



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0806433-4 A2**



* B R P I O 8 0 6 4 3 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 13/01/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)

(51) *Int.Cl.:*
B01J 19/12
B01J 19/08
C01B 3/26
B01J 8/06
C01B 3/22
C10L 3/08

(54) **Título:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO

(30) **Prioridade Unionista:** 24/01/2007 US 11/657,212

(73) **Titular(es):** EDEN INNOVATIONS LTD.,

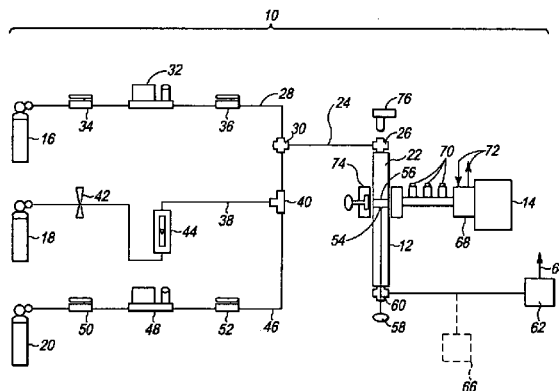
(72) **Inventor(es):** JOHN ZHONGHUA ZHU

(74) **Procurador(es):** David do Nascimento Advogados Associados

(86) **Pedido Internacional:** PCT IB2008000538 de 13/01/2008

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/090467de 31/07/2008

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO. Trata-se de um método para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio, o qual inclui as etapas de provisão de um fluxo de gás metano, e provisão de um catalisador (56) O método também inclui as etapas de aquecimento do catalisador (56) e não das paredes do reator e do gás metano utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada, direcionamento do fluxo de gás metano sobre o catalisador (56) , e controle da energia de microondas para obter um produto de gás que tem uma composição selecionada. Um sistema (10) para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio inclui uma fonte de gás metano (16), um reator (12) que contém um catalisador (56) , e uma fonte de energia de microondas (14) configurada para aquecer o catalisador (56).





PI0806433-4

MÉTODO E SISTEMA PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL
ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se de maneira geral à
produção de combustíveis de hidrogênio, e particularmente a
um método e um sistema para a produção de um combustível
enriquecido com hidrogênio apropriado para ser utilizado como
um combustível alternativo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Os combustíveis alternativos gasosos, tais como o
hidrogênio e gás natural, são valorizados pelas suas
características de combustão limpa nos motores de veículos
motorizados. Vários processos foram desenvolvidos para a
produção de hidrogênio. Estes processos incluem o eletrólise,
15 a separação exótica de água e a separação das correntes
residuais industriais.

O hidrogênio também pode ser produzido ao reformar
o gás natural. Tipicamente, um processo de múltiplas etapas é
utilizado para converter um combustível de hidrocarboneto,
20 tal como o metano, o propano ou gás natural, em uma corrente
de gás de hidrogênio de elevada pureza. As etapas do processo
incluem tipicamente (1) a geração do gás de síntese, (2) a
reação de troca de água-gás, e (3) a purificação do gás (por
exemplo, a remoção de CO e de CO₂). A corrente de gás
25 hidrogênio pode então ser utilizada para uma variedade de
finalidades, incluindo a mistura com outros gases para
produzir um combustível alternativo.

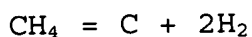
Por exemplo, um combustível alternativo gasoso de
queima particularmente limpa conhecido como HYTHANE
30 compreende uma mistura de hidrogênio e gás natural. O prefixo
"Hy" em HYTHANE é tirado do hidrogênio. O sufixo "thane" em
HYTHANE é tirado do metano, que é o constituinte principal do
gás natural. HYTHANE é uma marca registrada da Brehon Energy

PLC. O HYTHANE contém tipicamente de aproximadamente 5% a 7% de hidrogênio em energia, que corresponde a 15% a 20% de hidrogênio em volume.

Para produzir o hidrogênio, um tipo de reformador denominado "reformador de vapor" utiliza um combustível de hidrocarboneto e um vapor (20). No reformador de vapor, o combustível de hidrocarboneto é reagido em um tubo de reação aquecido que contém o vapor (H₂O) e um ou mais catalisadores. Geralmente, a produção de um gás hidrogênio de elevada pureza por meio de reforma requer altas temperaturas (800-900°C). A reforma com vapor também produz impurezas, particularmente CO e CO₂, que, se não forem removidos, são no final liberados na atmosfera.

A produção de um gás hidrogênio de elevada pureza por meio de reforma também requer grandes custos de capital para o equipamento, e grandes custos operacionais, particularmente para a energia. Além destes inconvenientes, é difícil manufaturar uma realização compacta de um reformado de vapor. Seria vantajoso se um sistema de produção de hidrogênio tivesse um tamanho relativamente compacto, de maneira tal que combustíveis alternativos pudessem ser produzidos em uma instalação do tamanho de um posto de gasolina, e não em uma instalação do tamanho de uma refinaria.

Um outro processo para a produção de hidrogênio a partir de gás natural envolve a decomposição térmica do metano. Por exemplo, o metano se decompõe como hidrogênio pela reação:



Por exemplo, a decomposição térmica do gás natural tem sido utilizada no "Processo Negro Térmico" para a produção de negro de fumo e hidrogênio. Ao utilizar a decomposição térmica, os requisitos de energia por mole de

hidrogênio produzido (37,8 kJ/mol de H₂) são consideravelmente menores do que os requisitos de energia do processo de reforma com vapor (63,3 kJ/mol de H₂). No entanto, o processo ainda requer altas temperaturas (por exemplo, 1.400°C), elevados custos de equipamento, e grandes despesas com energia.

