

ESTUDO DA REAÇÃO DE METANAÇÃO A PARTIR DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO CATALISADOR COMERCIAL DE NI

Gabriela Cáceres¹; Letícia BERNARDES²; Ana Rosa MUNIZ³; Rodolfo RODRIGUES⁴, Wladimir FLORES⁵.

¹Universidade Federal do Pampa, gabrielarossattocaceres@gmail.com; ²Universidade Federal do Pampa, leticiabernardes25@outlook.com; ³Universidade Federal do Pampa, ana.muniz@unipampa.edu.br; ⁴Universidade Federal do Pampa, rodolfo@unipampa.edu.br; ⁵Universidade Federal do Pampa, wladimir.flores@unipampa.edu.br

RESUMO

A obtenção de metano através da reação catalítica de metanação, utilizando gás de síntese proveniente da gaseificação do carvão mineral, é uma alternativa renovável para a produção deste gás, já que hoje em dia sua principal fonte é através da exploração de reservas finitas. A reação de metanação utiliza como componente ativo, principalmente, os metais Ru, Ir, Ni, Co e Fe e faz a conversão do gás de síntese em metano. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o emprego de um catalisador de níquel comercial na reação de metanação, para avaliar a viabilidade da utilização deste catalisador. Com isso, primeiramente, foi realizada a caracterização do catalisador através da análise de fisissorção de N₂, área superficial específica, volume de poros e tamanho. Além do mais as estruturas cristalinas do catalisador foram definidas por difratograma de raios-X. Após a caracterização do catalisador, foi realizada a reação de metanação em reator de leito fixo, a pressão atmosférica e na temperatura de 623 K. Os resultados da caracterização apresentaram uma isoterma do tipo IV, uma área superficial específica de 2,02 m²/g, um volume de poros igual a 8,6x10⁻³ cc/g e um tamanho de poros de 8,5 nm. As estruturas cristalinas identificadas na difratometria de raios-X foram características da mulita, do óxido de níquel do grupo espacial Fm-3m nº 225, quartzo e cristobalita. Por fim, o gás, produto da reação, foi analisado em cromatógrafo gasoso, onde se pode observar o metano como gás majoritário. Portanto, isto indica que o catalisador de níquel estudado poderá ser empregado para a obtenção do metano.

Palavras-chave: Gás de síntese, metanação, catalisador de níquel.

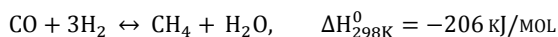
ABSTRACT

Methane production through the catalytic reaction known as methanation, which uses syngas obtained from mineral coal gasification, it is a renewable alternative for its production, as, nowadays, the major source of methane is the exploration of finite reserves. The methanation reaction uses as active compounds metals such as Ru, Ir, Ni, Co and Fe to convert syngas, into methane. Therefore, the aim of this paper is to evaluate the feasibility of a commercial nickel catalyst on methanation reaction. The physiochemical properties of the catalysts were analyzed by N₂ adsorption to obtain the specific superficial area, pore volume and pore size. Moreover, in order to determine the crystalline structure of the catalyst, the X-ray diffraction (XRD) test was done. After catalyst characterization, the methanation reaction occurred on a fixed bed reactor, at atmosphere pressure, on a temperature of 623 K. The results obtained on N₂ adsorption analysis was a type IV isotherm and for the specific superficial area, pore volume and pore size was found 2,02 m²/g, 8,6x10⁻³cc/g and 8,5 nm, respectively. The crystalline structures observed on X-ray diffraction were mulite, nickel oxide from special group Fm-3m nº 225, quartz and cristobalite. The reaction output gas was analyzed through gas chromatography and could be observed that the major product was methane. Therefore, this indicates that the nickel catalyst studied might be used on methanation reaction using syngas.

Key-Words: Syngas, methanation, nickel catalyst.

1 INTRODUÇÃO

O metano, principal hidrocarboneto que compõe o gás natural, é de grande importância para os setores industriais, de energia e de transporte, em todo o mundo (BIAN *et al.*, 2016). A maior parte do metano utilizado é obtida através de reservas de gás natural. Porém, além da exploração destas reservas ser prejudicial ao meio ambiente, elas são finitas. Em vista disso, formas alternativas para a produção de gás natural vêm sendo estudadas por décadas. Uma destas alternativas é a produção de gás natural sintético através da reação catalítica chamada de metanação, mostrada abaixo (CHEIN, YU, WANG, 2016).



A metanação é uma reação exotérmica que tem por objetivo produzir metano através de hidrogênio e monóxido de carbono. A mistura dos gases hidrogênio e monóxido de carbono pode ser obtida através da gaseificação do carvão mineral, que é, então, chamada de gás de síntese (CHEIN, YU, WANG, 2016).

