

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do Desempenho de Perovskitas na Combustão Catalítica de Gás Natural

AUTORES:

Edna Marina Queiroz da Silva ¹, César Augusto Moraes de Abreu ²

¹ Graduando em Engenharia Química da UFPE, Bolsista PRH 28-ANP/MCT,

marina.eq@hotmail.com

² Professor do Departamento de Engenharia Química da UFPE. cesar@ufpe.br

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE PEROVSKITAS NA COMBUSTÃO CATALÍTICA DE GÁS NATURAL

Abstract

In this work, LaMnO_3 and $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ catalysts were prepared through polymeric precursor method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and analysis of specific area (BET). The catalysts activity was measured in the combustion of methane. The following areas were obtained: 32,45, 28,83, e 34,82 m^2/g to LM 700, LM 900 and LSM 900, respectively. Catalytic tests were made in a quartz differential reactor at temperatures between 400 and 700°C. The analysis of reaction products was made by gas chromatography. The values obtained to methane conversions were bigger than 99% at 650°C.

Keywords: perovskite, combustion of methane, natural gas.

Introdução

A combustão de hidrocarbonetos combustíveis remove oxigênio da atmosfera e libera água e CO_2 , sempre com vestígios de numerosos outros compostos, incluindo hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, gases de enxofre e outras partículas. Pesquisas mostram que a queima de combustíveis fósseis e biomassa levou a alterações na composição global da nossa atmosfera. A combustão catalítica do gás natural se situa como uma tecnologia promissora para a produção de energia térmica (ARENDT et al, 2008), desenvolvendo baixas quantidades de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, com o aumento da eficiência de combustão e proporcionando reduzidas formações térmicas de óxidos de nitrogênio, favorecidas por temperaturas de operação mais baixas.

Do ponto de vista da geração de energia, a queima do metano é importante também para aquecimento em pequena escala e em turbinas a gás. O processo de combustão via catalítica opera metodologia de queima de combustíveis gasosos sem chamas, evitando geração de óxidos de nitrogênio, que caracterizam os elevados níveis poluidores da clássica combustão (CIMINO et al, 2003). A combustão do metano serve como modelo para o processo de combustão do gás natural, representando esta matéria prima de elevada e crescente disponibilidade, detentora de reduzidos teores de compostos de enxofre e nitrogênio.

Catalisadores do tipo perovskitas são óxidos cerâmicos mistos com fórmula geral ABO_3 , onde elementos terras raras geralmente ocupam os sítios A e elementos de transição d ocupam os sítios B (SILVA, 2007), apresentam alta estabilidade térmica e boa atividade catalítica em processos de combustão de hidrocarbonetos. As perovskitas de manganês (manganitas), particularmente $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ e compostos derivados da substituição catiônica parcial, têm mostrado alta atividade catalítica em processos de oxidação (VICTOR, 2007).

O objetivo deste trabalho é avaliar a atividade de catalisadores LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ na combustão de metano.

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Na preparação de LaMnO_3 pelo método dos precursores poliméricos, utilizou-se ácido cítrico como ácido α -hidroxicarboxílico e etilenoglicol como álcool polihídrico. A solução de ácido cítrico, nitrato de lantânio, nitrato de manganês, e etilenoglicol foi mantida a 80°C e sob agitação por duas horas. Em seguida, os precursores foram submetidos a tratamento térmico numa MUFLA EDG 3P –

S7000 a 350°C por 2 horas para eliminação da parte orgânica. As amostras foram separadas e calcinadas - uma parte a 700°C e outra a 900°C - por 4 horas para serem observados os efeitos da temperatura na formação da estrutura cristalina da perovskita.

Os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ foram também preparados pelo, acrescentando-se, à solução de ácido cítrico, etilenoglicol e nitratos, o nitrato de estrôncio. O tratamento térmico e a calcinação dos precursores foram realizados da forma já descrita para os catalisadores LM.

Caracterização

Difratometria de Raios-X (DRX): Os catalisadores obtidos foram examinados por difração de raios-X em um difratômetro *Shimadzu LabX XRD-6000*, pelo método do pó. As análises foram realizadas com uma velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, na escala angular 10 a 90° e passos de $0,02^\circ$.

Análise da Área Específica (BET): A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET (isoterma de Brunauer-Emmett-Teller) por absorção de nitrogênio, utilizando um *surface area & pore size analyzer Nova 1000e Quantachrome instruments*.

Ensaio Catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na combustão de metano em um reator diferencial de quartzo contendo 100mg do catalisador. A amostra foi previamente aquecida até 400° sob fluxo de N_2 . Os ensaios foram realizados a temperaturas entre 400 e 700°C, a composição da mistura reacional foi 1:6 de $\text{CH}_4:\text{O}_2$ com vazão total dos reagentes de $200 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás.

