

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização da Reforma a Seco do Gás Natural direcionado a Produção de Nanotubos de Carbono e Consumo de CO₂.

AUTORES:

Bárbara Maria Campos Sales e Antoninho Valentini

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Langmuir - Laboratório de Adsorção e Catálise.

Otimização da Reforma a Seco do Gás Natural direcionado a Produção de Nanotubos de Carbono e Consumo de CO₂.

Abstract

The methane dry reforming reaction was studied by varying the parameters of the reaction (temperature and CH₄/CO₂ ratio) in order to verify the ideal condition for the conversion of CH₄, CO₂ and production of synthesis gas, as well as verify the kind of coke deposited. The material (Ni/SiO₂) was characterized by adsorption isotherms of N₂, XDR and TPR and, after the catalytic tests by Raman spectroscopy. The results of catalytic tests show that at high temperatures and high CH₄/CO₂ ratio it is possible to achieve carbon dioxide consumption next to 80% and production of synthesis gas with (H₂/CO) ratio near the unit. The analysis of Raman spectroscopy points to the multi wall carbon nanotubes (MWNTs) formation and amorphous carbon.

Keywords: Carbon dioxide, Methane, Synthesis gas.

Introdução

Desde o acordo assinado na cidade de Kyoto em 2005, medidas têm sido tomadas a fim de diminuir a emissão dos gases poluentes (1). Dentre estes, encontra-se o dióxido de carbono apontado como o principal causador do efeito estufa. Uma das possíveis formas de utilizar esse gás, possibilitando reduzir sua emissão, é através da reforma a seco do metano (I).



Este processo além de consumir o dióxido de carbono, resulta na formação de hidrogênio (2), utilizado industrialmente na síntese de amônia, refinaria de petróleo ou ainda em células a combustíveis. Outro produto de interesse é a geração de gás de síntese (3), mistura de H₂ e CO, que pode ser convertido em outros produtos como metanol e hidrocarbonetos através do processo de Fischer-Tropsch.

Diversos catalisadores já foram testados na presente reação, e materiais a base de níquel destaca-se por serem ativos, seletivos além de possuírem um baixo custo ao comparar-se com catalisadores contendo metais nobres como a platina ou paládio. Porém esses materiais de menor custo apresentam o problema de desativação acentuada, provavelmente devido a formação de coque na superfície do catalisador. No entanto, estudos mostram que dependendo dos procedimentos reacionais, é possível formar diferentes formas de carbono e dentre estes se encontra os nanotubos de carbono (4) que também é de interesse industrial, devido às interessantes propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (5).

Diante deste contexto, sintetizou-se um catalisador contendo níquel disperso em sílica, para aplicação na reação da reforma a seco do metano. Através da variação da temperatura da reação e composição da mistura reacional, objetivou-se investigar a melhor condição a fim de obter máximo consumo de dióxido de carbono com produção de gás de síntese além de verificar o tipo de carbono depositado no catalisador durante o teste catalítico.

Metodologia

Síntese do Catalisador

O catalisador foi sintetizado segundo o método dos precursores poliméricos (6) em que se utilizou o nitrato de níquel e o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte dos metais. O sal de níquel foi dissolvido em uma solução etanólica contendo ácido cítrico, sendo posteriormente adicionado o TEOS e o etilenoglicol. A mistura foi mantida sob agitação e temperatura constante a 60°C atingindo a consistência de um gel. Posteriormente esse gel foi submetido a uma pré-calcinação a 300°C, seguido de calcinação a 850°C por uma hora sob fluxo de ar, obtendo-se assim o catalisador na forma de pó. A amostra denominada NiSi foi preparada para obter-se 10% em massa de níquel.

Caracterização

Na análise de Difração de Raios-X (DRX) utilizou-se um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical com uma óptica para o feixe incidente que consiste de um espelho parabólico e monocromador de Ge que produz feixe altamente paralelo e monocromático. O tubo de raios-X de cobalto com $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ foi operado com 40kV e 30 mA, a amostra foi analisada num intervalo angular 2θ de 10° a 80°.

A determinação da área específica, volume de poros e diâmetro de poros do catalisador foi realizada utilizando-se o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics Instrument Corporation 2000, usando 60 mg da amostra e o gás nitrogênio para realizar a análise.

