
MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DO USO DA REAÇÃO WATER GAS SHIFT PARA PURIFICAÇÃO DE CORRENTES DE HIDROGÊNIO

Camila Abreu Teles* ; Camila Santana Carriço; Raildo Alves Fiuza Júnior

*Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Campus de Ondina, cep: 40170-280, Salvador – BA, Brasil.
(*abreu_mila@yahoo.com.br)*

RESUMO

O uso do hidrogênio como combustível tem sido intensamente estudado como alternativa aos combustíveis fósseis, reduzindo assim a emissão de compostos poluentes na atmosfera. As células a combustível atendem a essa necessidade, no entanto perdem a eficiência devido ao envenenamento do seu ânodo pela presença de CO nas correntes de hidrogênio. A reação de Water Gas Shift (WGS) é utilizada para purificação dessa corrente e além de eliminar o CO maximiza a produção de hidrogênio. Desde 1950 observa-se o depósito de patentes sobre a reação de WGS, com um significativo aumento nos últimos 10 anos. Os Estados Unidos e o Japão são os países que mais patentearam devido ao grande avanço destes países no desenvolvimento de células a combustível sendo a General Motors a maior empresa depositante. Dentre as patentes 35% são referentes ao desenvolvimento de novos catalisadores os quais são basicamente compostos por óxidos metálicos.

Palavras Chave: Hidrogênio; Células a combustível; WGS.

ABSTRACT

The hydrogen use as fuel has been extensively studied as an alternative to fossil fuels, thus reducing the emission of polluting compounds into the atmosphere. Fuel cells attend this need, but there is an efficiency loss due to the anode poisoning by the CO present in the hydrogen chains. The Water to Gas Shift (WGS) reaction is used to purify these chains and eliminate the CO, maximizing the hydrogen production. There are patent applications of WGS reaction since 1950, with a significant increase in the last 10 years. The United States of America and Japan are the countries that most patented due to its great progress development of fuel cells, being General Motors the largest applicant. About 35% of the patents are focused in the development of new catalysts, which are primarily composed of metal oxides.

Key words: Hydrogen; fuel cells; WGS.

Área tecnológica: Ambiente; Energia renovável.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis têm sido empregados ao longo dos anos como principal fonte de geração de energia. Porém o seu uso tem gerado efeitos nocivos ao meio ambiente como o aquecimento global e a poluição atmosférica, resultado das emissões de contaminantes como CO, SO_x, NO_x, HCs, CH₄ e CO₂, resultantes da queima incompleta desses combustíveis. Essa preocupação com a poluição atmosférica tem levado a busca por novos combustíveis e fontes alternativas de energia menos danosas ao meio ambiente.

Neste cenário energético o hidrogênio tem se mostrado um combustível promissor para geração de energia num futuro muito próximo (MCDOWALL, 2006). No entanto sua utilização é limitada devido aos métodos de produção disponíveis. Atualmente há diversos métodos para produção de hidrogênio como a reforma do metanol, do etanol e glicerol obtido como subproduto das plantas de biodiesel além da pirólise e gaseificação da biomassa que tem atraído muita atenção recentemente. Apesar disso a reforma a vapor do gás natural ainda é o processo mais utilizado para a produção de hidrogênio devido ao menor custo.

Os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível resultam na necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio, as quais em todos os processos de produção vêm acompanhadas de quantidades de monóxido de carbono. No caso das células a combustível, que utilizam do hidrogênio para geração de energia limpa a presença de apenas 10 ppm de CO já é suficiente para a desativação do ânodo de platina deste dispositivo (MOZER, 2005).

Como alternativa para eliminação do CO a reação de Water Gás Shift (WGS) também conhecida como deslocamento de gás d'água [1] é a mais empregada industrialmente, pois além de eliminar o monóxido de carbono incrementa a produção de hidrogênio. Assim muitos artigos científicos e patentes têm sido depositados a fim de desenvolver novos catalisadores ou processos para maximizar a eficiência dessa tecnologia.



Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo através da prospecção tecnológica para avaliar o desenvolvimento de novas tecnologias e processos no uso da reação de WGS visando à purificação e produção de hidrogênio, além dos produtos relacionados sobre aspectos relevantes deste tema através de dados estatísticos de patentes.

DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

A reação de WGS tem como objetivo principal a eliminação de CO com a produção simultânea de hidrogênio, sendo, portanto utilizada na purificação de correntes de hidrogênio de diversos processos que necessitam deste combustível com elevada pureza. A reação de WGS é conduzida em duas etapas, devido a limitações termodinâmicas. A primeira etapa, conhecida como shift de alta temperatura, do inglês High temperature Shift-HTS, opera em altas temperaturas, 340-530°C e a segunda etapa, shift de baixa temperatura, do inglês Low Temperature Shift-LTS, opera em temperaturas mais baixas, 180-230°C. Ambas as etapas utilizam catalisadores a base de óxidos, Fe/Cr e Cu/Zn/Al em HTS e LTS respectivamente (PRASHANT, 2007).

METODOLOGIA OU ESCOPO

A prospecção foi realizada no Banco Europeu de Patentes (EPO - Espacenet), em outubro de 2012, através de uma pesquisa dos assuntos abordados neste trabalho. As palavras-chaves utilizadas foram Water Gas Shift* e catalys* e os códigos internacionais B01J e C01B3, correspondentes a Processos Químicos ou Físicos e Purificação de hidrogênio, respectivamente. Combinando as palavras chaves e ambos os códigos foram encontradas 443 patentes das quais 244 foram analisadas devido à exclusão das duplicatas. Para este trabalho foi analisado o resumo e/ou corpo dos documentos de patente.

Tabela 1: Escopo do processo de pesquisa de patentes na base de dados Espacenet.

Palavras-chave			Código		Espacenet
Water Gas Shift	Shift react*	Catalys*	B01J	C01B3	
		X			>100.000
X					1987
	X				5870
X		X			960
	X	X			1314
X			X		791
X			X	X	595
X		X	X	X	443

Fonte: Autoria própria, 2012.

B01J: Processos físicos ou químicos como catálise, química coloidal, aparelhos pertinentes ao mesmo.

C01B3: Hidrogênio, misturas contendo hidrogênio, separação de hidrogênio das misturas que o contém, purificação de hidrogênio (produção de gás d'água ou gás de síntese a partir de material carbonáceo).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desde 1950 observa-se o depósito de patentes envolvendo o estudo de catalisadores para aplicação da reação de WGS, como mostra a Figura 1. A maior parte das patentes depositadas está relacionada à purificação do hidrogênio para alimentação de células a combustíveis. Por volta dos anos 1950 o hidrogênio atraiu bastante interesse no contexto desses dispositivos. Um aumento significativo é observado a partir do ano 2000 até os dias atuais em especial no ano de 2002 onde foi depositado o maior número de patentes até então, o que se deve ao grande avanço das pesquisas nesta área, pelo crescimento dos estudos em células a combustível de aplicação estacionária e para a propulsão de veículos (MERCEDDES et al., 2002).