Recentemente, a decomposição térmica do gás natural foi investigada em combinação com vários catalisadores, o que permite que a reação prossiga a temperaturas mais baixas. Por exemplo, a patente norte-americana n°. 7.001.586 B2, de Wang et al., apresenta um processo de decomposição térmica em que dois catalisadores que têm as fórmulas Ni_xMg_yO e Ni_xMg_yCu_zO, respectivamente, são utilizados para decompor o metano em carbono e hidrogênio. O primeiro necessita uma temperatura mais baixa de aproximadamente 425°C a 625°C, mas a vida útil é mais curta e a atividade é inferior. A vida útil do segundo é mais longa e a atividade é maior, mas a temperatura requerida da reação é muito mais elevada, de aproximadamente 600°C a 775°C. Ainda mais importante, no entanto, estes processos requerem grandes despesas com energia para aquecer a parede do reator, o gás e os catalisadores. Seria vantajoso se um sistema para a produção de hidrogênio tivesse um bom desempenho a temperaturas mais baixas e a menos despesas com energia, com uma variedade de catalisadores ativos por períodos longos, e com emissões mínimas de carbono (por exemplo, CO, CO₂). Além disso, seria vantajoso se um sistema para a produção de hidrogênio tivesse um tamanho e uma configuração adaptáveis à produção de combustíveis alternativos que contêm hidrogênio. A presente invenção refere-se um método e um sistema para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio que supera muitos dos inconvenientes dos sistemas de produção de hidrogênio da técnica anterior.

Os exemplos acima da técnica correlata e as limitações relacionadas com a mesma são de caráter ilustrativo e não exclusivo. Outras limitações da técnica correlata tornar-se-ão aparentes aos elementos versados na técnica como uma leitura do relatório descritivo e um estudo dos desenhos. Analogamente, as seguintes realizações e aspectos das mesmas são descritos e ilustrados conjuntamente com um sistema e método, que devem ser de âmbito exemplificador e ilustrativo, e não limitador.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Trata-se de um método para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio, o qual inclui as etapas de provisão de um fluxo de gás metano, provisão de um catalisador, aquecimento seletivo do catalisador e não das paredes do reator e do gás metano utilizando irradiação de microondas, direcionamento do fluxo de gás metano sobre o catalisador, e controle da potência de microondas para produzir um produto de gás que tem uma composição selecionada.

O método pode ser executado em um reator que tem uma câmara de reação com paredes transparentes a microondas. Além disso, o catalisador pode compreender um metal, tal como um composto à base de Ni preparado através de coprecipitação. Na superfície do catalisador ocorrem reações nas quais o metano (CH_4) se dissocia como hidrogênio (H_2) e carbono sólido (C) na forma de carbono fibroso. Além disso, uma parte do gás metano não consegue reagir (deslizamento de metano) de maneira tal que o produto de gás compreende metano e hidrogênio. O catalisador é selecionado e formulado para permanecer estável sob condições operacionais (por exemplo, vazão de gás, potência de microondas, quantidade de catalisador), tais que os custos são minimizados. Além disso, o catalisador mantém características ativas através de muitas

horas de reações.

O fluxo de gás do metano e a potência de microondas podem ser controlados de maneira tal que a composição do produto de gás se aproxima da composição química do HYTHANE.

5 Por exemplo, o produto de gás pode compreender de aproximadamente 20% a 30% de hidrogênio em volume, e de aproximadamente 70% a 80% de metano em volume. Vantajosamente, o produto de gás não contém quase nenhuma impureza de carbono (por exemplo, CO, CO₂), uma vez que o
10 carbono é convertido em carbono fibroso sólido que sai do produto de gás como um subproduto útil. Além disso, o produto de gás contém somente quantidades insignificantes de hidrocarbonetos de uma ordem mais elevada (por exemplo, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆, C₃H₈, C₃H₄).

15 Um sistema para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio inclui uma fonte de gás metano configurada para prover um fluxo de gás metano. O sistema também inclui um reator que tem uma câmara de reação em comunicação de fluxo com a fonte de gás metano configurado
20 para conter um catalisador, e para circular o gás metano em contato com o catalisador. O sistema também inclui uma fonte de energia de microondas configurado para aquecer o catalisador na câmara de reação para formar um produto de gás que tem uma porcentagem volumétrica selecionada de hidrogênio
25 e metano.

Em uma realização alternativa do método, o produto de gás também é processado para recuperar o hidrogênio na forma substancialmente pura. Para recuperar o hidrogênio substancialmente puro, o produto de gás pode ser escoado sob
30 um vácuo através de uma membrana de Pd/Ag revestida sobre uma placa porosa de metal ou cerâmica.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As realizações exemplificadoras são ilustradas nas

figuras mencionadas dos desenhos. Pretende-se que as realizações e as figuras aqui apresentadas devem ser consideradas ilustrativas e não limitadoras.

5 A Figura 1 é um fluxograma que ilustra as etapas em um método para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio;

a Figura 2 é um desenho esquemático de um sistema para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio;

10 a Figura 3 são gráficos sobrepostos que ilustram a conversão de CH_4 , o teor de H_2 e a formação de carbono versus o tempo de reação para o Exemplo 1 utilizando um catalisador de $\text{Ni}_{54}\text{Cu}_{27}\text{Al}$; e

15 a Figura 4 são gráficos sobrepostos que ilustram a conversão de CH_4 , o teor de H_2 e a formação de carbono versus o tempo de reação para o Exemplo 2 utilizando um catalisador de Ni_{81}Al .

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS REALIZAÇÕES PREFERIDAS

20 As seguintes definições são utilizadas na presente invenção. HYTHANE significa um combustível alternativo enriquecido com hidrogênio que compreende hidrogênio e metano e as impurezas incluídas no hidrogênio e no gás natural.