No ensaio com redução em temperatura programada (TPR) a amostra previamente calcinada foi inserida em um reator de quartzo, alimentado com uma mistura gasosa redutora (5% em vol. de H₂ em N₂) a uma vazão de 30 mL/min. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 960°C. Ao longo da análise foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um detector de condutividade térmica.

Na análise de espectroscopia Raman utilizou-se um laser com comprimento de onda de 663 nm com um tempo de exposição de 10 s variando a frequência de 200 a 3000 cm⁻¹.

Testes Catalíticos

O catalisador foi avaliado na reforma a seco do metano em teste microcatalítico sob pressão atmosférica e fluxo contínuo dos gases em diferentes temperaturas (550, 675 e 800°C) e composições (0,5; 2,25 e 4,0) CH₄/CO₂ utilizando 50 mg do catalisador. A ativação da amostra foi realizada a 800°C por um período de trinta minutos sob fluxo de hidrogênio, e só então a mistura reacional composta de metano, dióxido de carbono e nitrogênio, foi introduzida na linha reacional. O fluxo total dos gases foi de 35 mL/min em que permaneceu fixo o volume de CO₂ em 6 mL. A conversão catalítica do metano e dióxido de carbono foi acompanhada por cromatografia gasosa dotado com um detector de condutividade térmica.

Resultados e Discussão

Após o procedimento de calcinação ao ar a 850°C, o catalisador foi caracterizado por Difração de Raios-X, determinação da Área Específica, Volume de Poros e Diâmetro de Poros, Redução à Temperatura Programada e após os testes catalíticos por Espectroscopia Raman.

Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra NiSi, foi realizada por difração de raios-X, cujo perfil está apresentado na Figura 1.

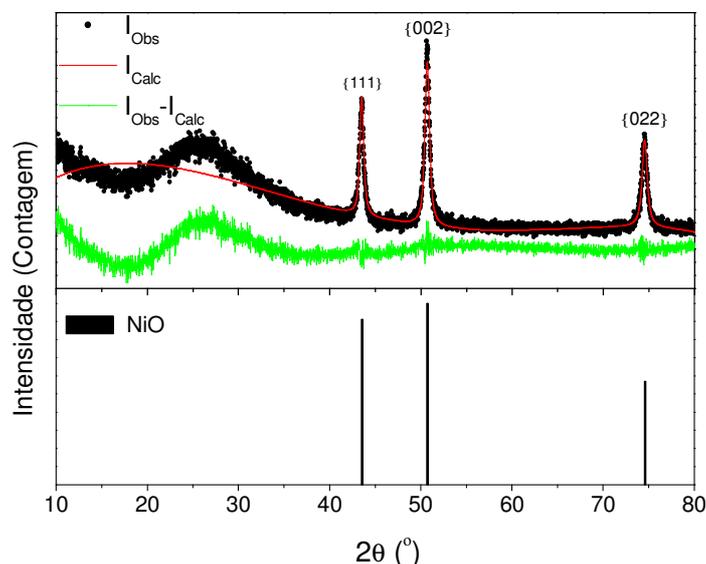


Figura 1. Perfil de Difração de Raios-X da amostra NiSi após a calcinação a 850°C/ar.

De acordo com a análise de difração de raios-X verificou-se um elevado background devido a presença de material amorfo (SiO_2) e o perfil da difração foi identificado como pertencente a fase óxido de níquel (NiO , JCPDS 004-0835) que pode ser justificado pelo método de síntese empregado (precursores poliméricos). Através da formação de citratos metálicos, que durante a calcinação é decomposto para a formação dos óxidos metálicos (5).

Após realizar o refinamento da amostra, segundo o método Rietveld, foi possível determinar que o diâmetro da partícula de óxido de níquel, sob uso da equação de Scherrer, é igual a 20,27 nm. O que pode ser interessante para a produção de nanotubos de carbono de boa qualidade, visto que o tamanho da partícula metálica define o diâmetro do nanotubo de carbono.

Área Específica, Volume de poros e Diâmetro de poros

O resultado da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio é apresentado na Tabela 1. A área específica foi calculada segundo o método BET e o volume e diâmetro de poros pelo método BJH.