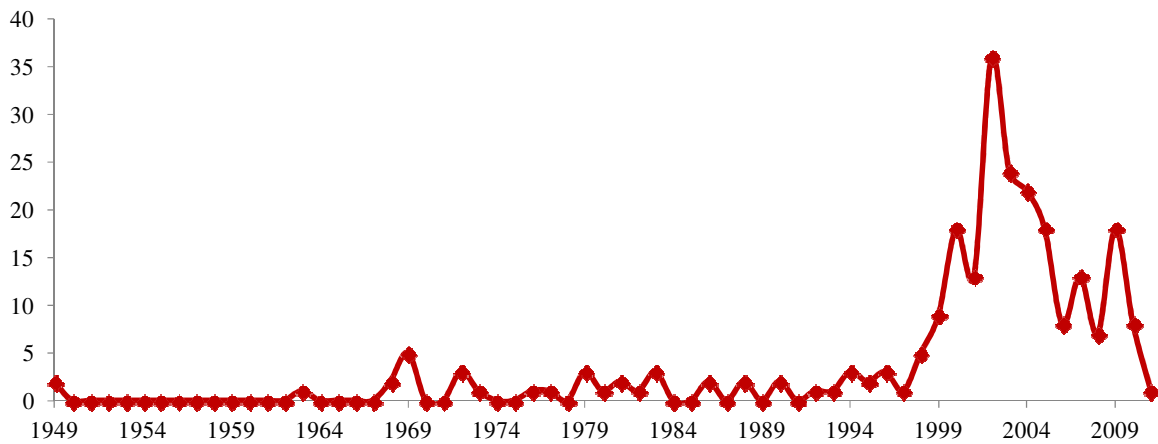


Figura 1: Evolução do depósito de patentes relacionados à reação de WGS. Fonte: A autoria própria, 2012.

A Figura 2 apresenta o número de patentes depositadas por país de origem de depósitos. Os maiores patenteadores são os Estados Unidos, Japão, Coreia do Sul, Grã-Bretanha, Alemanha e China onde se concentra o desenvolvimento tecnológico nessa área. Destaque para os Estados Unidos e Japão, o que se deve ao grande avanço no desenvolvimento de células a combustível. Esses dois países assumem em sua política de desenvolvimento, que no futuro, o hidrogênio será seu principal vetor energético fazendo assim grandes investimentos em toda a cadeia do hidrogênio, como produção, armazenamento, distribuição e aplicação (LOPES, 2008).

Atualmente grande parte dos veículos existentes no mundo que utilizam células a combustíveis estão concentrados nos Estados Unidos, Japão e Coreia do Sul com 194 depósitos. Os demais países são responsáveis por apenas 39 depósitos de um total 13 países.

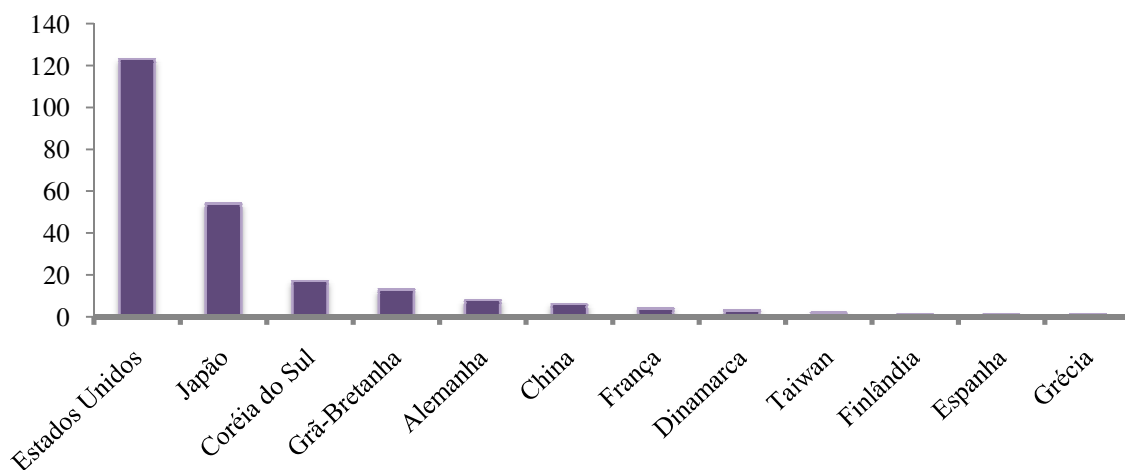


Figura 2: Distribuição do depósito de patentes por país. Fonte: A autoria própria, 2012.