Deslizamento de metano significa o metano não reagido que passa através de um sistema sem reagir.

25 Irradiação de microondas significa a irradiação eletromagnética na faixa de 0,3 a 300 GHz.

MÉTODO

30 Com referência à Figura 1, são ilustradas as etapas em um método para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio. A primeira etapa compreende a "provisão de um fluxo de gás metano a uma vazão selecionada". A título de exemplo, o gás metano pode estar na forma de gás metano puro. Alternativamente, o gás metano pode estar na forma de gás natural obtido de um depósito de "combustível fóssil". O gás

natural consiste tipicamente em aproximadamente 90+% de metano, conjuntamente com pequenas quantidades de etano, propano, hidrocarbonetos mais elevados, e elementos "inertes", tais como o dióxido de carbono ou o nitrogênio.

5 Além disso, o gás metano pode ser proveniente de um tanque (ou um encanamento) a uma temperatura e a uma pressão selecionadas. Preferivelmente, o gás metano é provido aproximadamente à temperatura ambiente (20 a 25°C), e a uma pressão aproximadamente atmosférica (1 atmosfera). Além

10 disso, o gás metano pode ser provido à vazão selecionada. Nos exemplos a seguir, a vazão selecionada do gás metano é de aproximadamente 120 ml/minuto (STP).

Conforme também mostrado na Figura 1, o método inclui a etapa de "provisão de um catalisador".

15 Preferivelmente, o catalisador é provido na forma de partículas que têm um diâmetro de 74 µm a 140 µm. Além disso, o catalisador é preferivelmente contido em um contendor, que permite que o gás metano flua livremente ao longo das superfícies das partículas do catalisador. Além disso, os

20 catalisadores na forma de óxidos de metal podem ser pré-tratados ao utilizar H₂ para reduzir o óxido de metal em um metal.

Um metal preferido para o catalisador compreende Ni, ou uma liga que contém Ni. Por exemplo, o metal pode

25 compreender NiAl, ou Ni dopado com Cu, Pd, Fe, Co, ou um óxido tal como MgO, ZnO, Mo₂O₃ ou SiO₂. Os catalisadores específicos incluem Ni₈₁Al, Ni₉₃Al, Ni₇₇Cu₁₆Al, Ni₅₄Cu₂₇Al e Ni₈₃Mg₆Al. Além disso, precursores de catalisador à base de níquel podem ser preparados através da coprecipitação de uma

30 solução aquosa mista de nitratos com carbonato de sódio.

A Tabela I a seguir fornece informações sobre a preparação de catalisador de precursores à base de níquel para os catalisadores acima. Estes catalisadores foram

preparados através da coprecipitação de uma solução aquosa mista de nitratos com carbonato de sódio.

Tabela 1 - Preparação do Catalisador

Composição do Catalisador

5	1	Ni ₈₁ Al	81% em peso de NiO - 19% em peso de Al ₂ O ₃
	2	Ni ₉₃ Al	93% em peso de NiO - 7% em peso de Al ₂ O ₃
	3	Ni ₇₇ Cu ₁₆ Al	77% em peso de NiO - 16% em peso de CuO - 7% em peso de Al ₂ O ₃
	4	Ni ₅₄ Cu ₂₇ Al	54% em peso de NiO - 27% em peso de CuO -
10			6% em peso de Al ₂ O ₃
	5	Ni ₈₃ Mg ₆ Al	83% em peso de NiO - 6% em peso de MgO - 11% em peso de Al ₂ O ₃

No entanto, ao invés de Ni ou uma liga deste, o catalisador pode compreender um outro metal, tal como um metal selecionado do grupo VIII da tabela periódica, incluindo Fe, Co, Ru, Pd e Pt. Em qualquer caso, o catalisador é selecionado e formulado de modo a permanecer estável sob condições da reação por períodos de tempo longos. Nos exemplos a seguir não há nenhuma indicação que o catalisador estava indo ser desativado, mesmo depois de mais de dezesseis horas do tempo de reação.

Tal como também mostrado na Figura 1, o método inclui a etapa de "aquecimento do catalisador utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada". Esta etapa pode ser executada ao utilizar um gerador de microondas e um circulador de microondas convencionais configurados para irradiar o catalisador com irradiação de microondas. Geralmente, o catalisador irá absorver a energia de microondas através de mecanismos de relaxamento (por exemplo, dipolar, salto de íons, perdas ôhmicas), que aquecem seletivamente o catalisador de metal em vez da parede do reator e do gás metano, desse modo economizando significativamente o consumo de energia do

processo de aquecimento do catalisador.

O aquecimento do catalisador pela irradiação de microonda propicia as seguintes vantagens:

- a.) aquecimento volumétrico rápido,
- 5 b.) aquecimento seletivo do catalisador em vez da parede de reator e do gás metano, com alta eficiência,
- c.) baixo gradiente de temperatura,
- d.) ponto quente para impedir a reação em série do produto,
- 10 e.) também pode influenciar a reação catalítica ao alterar as propriedades eletrônicas do catalisador no campo eletromagnético de microondas.]

Nos exemplos a seguir, o gerador de microondas foi operado a uma potência de aproximadamente 250 watts, e o catalisador foi aquecido até uma temperatura de aproximadamente 600 a 700°C. No entanto, deve ser compreendido que o método pode ser praticado a uma potência de microondas que é selecionada para obter uma composição desejada do produto de gás. Por exemplo, uma faixa representativa para a potência de microondas pode ser de 150 watts a 300 watts. Também nos exemplos a seguir, o gerador de microondas foi operado a uma frequência de 2,45 GHz. Para executar a irradiação de microondas, o reator e o contendor para o catalisador devem ser feitos de um material transparente a microondas com capacidade para suportar altas temperaturas. Um material apropriado para o reator e o contendor compreende o quartzo.