Tabela 1. Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção/dessorção de N_2 do catalisador NiSi após a calcinação a 850°C/ar.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
NiSi	430,86	0,51	35,2

A partir da análise de adsorção/dessorção de N_2 , mostrada na Tabela 1, verifica-se que o catalisador apresenta uma elevada área específica (S_{BET}) com expressivo volume de poros (V_p). O diâmetro médio de poros (D_p), juntamente com o perfil (não apresentado) indica que a amostra é mesoporosa. Sendo este um resultado interessante, visto que o diâmetro de poros pode influenciar no desempenho catalítico, ou seja, a presença de poros de diâmetro na ordem de micro (microporos) pode ocasionar problemas difusionais.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade do catalisador foi investigada por redução a temperatura programada em H_2 , cujo perfil está apresentado na Figura 2. Observam-se dois picos de consumo de hidrogênio para a amostra.

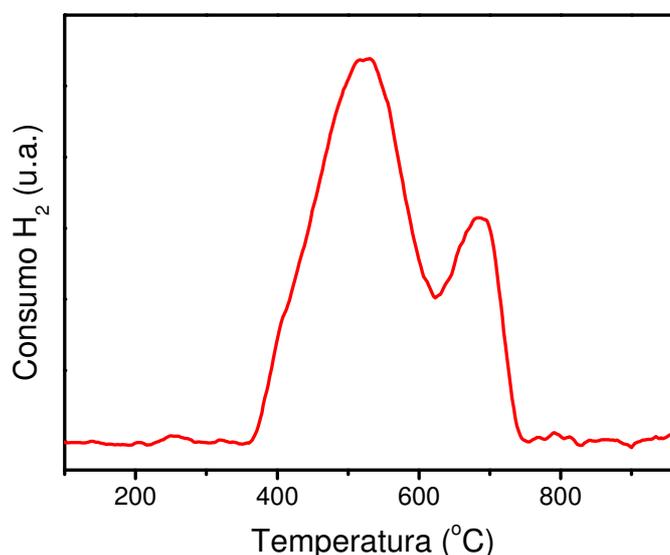


Figura 2. Redução a Temperatura Programada da amostra NiSi após calcinação a 850°C/ar.

Conforme o resultado de DRX, o catalisador apresentou a formação de óxido de níquel como única fase cristalina presente na amostra. A análise de TPR apresentou dois picos de redução para o material de Ni^{2+} a Ni^0 , um próximo a 500°C e outro com menor intensidade em torno de 700°C. A primeira banda de consumo de H_2 deve referir-se a redução do NiO de menor interação com o suporte, estando portanto mais exposto na superfície da sílica. A segunda banda, menos intensa, possivelmente diz-se respeito ao NiO contido no interior dos poros da sílica sendo necessária uma maior temperatura para sofrer a redução devido sua maior interação com o suporte.

Reforma a seco do Metano

De acordo com o procedimento descrito anteriormente, os testes catalíticos na reforma a seco do metano foram realizados e os resultados estão apresentados na Figura 3 que se segue.

