

Reforma a vapor de biogás usando catalisadores de óxidos mistos Ni-Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcitas

Itânia Pinheiro Soares¹, Felipe Heimer Correia², Isabela C. Curado³, Emerson Leo Schultz⁴

Resumo

Um dos gases que têm mais influência no atual cenário catastrófico referente ao aquecimento global é o metano. Após um período de 100 anos, uma quantidade emitida de metano é até 25 vezes mais poluente do que a mesma quantidade emitida de dióxido de carbono. Uma forma comum de emissão de metano é através do biogás, sendo necessário tratar este gás. A reforma a vapor do metano é uma das possíveis formas de se adaptar um processo existente para se utilizar o biogás. O processo consome o poluente metano e gera como produtos o hidrogênio e o monóxido de carbono. O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do uso de catalisadores de óxidos mistos Ni-Mg-Al com diferentes teores de níquel na reforma a vapor de biogás. Os resultados mostraram que a conversão de metano ficou acima de 98% e a razão H₂/CO variou entre 2,64 e 3,47.

Introdução

A problemática do aquecimento global é considerada como um dos maiores desafios a serem superados no século 21. Os níveis de emissão de gases do efeito estufa continuam crescendo ano após ano e um dos maiores desafios encontrados pelo mercado atual de energia é como se adaptar a uma crescente demanda pelo corte dessas emissões. É imperativo que as emissões de metano sejam reduzidas tendo em vista a previsão de um cenário catastrófico no futuro caso nada seja feito. As atuais consequências geradas pela poluição do ar, que já é a causa de 6,5 milhões de mortes prematuras no mundo, podem ser acentuadas

¹ Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

² Graduando em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, felippe.heimer@gmail.com

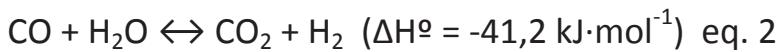
³ Engenheira de Energia, Universidade de Brasília, isabelacurado@gmail.com

⁴ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

caso os níveis de emissões de poluentes não sejam reduzidos (ESTADOS UNIDOS, 2016; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016).

Uma das formas de emissão de metano é uma mistura gasosa conhecida como biogás, proveniente da decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias. Os principais componentes do biogás são metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). O biogás é emitido em pântanos e aterros sanitários, bem como pode ser produzido em plantas de tratamento de esgotos, dejetos animais e efluentes industriais em equipamentos conhecidos como biodigestores (ALVES et al., 2013).

Dessa forma, o aproveitamento do biogás é um meio importante para reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Apesar de poder ser empregado diretamente para gerar energia, o biogás tem grande potencial para gerar produtos de maior valor agregado, por processos de reforma, que darão origem ao gás de síntese (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono). Os processos são adaptados dos já utilizados para a reforma do gás natural, já que este é composto principalmente de metano. O método que é amplamente considerado como mais eficiente na reforma do gás natural emprega temperaturas entre 800-1.000 °C e pressão entre 30-40 bar, e é denominado de reforma a vapor. Essa reação é apresentada na equação 1, e normalmente é seguida pela reação de deslocamento, mostrada na equação 2 (ALVES et al., 2013; BEUERDEN, 2004).



O principal fator que pode viabilizar a utilização do processo de reforma a vapor em grande escala é a escolha do catalisador. Os catalisadores à base de níquel são a alternativa mais utilizada atualmente na indústria para realização da reforma a vapor. Para maximizar o desempenho desse catalisador, acredita-se que seria ideal inserir um suporte ou alguma matriz em sua estrutura para melhorar a dispersão do níquel e diminuir a formação de carbono na sua superfície.

A hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é uma argila aniónica formada por lâminas duplas de hidróxido de magnésio e alumínio, que pode ser usada como catalisador, precursor ou suporte para o catalisador e já foi testada com bons

resultados na reação de reforma a vapor. Outros íons M^{2+} podem ser incorporados na estrutura da hidrotalcita desde que tenham raio iônico similar ao Mg^{2+} , que é o caso do Ni^{2+} , para formar compostos tipo hidrotalcita. Após a calcinação desses compostos, óxidos mistos são formados, os quais possuem alta área superficial específica e boa estabilidade térmica (VILLANUEVA, 2005).

Portanto, neste artigo pretende-se testar a efetividade da reforma a vapor utilizando como catalisador uma mistura de óxidos provenientes da hidrotalcita composta com níquel em diferentes concentrações, visando encontrar a concentração que apresenta melhores resultados experimentais e seja mais viável para uso em grande escala.

Materiais e métodos

Materiais utilizados

Nas reações foram utilizados: água destilada, gases (hidrogênio, metano, hélio, argônio e dióxido de carbono) de pureza 99,99%, carbeto de silício e óxidos mistos Ni-Mg-Al (denominados 5% NiMO550, 10% NiMO550 e 15% NiMO550 – óxidos mistos com teores de níquel 5%, 10% e 15%, respectivamente).