O componente ativo empregado na reação de metanação pode ser um metal ou uma combinação de metais principalmente dos grupos 8, 9 e 10, como Ru, Ir, Ni, Co e Fe, segundo relatado por Rönsch *et al.* (2016). A escolha do metal empregado dependerá da seletividade desejada e da temperatura empregada na reação. Para reações em temperaturas mais elevadas, acima de 250°C, o níquel é o metal mais empregado, pois é o que apresenta maior seletividade, uma alta atividade e um preço consideravelmente baixo. Além da escolha do componente ativo adequado, outro fator muito importante para que esta reação tenha a seletividade desejada, é o suporte onde o metal será depositado para que seja formado o catalisador (RÖNSCH *et al.*, 2016). Geralmente, os suportes mais utilizados para a reação de metanação são a sílica, a alumina e a titânia.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a seletividade de um catalisador comercial de óxido de níquel suportado em material cerâmico na reação de metanação utilizando uma mistura de H₂ e CO. Considerando o resultado deste estudo, futuramente, este catalisador poderá ser utilizado na reação de metanação com o gás de síntese produzido no Laboratório de Energia e Carboquímica da Universidade Federal do Pampa (Unipampa),

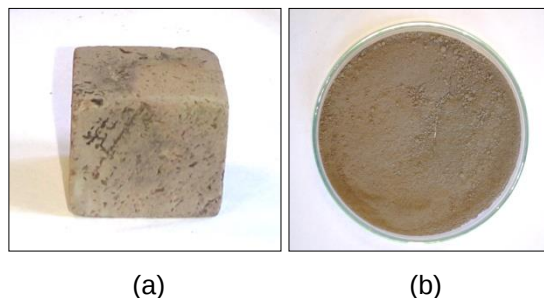
através da gaseificação do carvão mineral de Candiota-RS.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARO DO CATALISADOR

Foi utilizado o catalisador de Níquel suportado em material cerâmico A5©, fornecido pela empresa Durferrit. Segundo a ficha técnica do produto, o suporte é composto por um material cerâmico formado por alumina e sílica onde óxido de níquel foi depositado. Este catalisador foi recebido em forma de cubos (Figura 1a) com aresta de dimensão aproximada de 5 cm. Portanto, para tornar possível a sua utilização no reator empregado, os cubos tiveram que ser macerados com o auxílio de um grau e pistilo, até que o catalisador se tornasse um pó, como é apresentado na Figura 1b.

Figura 1 - Catalisador de níquel A5© (a) como recebido e (b) após maceração.



Fonte: Autores (2017).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A isoterma de adsorção em Nitrogênio foi determinada em um equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 4200e. Antecedendo a adsorção de N₂, ocorreu a degasagem sob vácuo da amostra de catalisador a uma temperatura de 523 K pelo tempo de 3 horas. A área superficial do catalisador foi determinada pelo método BET e o volume de poros foi calculado através do método BJH.

A estrutura de cristalitos do catalisador foi obtida através do difratômetro de raios-X, marca RigakiDmax utilizando uma radiação K α do cobre, no intervalo angular 2 θ de 10° a 110° com passo de 0,05°, tempo de interação de 2 segundos e potência 40kV/20mA.

2.3 TESTE CATALÍTICO

A reação de metanação ocorreu no Laboratório de Energia e Carboquímica da Unipampa, em um reator tubular de leito fixo com diâmetro igual a 9 mm e comprimento 370 mm. O sistema reacional utilizado está apresentado na Figura 1.

Figura 2 – Sistema reacional.



Fonte: Autores (2017).

A mistura reacional utilizada era composta de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$, com uma razão molar de 1:3:1. O N_2 foi adicionado na mistura como um gás inerte padrão para a análise em Cromatógrafo Gasoso. A massa de catalisador utilizada na reação foi de 0,501g. Para garantir uma distribuição de temperatura uniforme no leito foi acrescentado 2,5g de areia de quartzo 40/50 mesh ao catalisador. Antes do início da reação foi realizada a ativação *in situ* do catalisador a uma temperatura de 773K, por um período de 2 horas, com fluxo constante de hidrogênio na vazão de 56 mL/min, medido por fluxímetro de bolha. Após a ativação deu-se início à reação, que ocorreu a uma temperatura de 653K durante 1 hora. O fluxo da mistura reacional foi constante e com uma vazão de 120 mL/min de CO e 375 mL/min de H_2 . Os parâmetros empregados na reação foram baseados nos estudos apresentados por Bian *et al.* (2016) e Chein, Yu e Wang (2016). Após decorrida 1 hora de reação, o gás na saída do reator foi analisado por