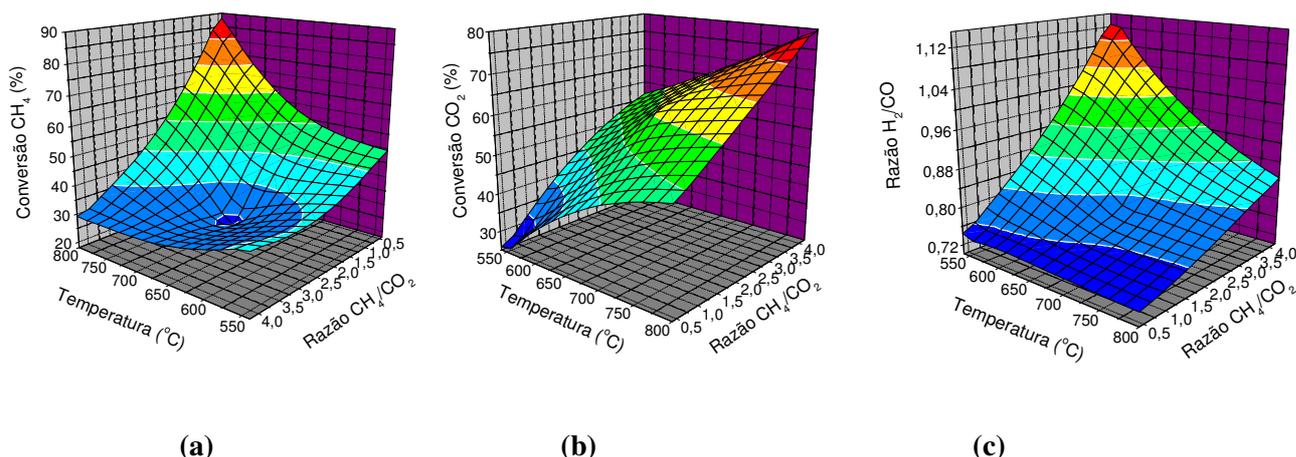


Figura 3. Conversão catalítica do metano (a), dióxido de carbono (b) e Razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (c) ao variar-se a temperatura e razão CH_4/CO_2 .

O teste catalítico realizado nas diferentes temperaturas e composição reacional mostra que maior conversão de metano (Figura 3a) é obtida em elevadas temperaturas e baixa razão CH_4/CO_2 . No entanto a conversão observada para o dióxido de carbono (Figura 3b) ocorre em elevadas temperaturas e composição reacional. Contudo, uma maior produção da razão H_2/CO (Figura 3c) é atingida em baixas temperaturas e elevada razão CH_4/CO_2 .

A reação principal (I) é termodinamicamente favorável em temperaturas acima de 640°C (7) explicando o resultado de conversão dos reagentes em que se observa uma baixa conversão na menor temperatura (550°C) e elevada conversão na maior temperatura (800°C) utilizada.

A reação I, a qual é resultante das reações II e III, pode ser acompanhada de reações paralelas (IV e V).



Em baixa temperatura, 550°C , somente as reações II e V são favoráveis termodinamicamente, cujos valores de ΔG^0 são $-1,29 \text{ kJ/mol}$ e $-7,90 \text{ kJ/mol}$ respectivamente. O que pode propiciar uma elevada deposição de coque o qual é proveniente tanto do CH_4 quanto do CO_2 . No entanto essa deposição de coque pode ser influenciada pela composição CH_4/CO_2 utilizada na reação.

O resultado observado para a razão H_2/CO , a 550°C , aponta para a ocorrência da reação (IV) em baixa razão CH_4/CO_2 , a qual produz CO e consome H_2 , contribuindo para uma baixa razão H_2/CO . Um valor abaixo da unidade para a razão H_2/CO é também observada em elevada temperatura, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,5$. A 800°C tanto a reação II quanto a III são favoráveis ($\Delta G^0 = -28,84$ e $-16,92 \text{ kJ/mol}$, respectivamente) termodinamicamente. Apesar de a reação IV apresentar ΔG^0_{800} positivo, seu valor não é significativo ($+3,41 \text{ kJ/mol}$), ou seja, as condições reacionais propiciam o consumo de H_2 com formação de CO, explicando assim a baixa razão H_2/CO obtida.

Por outro lado, ao se elevar a razão CH_4/CO_2 para 4,0 tanto em baixa (550°C) quanto em alta (800°C) temperatura, se observa valores, para a razão H_2/CO , próximos da unidade. Em tais condições, maior teor de CH_4 que de CO_2 , as reações IV e V são desfavorecidas pela estequiometria.

Porém observa-se uma relativa superioridade na menor temperatura decorrente da reação II que é termodinamicamente favorecida nessa temperatura.

Várias são as reações que contribuem para a deposição de coque, II, V e inversa da III (reação de Boudouard); as quais, provavelmente, podem conduzir para a obtenção de coque de diferentes propriedades ou composição. Com o intuito de se obter informações relativas ao coque depositado, as amostras (pós-teste) foram submetidas a análise de Espectroscopia Raman (Figura 4). Através da frequência e intensidade relativa dos picos podem nos fornecer tais informações.