Procedimento experimental para a reforma a vapor do biogás

O biogás foi simulado pela mistura dos gases metano e dióxido de carbono. Os catalisadores utilizados foram sintetizados segundo Villanueva (2005) e calcinados a 550 °C. Os testes de reforma a vapor foram realizados em um reator PID Eng&Tech conectado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC-2014, com detector de condutividade térmica e coluna Carboxen 1000 a uma temperatura de 150 °C. Foram pesados 100 mg do catalisador e 100 mg de carbeto de silício (SiC), utilizado para homogeneizar a temperatura no leito catalítico, em balança analítica AB265-S/FACTDU, Metter Toledo. Em seguida, foram misturados e depositados em um reator de leito fixo de Hastelloy, com uma camada de lã de quartzo colocada sobre um suporte de aço inox para evitar o arraste da mistura de catalisador e SiC durante o experimento. A reação durou 360 minutos, tendo sido realizada a uma temperatura de 750 °C e a pressão atmosférica. A análise foi feita com injeções periódicas (em intervalos de 30 minutos) de 1 uL do produto no cromatógrafo gasoso durante a reação.

Resultados e discussão

A conversão do metano e do dióxido de carbono foi calculada conforme as equações 3 e 4:

$$\text{Conversão } CH_4 = \frac{(\%CH_{4,in} - \%CH_{4,out})}{\%CH_{4,in}} \times 100 \quad \text{eq. 3}$$

$$\text{Conversão } CO_2 = \frac{(\%CO_{2,in} - \%CO_{2,out})}{\%CO_{2,in}} \times 100 \quad \text{eq. 4}$$

em que: $\%CH_{4,in}$ e $\%CO_{2,in}$ é a concentração percentual do metano e do dióxido de carbono no reagente e $\%CH_{4,out}$ e $\%CO_{2,out}$ é a concentração percentual do metano e do dióxido de carbono no produto.

As seletividades dos produtos (H_2 e CO) foram calculadas de acordo com a eq. 5.

$$\text{Seletividade Produto } (H_2 \text{ ou } CO) = \frac{\% \text{ Produto } (\%H_2 \text{ ou } \%CO)}{\sum \text{Produtos } (\%H_2 + \%CO)} \times 100 \quad \text{eq. 5}$$

em que: $\%H_2$ é a concentração percentual do hidrogênio, $\%CO$ é a concentração percentual do monóxido de carbono obtida na análise cromatográfica. A seletividade de um produto representa a tendência que os reagentes têm para formar esse produto em relação ao total de produtos formados.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios da conversão de metano, dióxido de carbono e razão H_2/CO .

Catalisador	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	Razão H_2/CO
5%NiMO550	98,2	63,6	2,69
10%NiMO550	98,4	57,3	3,47
15%NiMO550	99,7	56,8	2,64

Os resultados apresentados na Tabela 1 dizem respeito aos valores médios de conversão e razão H_2/CO , obtidos durante a reação. A conversão do metano foi ligeiramente maior com o catalisador 15%NiMO550, enquanto a conversão do dióxido de carbono foi maior com o 5%NiMO550. No entanto, considerando o hidrogênio como produto principal, a reação que apresentou maior razão H_2/CO

foi a reação que utilizou catalisador com 10% de níquel. Uma maior razão H₂/CO é o resultado desejado, pois indica maior formação de hidrogênio após a reação, que é o produto com maior valor agregado.

Na Figura 1 são apresentados os valores de conversão para metano e dióxido de carbono, bem como os resultados de seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono ao longo de 360 minutos de reação.