A Figura 3 apresenta os dez maiores inventores de um total de 640. Observa-se que os norte-americanos além de ser o país que mais detém patentes relacionadas à reação de WGS também são os maiores inventores indicando uma concentração da massa crítica neste país. O pesquisador que mais se destacou foi o Farrauto Robert, professor adjunto da University Columbia e também investigador da BASF Catalysts onde faz pesquisas relacionadas a catalisadores visando à economia do hidrogênio e células a combustível.

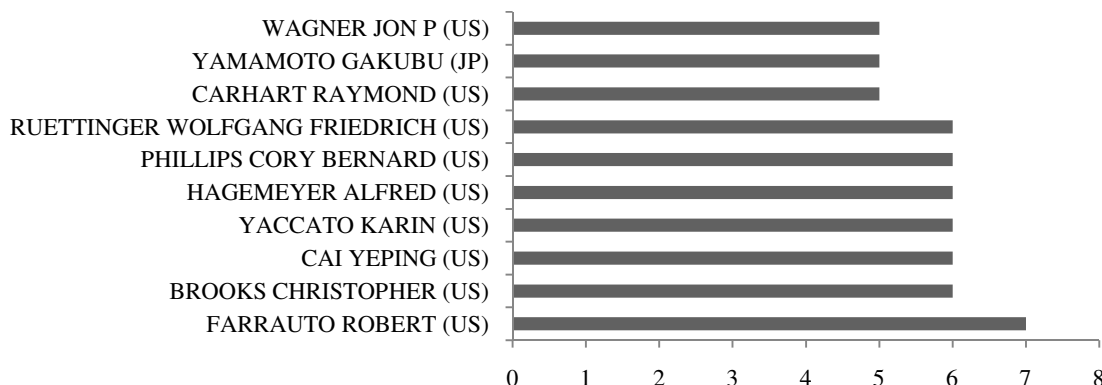


Figura 3: Distribuição dos dez maiores inventores que patentearam. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 4 apresenta a distribuição do depósito de patentes por natureza do depositante e as 10 maiores empresas depositantes. As pesquisas são realizadas principalmente no âmbito das empresas, as quais são responsáveis por 50% dos depósitos de patentes, sendo a produção independente também expressiva, 44%. Das 154 empresas depositantes, a General Motors Corporation GM (Estados Unidos) foi a maior depositante de patentes, como mostra a Figura 4. Sendo a maior montadora automobilística do mundo, a GM tem mostrado um grande empenho para o uso de células a combustível em seus automóveis, justificando assim sua grande detenção de patentes relacionadas a esse contexto.