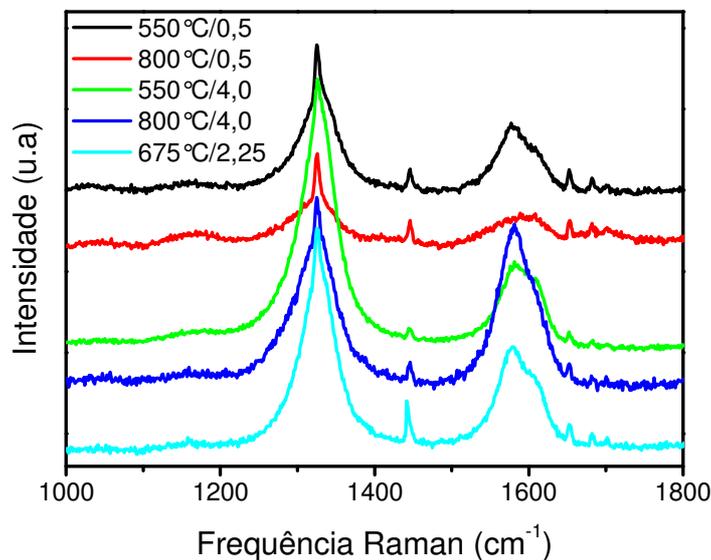


Figura 4. Espectroscopia Raman das amostras após os testes catalíticos.

A espectroscopia Raman apresenta bandas originadas por estruturas de forma ordenada, as quais são característica de nanotubos de carbono. São observadas bandas em torno de 1579 cm^{-1} devido ao estiramento tangencial (banda G) e 1324 cm^{-1} (banda D) proveniente de defeitos e impureza dos nanotubos de carbono, ou carbono amorfo. Contudo, fazendo-se uma relação com as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) pode-se inferir a qualidade dos nanotubos de carbono. De modo que quanto menor a razão I_D/I_G melhor será a qualidade dos nanotubos gerados (4). A relação entre essas bandas está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Relação entre as bandas D e G na análise de espectroscopia Raman.

Razão	T (°C)	I_D/I_G
0,5	550	2,15
0,5	800	12,21
4,0	550	3,38
4,0	800	1,17
2,25	675	2,18

Através da razão entre as bandas D e G (I_D/I_G) indicada na Tabela 2 observa-se uma melhor qualidade dos nanotubos de carbono na reação realizada na temperatura de 800°C e razão CH_4/CO_2 igual a 4,0. A formação desse carbono pode estar relacionado com o consumo de CH_4 , pois nesta condição havia uma superior quantidade de metano presente na reação, assim como também pode estar

relacionado com o consumo de CO₂, visto que essa condição apresentou uma elevada conversão de dióxido de carbono.

Para maiores confirmações a respeito do carbono depositado no catalisador (tipo e quantidade), faz-se necessário realizar análises microscópicas como a eletrônica de transmissão (TEM) e Oxidação à Temperatura Programada (TPO) e/ou Análise Termogravimétrica (TGA).

Conclusões

Os testes sugerem que realizar a reação em temperatura e razão CH₄/CO₂ elevadas, favorecem ao consumo do dióxido de carbono. No entanto, pensando em uma maior produção de gás de síntese com razão H₂/CO próxima da unidade, a condição ideal seria trabalhar com alta composição reacional, porém em baixa temperatura.

Os resultados apresentados apontam para a possibilidade de se obter elevado consumo de CO₂ com produção de gás de síntese e de nanotubos de carbono. Portanto, esse processo, em baixa escala, pode ser utilizado como meio para fixação de CO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Ceará (UFC), CNPq/CT-PETRO, ao Laboratório de Raios-X/UFC pela análise de raios-X, a Prof. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida da UFAL pelas análises de espectroscopia Raman e BMCS agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- [1] FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D.; Int. J. Greenhouse Gas Control, v.2, p.9-20, 2008.
- [2] PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; Appl. Catal. A: General, v.355, p.156-168, 2009.
- [3] VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; Quim. Nova, v.26, No. 5, p.648-654, 2003.
- [4] ALMEIDA, R. M. in Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º MercoCat, Foz do Iguaçu, v.1, p.295-299, 2005.
- [5] PARADISE, M.; GOSWAMI, T.; Materials and Design, v.28, p.1477-1489, 2007.
- [6] CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; Quim. Nova, v.25, No. 6, p.935-942, 2003.
- [7] EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.; Fuel Processing Technology, v.42, p.269-289, 1995.