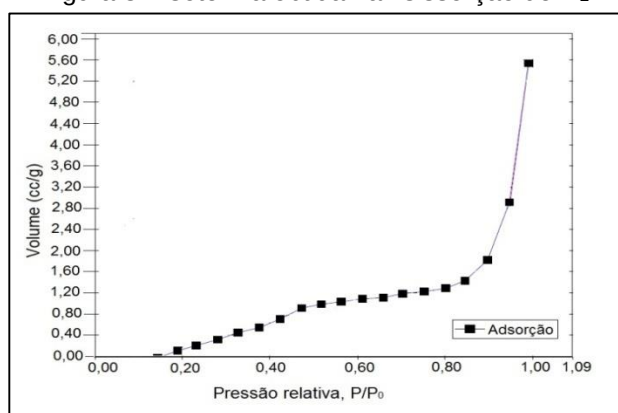
cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica, marca Shimadzu, e coluna Carboxen 1000 da marca Supelco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A Figura 2 apresenta a isoterma de adsorção de nitrogênio obtida para o catalisador de níquel A5©, através da fisissorção de N_2 .

Figura 3 - Isotherma obtida na fisissorção de N_2 .



Fonte: Autores (2017).

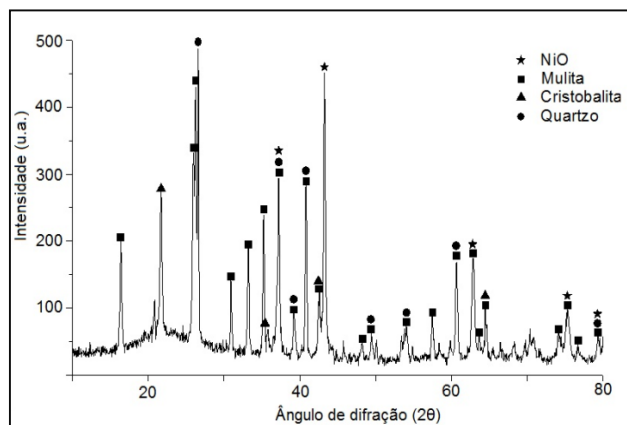
Como já citado anteriormente, sabe-se apenas que o catalisador é formado por alumina, sílica e óxido de níquel. Então, para comparação dos resultados foi buscado na literatura estudos que analisassem este tipo de catalisador, que é o caso do estudo de Ahmed *et al.* (2016). Ahmed *et al.* analisou catalisadores de óxido de níquel suportados em sílica amorfa e dois tipos de zeólitas, uma com uma razão de 25 Si/Al e outra com razão de 400 Si/Al.

Comparando a isoterma de adsorção, da Figura 2, com as isotermas apresentadas por Ahmed *et al.* (2016), pode-se notar que o comportamento da isoterma obtida neste trabalho se assemelha com as isotermas obtidas para o óxido de níquel suportado em sílica amorfa e na zeólita com razão de 400 Si/Al. Estas três isotermas apresentaram um ponto de inflexão na mesma posição, indicando assim, segundo a classificação de Brunauer, isotermas do tipo IV. Sendo assim, constatou-se, através da comparação entre as isotermas, que o suporte do catalisador utilizado neste trabalho apresenta uma maior razão de Si/Al do que de Al/Si, o que significa, segundo reportado por Meyers *et al.* (1988), que há a formação de mesoporos em sua estrutura.

A área superficial específica encontrada para o catalisador A5© foi igual a 2,02 m²/g, o volume de poros foi de 8,6x10⁻³cc/g e o 8,5 nm para o tamanho de poro. Este último valor confirma que a estrutura do catalisador é mesoporosa, pois segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied*), materiais com diâmetro de poro entre 2 nm e 50 nm são classificados como mesoporosos. A área superficial específica e volume de poros do catalisador encontrados foram muito baixos comparados com outros estudos sobre óxido de níquel suportado em uma combinação alumina e sílica, porém estes baixos valores podem ter sido consequência da quebra do catalisador, já que como descrito anteriormente, os cubos de catalisador foram quebrados até virarem pó, para que pudessem ser inseridos dentro do reator utilizado.

O difratograma obtido na análise de difratometria de raios-X está ilustrado na Figura 3.

Figura 4 - Difratograma de raios-X do catalisador.



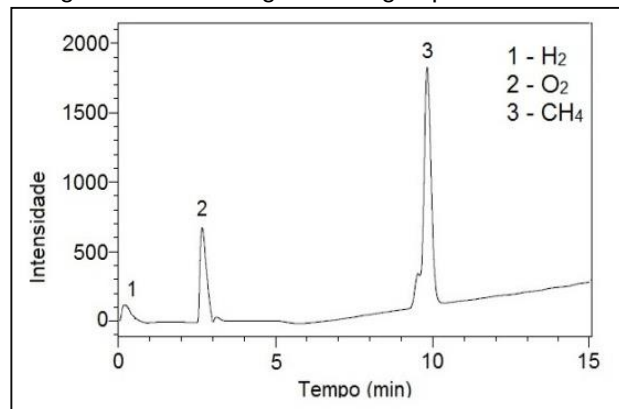
Fonte: Autores (2017).