Tal como também mostrado na Figura 1, o método inclui a etapa de "direcionamento do fluxo de gás metano sobre o catalisador". Esta etapa pode ser executada ao colocar o catalisador em um reator transparente a microondas que tem uma câmara de reação configurada para conter o catalisador, e para dirigir o fluxo de gás metano sobre o

catalisador.

Tal como também mostrado na Figura 1, o método inclui a etapa de "controle da potência de microondas à vazão selecionada para obter um produto de gás que tem uma composição selecionada". Esta etapa pode ser executada ao utilizar um gerador de microondas que tem controles de potência variáveis.

SISTEMA

Com referência à Figura 2, é ilustrado um sistema para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio, de acordo com o método previamente descrito. O sistema 10 inclui um reator 12, e um gerador de microondas 14. O sistema também inclui uma fonte de metano 16, uma fonte de hidrogênio 18, e uma fonte de gás inerte 20 em comunicação de fluxo com o reator 12.

O reator 12 (Figura 2) pode compreender um reator de tubo convencional feito de um material transparente a microondas, tal como o quartzo. Além disso, o reator 12 inclui uma câmara de processamento vedada 22 que tem uma entrada 26 em comunicação de fluxo com um conduto de alimentação 24.

O conduto de alimentação 24 (Figura 2) fica em comunicação de fluxo com um conduto de metano 28 através de uma união 30, que fica em comunicação de fluxo com a fonte de metano 16. Além disso, o conduto de metano 28 inclui um controlador de fluxo de massa de metano 32 configurado para controlar remotamente o fluxo do gás metano para a câmara de reação 22, e as válvulas de passagem 34, 36 em um ou outro lado do controlador de fluxo de massa de metano 32. Na realização ilustrativa, a fonte de metano 16 é configurada para fornecer metano puro. No entanto, deve ser compreendido que o sistema 10 pode incluir, e o método pode ser praticado, ao utilizar uma outra fonte de metano, tal como gás natural.

O conduto de alimentação 24 (Figura 2) também fica em comunicação de fluxo com um conduto de hidrogênio 38 através de uma união 40, que fica em comunicação de fluxo com a fonte de gás hidrogênio 18. O conduto de hidrogênio 38 inclui uma válvula de agulha 42 configurada para regular manualmente o fluxo de gás hidrogênio na câmara de reação 22, e um medidor de rotações 44 configurado para medir o fluxo de hidrogênio.

O conduto de alimentação 24 (Figura 2) também fica em comunicação de fluxo com um conduto de gás inerte 64, que fica em comunicação de fluxo com a fonte de gás inerte 20. O gás inerte pode compreender o ar ou um outro gás inerte, tal como He ou Ne. O conduto de gás inerte 46 também inclui um controlador de fluxo de massa de gás inerte 48 configurado para controlar remotamente o fluxo de gás inerte para a câmara de reação 22, e as válvulas de passagem 50, 52 em um ou outro lado do controlador de fluxo de massa de gás inerte 48. O conduto de gás inerte 46 pode ser utilizado para purgar a câmara de reação 22.

Além da câmara de reação 22 (Figura 2), o reator 12 inclui um contendor 54 configurado para conter um catalisador 56 na câmara de reação 22. Tal como no caso do reator 12 e das paredes da câmara de reação 22, o contendor 54 é feito de um material transparente a microondas. Além disso, o contendor 54 tem uma configuração parecida com um copo com aberturas que permitem o fluxo de gás através do contendor 54 e em torno do catalisador 56. O contendor 54 também inclui uma empunhadreira 58 configurada para permitir a remoção do contendor 54 e do catalisador 56 da câmara de reação 22.

O reator 12 (Figura 2) também inclui uma saída 60 em comunicação de fluxo com a câmara de reação 22. A saída 60 do reator 12 é configurada para a exaustão do produto de gás formado na câmara de reação 22. A saída 60 fica em

comunicação de fluxo com um cromatógrafo de gás 62 configurado para analisar a composição química do produto de gás que sai da câmara de reação 22. Além disso, o cromatógrafo de gás 62 fica em comunicação de fluxo com um exaustor 64 configurado para a exaustão dos produtos de gás, que foram analisados para a atmosfera. A saída 60 do reator 12 também pode ficar em comunicação de fluxo com um vaso de armazenagem de produto de gás 66 configurado para armazenar o produto de gás para uso futuro.

10 O gerador 14 de microondas (Figura 2) do sistema 10 é configurado para dirigir a radiação de microondas através de um circulador de microondas 68, e através de um tuner 70 de três topos, ao catalisador 56 contido no contendor 54 na câmara de reação 22. O circulador de microondas 68 também inclui um sistema de refrigeração 72. Além disso, um plugue de ajuste de microondas 74 é configurado para ajustar remotamente a potência refletida do gerador de microondas 14.

15 O sistema 10 (Figura 2) também inclui um sensor de temperatura infravermelho 76 configurado para medir a temperatura do catalisador 56.

EXEMPLO 1

Utilizando o método previamente descrito (Figura 1), e o sistema 10 previamente descrito (Figura 2), um combustível enriquecido com hidrogênio que compreende CH_4 e H_2 foi produzido sob as seguintes condições.

25 A. Gás metano puro (pureza de 99,7%) foi alimentado através do conduto de alimentação de metano 28 no reator 12 (Figura 12).