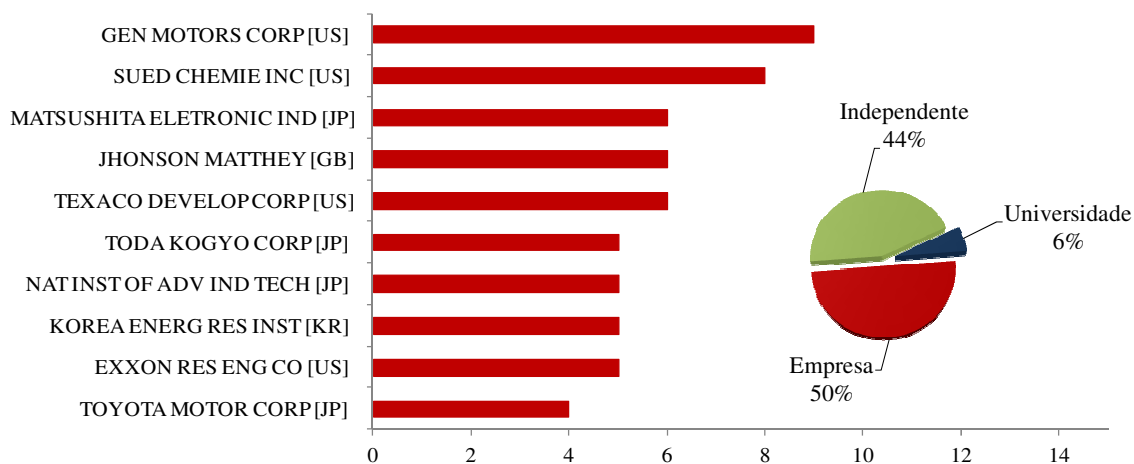


Figura 4: Distribuição do depósito de patentes por natureza do depositante e as 10 maiores empresas depositantes. Fonte: Autoria própria, 2012.

Para se alcançar bons resultados na reação de WGS, é necessário o desenvolvimento de processos adequados bem como o uso de catalisadores apropriados, que satisfaçam as condições do meio reacional, como altas temperaturas, resistência a presença de água e/ou venenos (em geral, compostos sulfurados). Além disso também é levado em consideração o seu custo.

A Figura 5 apresenta os resultados da distribuição do uso principal das patentes depositadas. Observa-se que 35% dos depósitos buscaram uma nova composição e estrutura para o catalisador, utilizando também para tanto métodos de preparação que exerce grande influência nas propriedades dos mesmos sendo o conteúdo principal de 16% das patentes. Em torno de 20% das patentes analisadas estão relacionadas a processos utilizando a reação de WGS, principalmente para a produção de hidrogênio ou como uma etapa adicional para produção e/ou purificação aliado a influência do design do reator na eficiência da reação e este foi o objeto de 12% das patentes depositadas. Todas as patentes analisadas com exceção das designadas NA (não se aplica), mencionam a utilização de catalisador e na maioria dos casos sua composição.

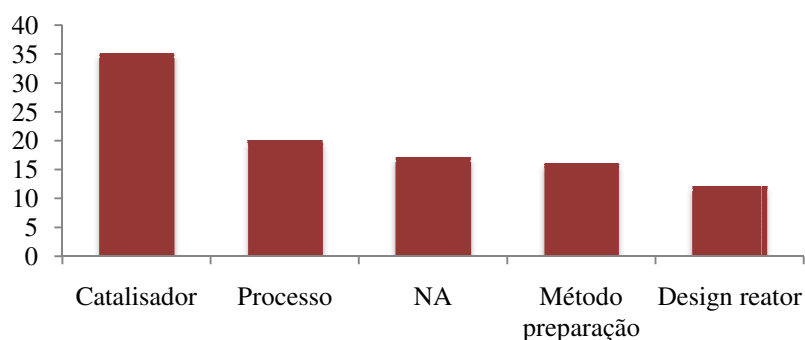


Figura 5: Distribuição do conteúdo principal das patentes depositadas. Fonte: Autoria própria, 2012.

Nas patentes que desenvolvem novos catalisadores, pode-se observar a preferência por catalisadores óxidos, sendo 55% óxidos mistos e 45% referentes a metais suportados em óxidos, sendo a maioria destes metais nobres o Au, Pt e Pd. Catalisadores contendo metal nobre suportado são bastante estudados devido a suas propriedades como boa dispersão da fase ativa (normalmente o metal ou o seu óxido suportado) e resistência térmica e mecânica. No entanto, estes materiais são mais caros. Os catalisadores a base de óxidos mistos por outro lado, são mais baratos com rotas de preparação mais simples além de apresentarem bons resultados na reação de WGS.

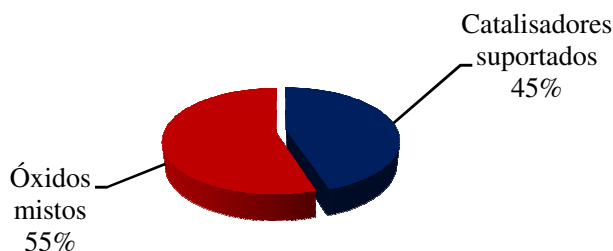


Figura 6. Distribuição das patentes analisadas por tipo de catalisador. Fonte: Autoria própria, 2012.