Através deste resultado pode-se determinar as fases cristalinas presentes no catalisador. Foram observados principais picos característicos da mulita nos ângulos 2θ: 25,96°, 26,22°, 37,21° e 40,79°. Já os picos do óxido de níquel estão nos ângulos 2θ: 37,22°, 43,24°, 62,79°, 75,27°, 79,25°, que de acordo com Silva *et. al.* (2015), estas angulações são referentes ao níquel cúbico, do grupo espacial Fm-3m número 225. Além destas duas fases cristalinas, também, foram identificadas, no suporte, mais duas espécies cristalinas da sílica, o quartzo e a cristobalita.

3.2 TESTE CATALÍTICO

O resultado da cromatografia gasosa do gás na saída do reator, após 1 hora de reação, está apresentado na Figura 4.

Figura 5 - Cromatograma do gás produzido.



Na análise cromatográfica apresentada acima, observam-se 3 picos que foram caracterizados de acordo com as especificações da coluna utilizada. No pico de nº 1, com tempo de corrida entre 0 e 1 min, tem-se o gás H₂, no pico 2, com tempo de retenção entre 2 e 3 min, é obtido O₂ e para o pico de nº 3, que aparece entre 9 e 11 min de corrida, o CH₄.

O principal produto da reação de metanação foi o CH₄, como pode-se observar na Figura 4, pois este é o pico de maior intensidade, indicando, então, que a concentração do CH₄ é maior quando comparada aos outros dois gases, o que era esperado.

A existência de H₂ no gás de saída está relacionada com a mistura reacional utilizada. O pico correspondente ao outro gás que entro, o CO, não pode ser visualizado na Figura 4, pois este gás apresenta uma condutividade térmica muito próxima com a condutividade do gás de arraste empregado para esta análise.

A presença de O₂ é atribuída a coleta do gás na saída do reator, uma vez que o gás foi coletado com uma seringa para, então, ser inserido foi realizada injeção *off line* (sem válvula) no cromatógrafo gasoso.

4 CONCLUSÃO

Através das análises realizadas neste trabalho pode-se caracterizar o catalisador comercial de níquel A5© e testá-lo na reação de metanação.

Na caracterização do catalisador, o catalisador pode ser classificado como mesoporoso, tanto de acordo com o tamanho de poro, quanto pela isoterma de adsorção de N₂. Além disso, pode-se obter as fases cristalinas que compõem o catalisador, através de difratometria de raios-X, sendo elas compostas por mulita, óxido de níquel, quartzo e cristobalita.

5 REFERÊNCIAS

AWADALLAH, A. E.; EL-DESOUKI, D. S.; ABOUL-GHEIT, N. A.; IBRAHIM, A. H.; ABOUL-GHEIT, A. K. Effect of crystalline structure and pore geometry of sílica based supported materials on the catalytic behavior of metallic nickel particles during methane decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanomaterials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16890-16902, 2016.

BIAN, Z.; MENG, X.; TAO, M.; LV, Y.; XIN, Z. Uniform Ni particles on amino-functionalized SBA-16 with excellent activity and stability for syngas methanation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p. 184-191, 2016.

CHEIN, R.; YU, C.; WANG, C. Numerical simulation on the effect of operating conditions and syngas compositions for synthetic natural gas production via methanation reaction. **Fuel**, v. 185, p. 394-409, 2016.

MEYERS, B. L.; FLEISCH, T. H.; RAY, G. J.; MILLER, J. T.; HALL, J. B. A multitechnique characterization of dealuminated mordenites. **Journal of Catalysis**, v. 110, n. 1, p. 82-95, 1988.

RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S.; SCHLÜTER, M.; GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; PRABHAKARAN, P.; BAJOHR, S. Review on methanation – From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276-296, 2016.

SILVA, D. C. D.; LETICHEVSKY, S.; APPEL, L. G.; BORGES, L. E. P. Estudo de catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/SiO₂ na reação de metanação do CO. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1189-1204, 2015.

Depois de realizada a caracterização do catalisador, ocorreu o teste catalítico para avaliar a utilização deste catalisador na reação de metanação. Os resultados da análise cromatográfica indicaram a maior formação de CH₄ após 1 hora de reação.

Portanto, o catalisador comercial de níquel A5© poderá ser empregado na reação de metanação, que utilizará como mistura reacional o gás de síntese produzido, através da gaseificação do carvão mineral de Candiota-RS, no Laboratório de Energia e Carboquímica da Unipampa.