B. Vazão de metano (isto é, a vazão selecionada na Figura 1): 120 ml/minuto.

C. Catalisador 56 (Figura 2): $\text{Ni}_{54}\text{Cu}_{27}\text{Al}$.

D. O catalisador 56 (Figura 2) foi reduzido inicialmente por um período de vários minutos em plasma de H_2

a um potência de microondas de 160 W. Para reduzir o catalisador 56 (Figura 2), um fluxo de gás H_2 foi alimentado através do conduto de alimentação de hidrogênio 38 (Figura 2) na câmara de reação 22 (Figura 2), e irradiado com energia de
5 microondas do gerador de microondas 14 (Figura 2) para formar um plasma.

E. Pressão da reação: pressão atmosférica (1 atm).

F. Produtos (combustível enriquecido com
10 hidrogênio): H_2 , carbono sólido C e CH_4 não reagido, pela reação $CH_4 = C + 2H_2$. As fotografias SEM (microscopia eletrônica de varredura) do carbono sólido demonstram que o carbono está na forma de carbono fibroso e não de negro de fumo. Além disso, o carbono fibroso é um subproduto útil que
15 pode ser utilizado para outras aplicações.

G. Potência de microondas aplicada ao catalisador: 250 W.

H. Conversão de metano: aproximadamente 20%.

I: Metano não reagido: aproximadamente 80%.

20 J. Taxa de produção: aproximadamente 48 ml/minuto de H_2 em condições estáveis.

K. No Exemplo 1, a única energia consumida foi no aquecimento do catalisador. Conseqüentemente, o processo economiza energia.

25 A Figura 3 ilustra os resultados da conversão de CH_4 auxiliada pelo aquecimento com microondas utilizando $Ni_{54}Cu_{27}Al$ como catalisador 56 (Figura 2). O Exemplo 1 era um processo contínuo. Na Figura 3, o tempo de reação em horas (h) denota a duração de tempo em que o processo foi
30 executado.

Na Figura 3 há três gráficos separados. O gráfico de baixo traça a taxa de conversão "X %" de CH_4 no eixo y (expressa como uma porcentagem em volume) versus o tempo de

reação em horas no eixo x. O gráfico do meio traça o teor "C %" de H₂ no eixo y (expresso como uma porcentagem em volume) versus o tempo de reação em horas no eixo x. O gráfico de cima traça a quantidade de carbono sólido (C sólido (g)) no eixo y (expressa em gramas) versus o tempo de reação em horas no eixo x.

EXEMPLO 2

O Exemplo 2 foi executado ao utilizar as mesmas condições que foram esboçadas acima para o Exemplo 1, mas com o catalisador compreendendo Ni₈₁Al e não Ni₅₄Cu₂₇Al.

A Figura 4 ilustra os resultados da conversão de CH₄ auxiliada pelo aquecimento com microondas utilizando Ni₈₁Al como catalisador 56 (Figura 2). O Exemplo 2 era um processo contínuo. Na Figura 4, o tempo de reação em horas (h) denota a duração de tempo em que o processo foi executado.

Na Figura 4 há três gráficos separados. O gráfico de baixo traça a taxa de conversão "X %" de CH₄ no eixo y (expressa como uma porcentagem em volume) versus o tempo de reação em horas no eixo x. O gráfico do meio traça o teor "C %" de H₂ no eixo y (expresso como uma porcentagem em volume) versus o tempo de reação em horas no eixo x. O gráfico de cima traça a quantidade de carbono sólido (C sólido (g)) no eixo y (expressa em gramas) versus o tempo de reação em horas no eixo x.

A partir destes dois exemplos, foi determinado que um produto de gás que contém 30% em volume de H₂ pode ser produzido contínuo e estavelmente através do aquecimento com microondas de um catalisador de Ni₅₄Cu₂₇Al. Um produto de gás que contém 20% em volume de H₂ pode ser produzido contínuo e estavelmente através do aquecimento com microondas de um catalisador de Ni₈₁Al.

REALIZAÇÃO ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PURO

Uma realização alternativa do método inclui a etapa adicional de processamento adicional do produto de gás para recuperar o hidrogênio na forma substancialmente pura. Um método para recuperar o hidrogênio puro consiste em escoar o produto de gás sob um vácuo através de uma membrana de Pd/Ag revestida com um substrato poroso de metal ou cerâmica. A patente norte-americana n°. 6.165.438, de Willms et al., que é aqui incorporada a título de referência, apresenta um aparelho e um método para a recuperação de hidrogênio de um gás que contém hidrocarbonetos.

Desse modo, a invenção descreve um método e um sistema aperfeiçoados para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio. Embora a descrição tenha sido com referência a determinadas realizações preferidas, tal como deve ser aparente aos elementos versados na técnica, determinadas mudanças e modificações podem ser feitas sem que se desvie do âmbito das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO, caracterizado pelo fato de compreender:

- 5 a provisão de um fluxo de gás metano;
a provisão de um catalisador;
o aquecimento do catalisador utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada;
o direcionamento do fluxo de gás metano sobre o
10 catalisador; e
o controle da potência de microondas para obter um produto de gás que tem uma composição selecionada.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto de gás compreende de
15 aproximadamente 20% a 30% de hidrogênio em volume, e de aproximadamente 70% a 80% de metano em volume.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende Ni ou uma liga de Ni.

20 4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de provisão provê o gás metano aproximadamente à temperatura ambiente e a aproximadamente 1 atmosfera.

25 5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o pré-tratamento do catalisador com um gás hidrogênio antes da etapa de aquecimento.

30 6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de direcionamento é executada em um reator de tubo feito de um material transparente a microondas.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de direcionamento é

executada com o catalisador colocado em um contendor transparente a microondas configurado para permitir que o fluxo de gás metano passe através do catalisador.