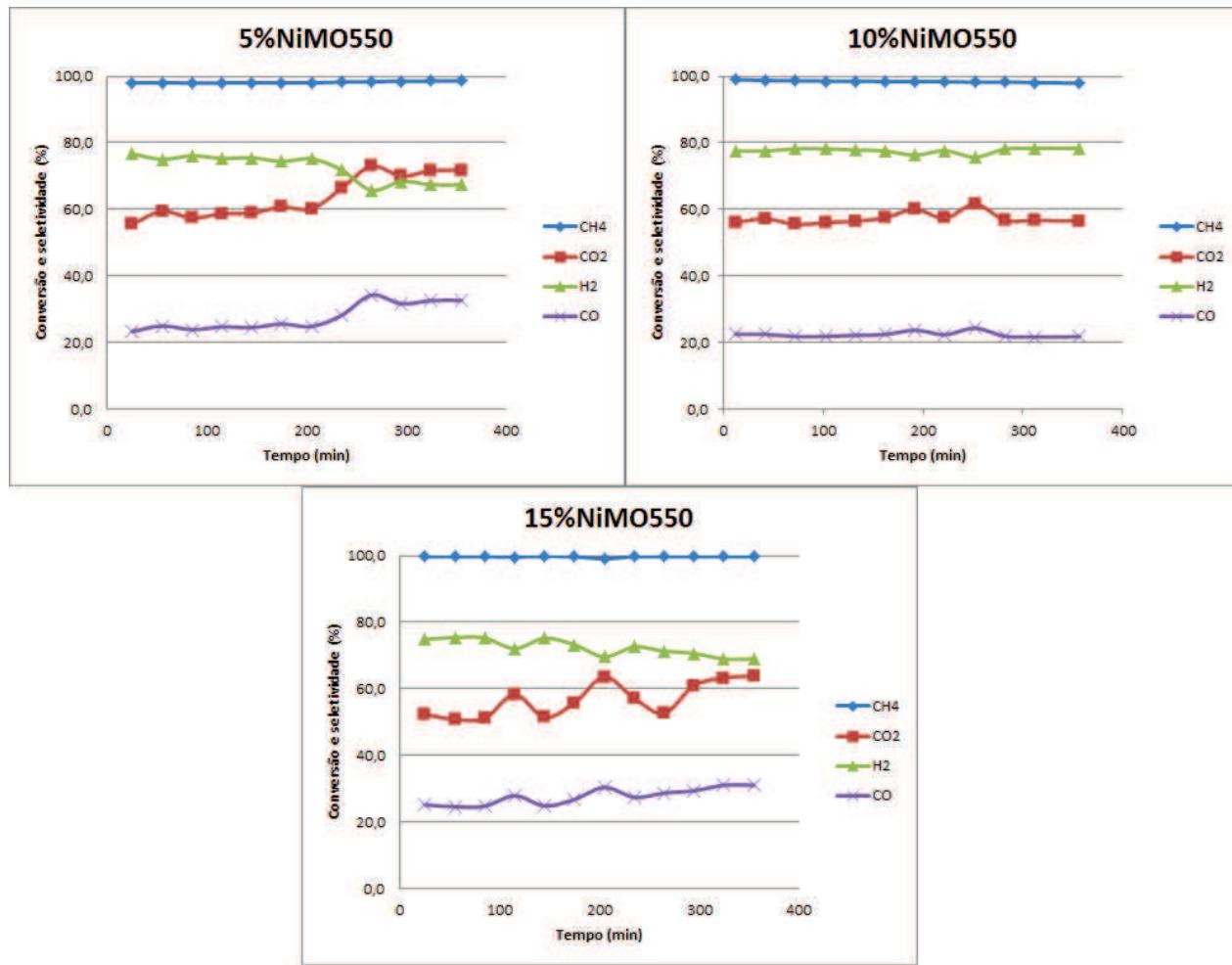


Figura 1. Conversão e seletividade durante 360 minutos de reação.

Considerando a seletividade do hidrogênio, na reação com o catalisador 5%NiMO550 ocorreu diminuição por volta de 260 minutos, enquanto com 10%Ni a seletividade ficou mais estável durante todo o período da reação e com 15%Ni a seletividade oscilou entre 69% e 75%, com aparente declínio nos 100 minutos finais. Pode-se observar também que, quando a seletividade de H₂ diminui, ocorre um aumento na conversão de CO₂, que possivelmente está relacionado com a diminuição na ocorrência da reação de deslocamento (eq. 2). Já considerando a

conversão de metano, esta se apresentou bem estável com todos os catalisadores testados, e esteve próxima de 100%.

Conclusão

Os resultados da reforma utilizando os óxidos mistos se mostraram promissores, indicando potencial na sua utilização. A conversão de CH₄ ficou acima de 98%, enquanto a razão H₂/CO ficou em torno de 3, que é um valor desejável. Além disso, deve-se prosseguir com testes alterando parâmetros reacionais, por exemplo, tentando diminuir a quantidade de vapor usada na reação, bem como com modificações no catalisador, como empregar outra temperatura de calcinação do catalisador.

Apoio financeiro

Este trabalho foi conduzido com financiamento do projeto Embrapa/Itaipu – Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do plano ABC (BiogasFert, Cód SEG 02.12.08.004.00.00).

Referências

- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R. ; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- BEURDEN, P. van. **On the catalytic aspects of steam-methane reforming**: a literature survey. Petten: Energy research Centre of the Netherlands, 2004. Technical Report ECN-I-04-003. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/i04003.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Overview of greenhouse gases**. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html>>. Acesso em: 27 jul. 2016.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy and Air Pollution 2016 - World Energy Outlook Special Report**. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org>>. Acesso em: 30 maio 2016.
- VILLANUEVA, S. B. L. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.