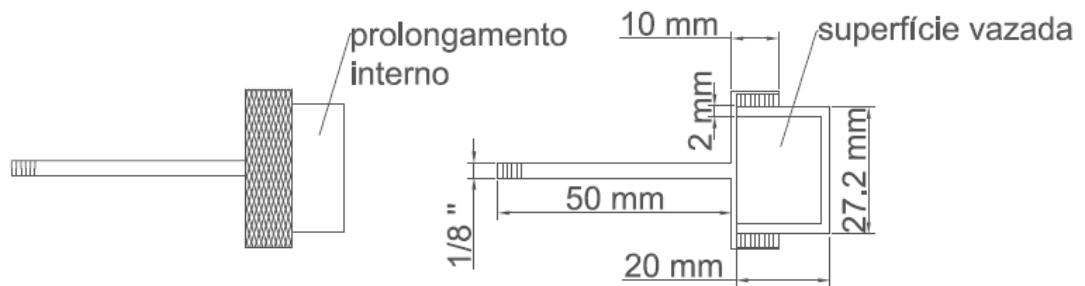
APÊNDICE C – REATOR DE REFORMA

Composição: Aço Inox 304

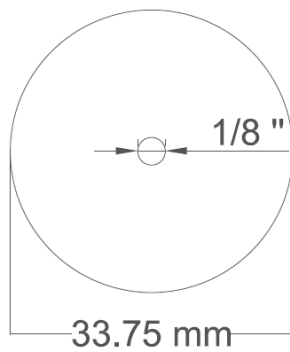
Visão lateral - reator



Visão lateral – Tampa



Vista frontal – Tampa



Vista geral – Peneira