5 8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o processamento do produto de gás para recuperar hidrogênio substancialmente puro.

10 9. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO, caracterizado pelo fato de compreender:

a provisão de um fluxo de gás metano;

a provisão de um catalisador;

o aquecimento do catalisador utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada;

15 o direcionamento do fluxo de gás metano sobre o catalisador para converter pelo menos uma parte de gás metano em hidrogênio; e

a seleção do catalisador, o controle do fluxo de gás metano, e o controle da potência de microondas para obter 20 um produto de gás que compreende metano e hidrogênio em porcentagens em volume selecionadas.

25 10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa de controle é executada para obter o produto de gás com aproximadamente 20% a 30% de hidrogênio em volume.

30 11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa de controle é executada para converter aproximadamente 10% a 20% de gás metano em hidrogênio.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa de controle é executada para obter o produto de gás com aproximadamente 70% a 80% de metano em volume.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a potência de microondas selecionada varia de aproximadamente 150 watts a 300 watts.

14. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o pré-tratamento do catalisador com um gás hidrogênio antes da etapa de direcionamento.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa de direcionamento é executada em um reator de tubo, e a etapa de aquecimento é executada em um contendor transparente a microondas colocado no reator de tubo.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um metal selecionado do grupo que consiste em $Ni_{81}Al$, $Ni_{93}Al$, $Ni_{77}Cu_{16}Al$, $Ni_{54}Cu_{27}Al$ e $Ni_{83}Mg_6Al$.

17. MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO, caracterizado pelo fato de compreender:

a provisão de um reator de tubo que tem uma câmara de reação com paredes transparentes a microondas em comunicação de fluxo com uma fonte de metano;

a colocação de um catalisador na câmara de reação;

a provisão de um gerador de microondas;

a irradiação do catalisador utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada do gerador de microondas;

o direcionamento de um fluxo de gás metano através da câmara de reação em contato com o catalisador; e

o controle da potência de microondas para obter um produto de gás que compreende hidrogênio e metano em porcentagens volumétricas selecionadas.

18. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17,

caracterizado pelo fato de que o catalisador é aquecido até uma temperatura entre aproximadamente 600°C e 700°C.

19. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a potência de microondas é de aproximadamente 150-300 W.

20. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a etapa de direcionamento converte aproximadamente 10% a 20% de CH₄ no gás metano em H₂.

21. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a etapa de direcionamento e a etapa de controle são executadas para produzir carbono sólido na forma de carbono fibroso que cai fora do produto de gás como um subproduto útil.

22. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente o processamento do produto de gás para recuperar hidrogênio substancialmente puro.

23. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que a etapa de processamento compreende o escoamento do produto de gás sob uma pressão de vácuo através de uma membrana de Pd/Ag.

24. SISTEMA PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO, caracterizado pelo fato de compreender:

uma fonte de gás metano configurada para fornecer um fluxo de gás metano;

um reator que tem uma câmara de reação com paredes transparentes a microondas em comunicação de fluxo com a fonte de gás metano configurado para conter um catalisador e para circular o gás metano em contato com o catalisador; e

uma fonte de energia de microondas configurada para aquecer o catalisador na câmara de reação para formar um

produto de gás que tem uma porcentagem volumétrica selecionada de hidrogênio e de metano.

25. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o reator inclui um contendor transparente a microondas configurado para conter o catalisador em contato com o fluxo de gás metano.

26. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o reator compreende um reator de tubo.

27. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente uma fonte de hidrogênio em comunicação de fluxo com o reator, configurada para fornecer um fluxo de gás de hidrogênio para o pré-tratamento do catalisador.

28. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente uma fonte de gás inerte em comunicação de fluxo com o reator, configurada para fornecer um fluxo de gás inerte para purgar a câmara de reação.

29. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende Ni ou uma liga de Ni.

30. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o produto de gás compreende de aproximadamente 20% a 30% de hidrogênio em volume, e de aproximadamente 70% a 80% de metano em volume.

31. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente um sensor infravermelho configurado para medir uma temperatura do catalisador.

32. SISTEMA, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente um cromatógrafo de gás configurado para analisar uma composição

química do produto de gás.