A Figura 7 apresenta a distribuição de patentes por códigos segundo a classificação internacional de patentes, IPC (International Patent Classification). Percebeu-se a maior incidência dos códigos C01B3/16, C01B3/48 e H01M8/06 que estão relacionados à purificação de hidrogênio utilizando catalisadores, purificação de hidrogênio por meio da reação WGS e combinação de células a combustível com meios para produção de reagentes ou tratamento de resíduos respectivamente. Estas classificações estão de acordo com os dados observados para as patentes analisadas.

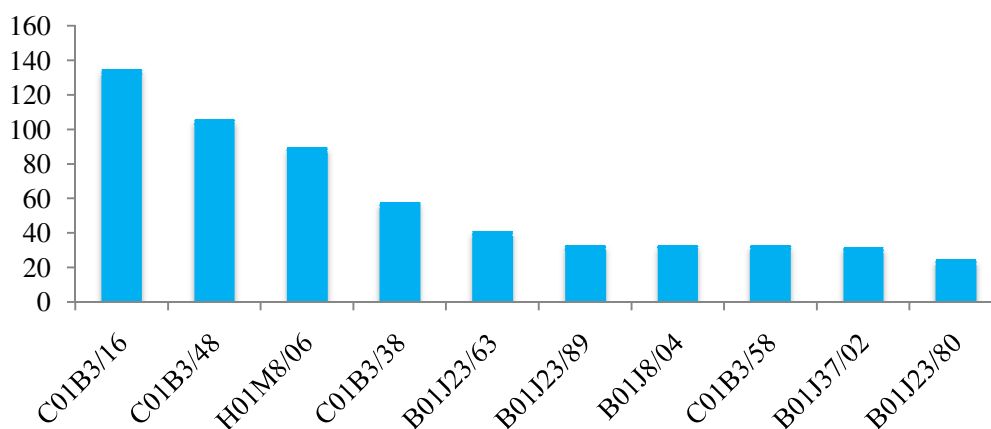


Figura 7: Distribuição dos códigos mais incidentes em depósitos de patentes. Fonte: Autoria própria, 2012.

CONCLUSÃO

A análise dos documentos de patente entre 1950 e 2011 demonstrou um grande aumento na investigação da reação de Water Gas Shift nos últimos anos, em especial com relação aos catalisadores utilizados. As patentes analisadas têm por objetivo a utilização da reação de WGS para purificação e/ou produção de hidrogênio visando principalmente sua utilização como combustível. Os Estados Unidos e Japão são os maiores países depositantes de patentes devido ao grande avanço nessa área decorrente expressiva massa crítica presente nesses países. A maior parte das patentes nessa área é depositada por empresas sendo a maior delas a General Motors. Os códigos de maior incidência foram C01B3/16, C01B3/48 e H01M8/06 que estão relacionados à purificação de hidrogênio via reação de WGS utilizando catalisador bem como as células a combustível, coerentes com o conteúdo explorado nas patentes.

REFERÊNCIAS

- MERCEDES, E. V. H.; TICIANELLI, A.; ERNESTO, R. G.. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na escola**, 2002.
- LOPES, T.; GONZALEZ, E. R. Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons. **Quím. Nova**, v. 31, p. 551-555, 2008,.

MCDOWALL, W.; MALCOLM, E. Forecasts, scenarios, visions, backcasts and roadmaps to the hydrogen economy: A review of the hydrogen futures literature. **Energy Policy**, p. 1236-1250, 2006.

MOZER, T. S. **Estudo da adição do promotor Cu aos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/Nb₂O₅ para a oxidação seletiva do CO**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2005.

PRASHANT, K.; IDEM, R. A comparative study of copper-promoted water gas shift (WGS) catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 522-529, 2007.