A
1
5

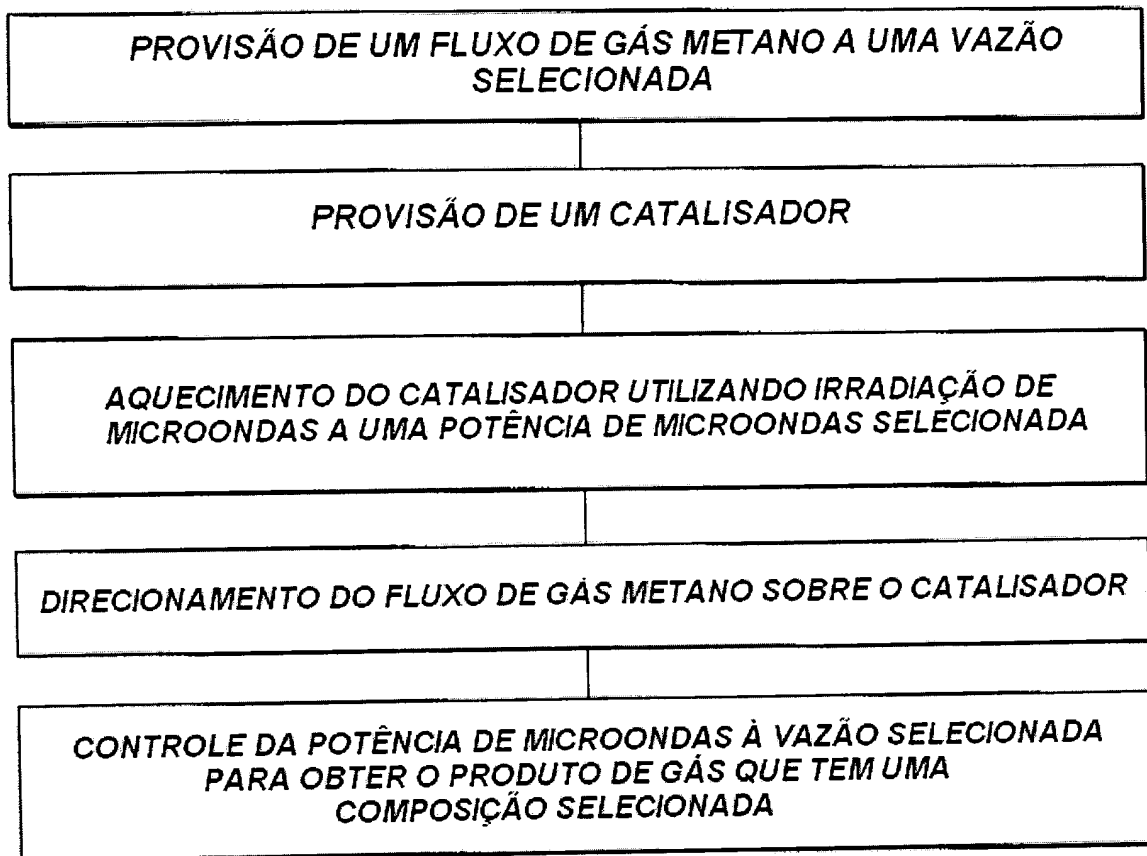
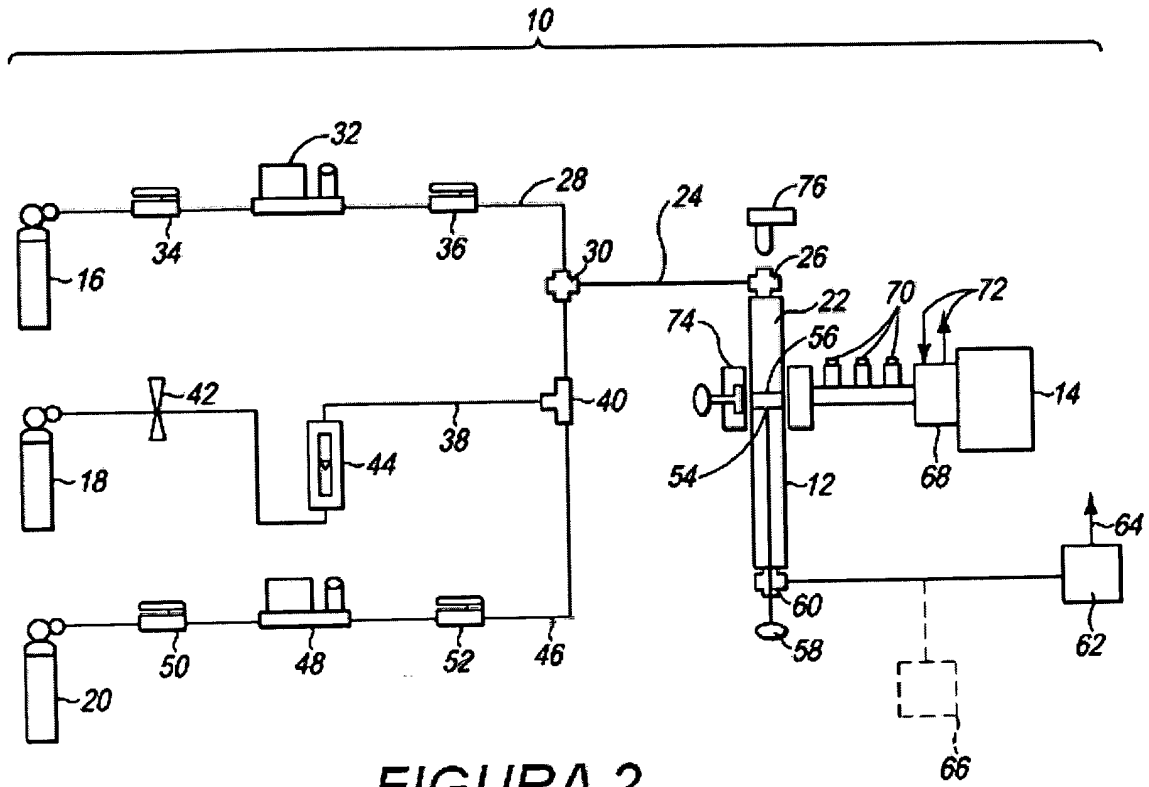


FIGURA 1



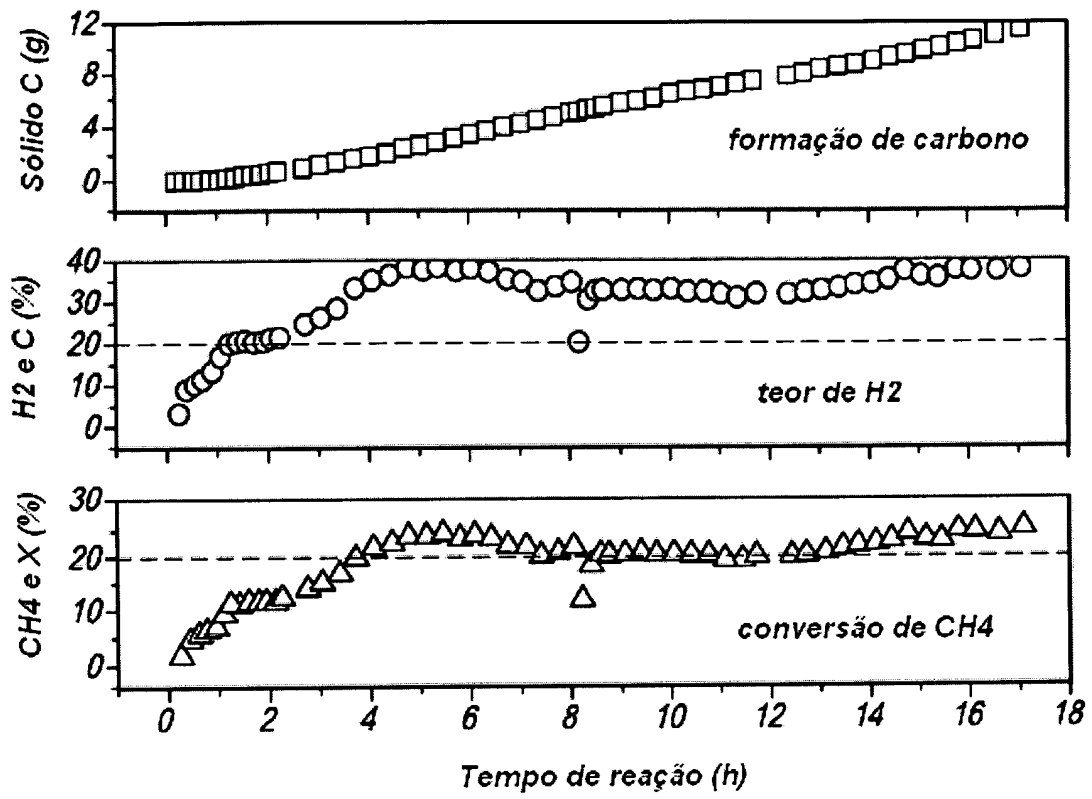


FIGURA 3

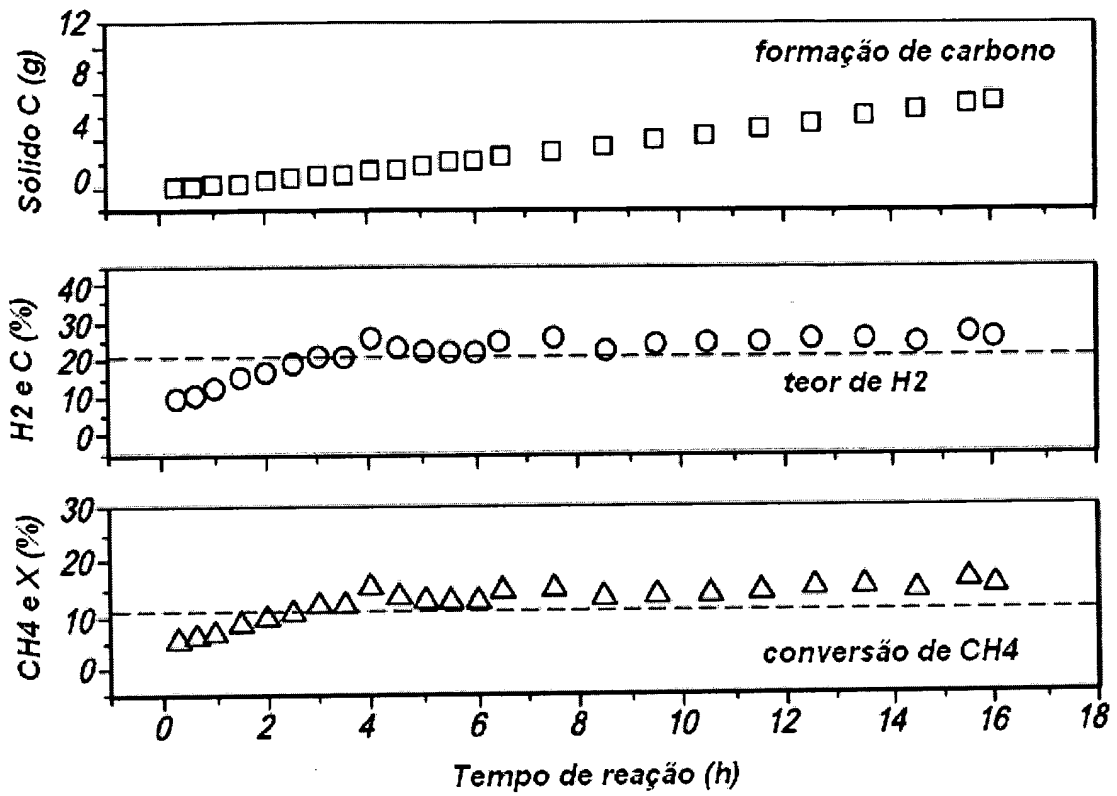


FIGURA 4

RESUMO

MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UM COMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO COM HIDROGÊNIO

Trata-se de um método para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio, o qual inclui as etapas de provisão de um fluxo de gás metano, e provisão de um catalisador (56). O método também inclui as etapas de aquecimento do catalisador (56) e não das paredes do reator e do gás metano utilizando irradiação de microondas a uma potência de microondas selecionada, direcionamento do fluxo de gás metano sobre o catalisador (56), e controle da energia de microondas para obter um produto de gás que tem uma composição selecionada. Um sistema (10) para a produção de um combustível enriquecido com hidrogênio inclui uma fonte de gás metano (16), um reator (12) que contém um catalisador (56), e uma fonte de energia de microondas (14) configurada para aquecer o catalisador (56).