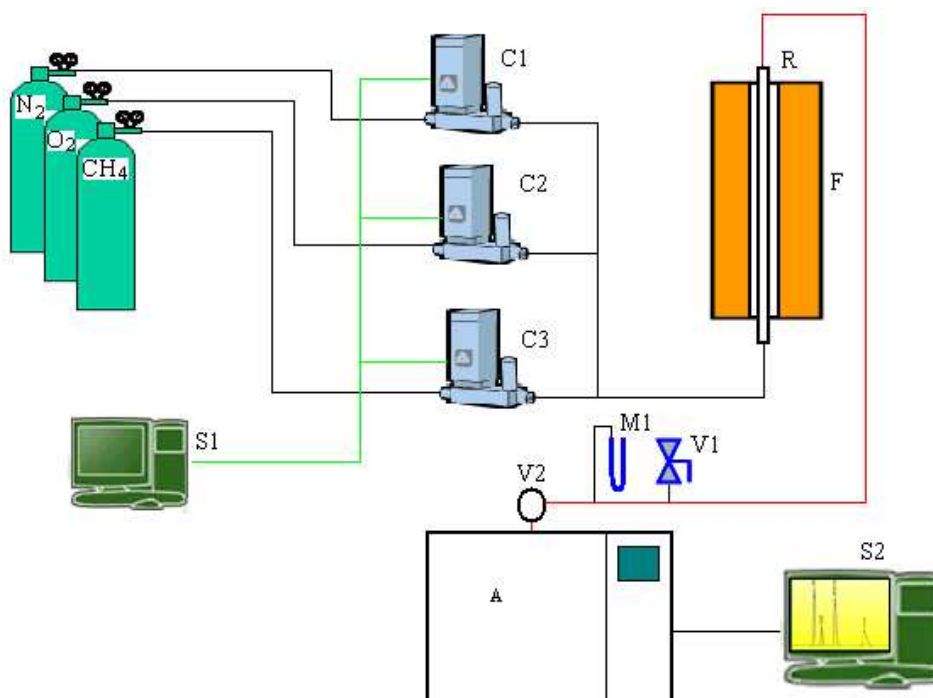


Figura 1. Unidade de processamento do metano com oxigênio. A- Cromatógrafo a gás, C1, C2 e C3- Controladores mássicos (rotâmetros digitais), F- Forno elétrico, R- micro-reator diferencial de quartzo, S1- Computador para controle das vazões, S2- Computador para aquisição e tratamento dos Dados das Análises Cromatográficas. Linha Vermelha- Fita aquecedora. V2- Válvula agulha, M1- Manômetro.

Resultados e Discussão

Caracterização das Amostras

Difratometria de Raios-X (DRX): Os difratogramas dos catalisadores são apresentados nas Figuras 2-3. Para a identificação dos compostos, os resultados obtidos foram comparados com os dados JCPDS 2004. No difratograma das perovskitas LaMnO_3 sintetizadas observou-se o surgimento de vários picos característicos correspondentes à estrutura esperada, como o pico em $32,6^\circ$, que é o principal pico da perovskita LaMnO_3 . Identificou-se a formação da estrutura na amostra calcinada a 700°C , mas o aumento da temperatura de calcinação para 900°C acarretou maior cristalinidade da amostra. Verificou-se a presença de La_2O_3 nas amostras de LM900 e LSM700, e o que pode ter sido provocado por utilização de um excesso de nitrato de lantânio na preparação, com objetivo de eliminar o óxido de manganês, possivelmente presente.

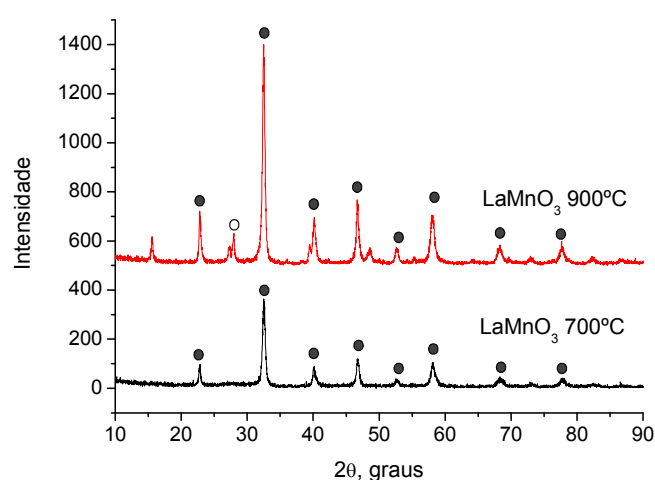


Figura 2. Difratograma do LaMnO_3 . LaMnO_3 (●), La_2O_3 (○)

Segundo Santos L. F., na amostra dopada, o Sr foi incorporado na estrutura do óxido original, formando soluções sólidas nas quais o Sr ocupa posições na rede originalmente ocupadas pelo La, resultando numa perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm z}$. A substituição catiônica parcial não modificou significativamente a estrutura cristalina do catalisador.

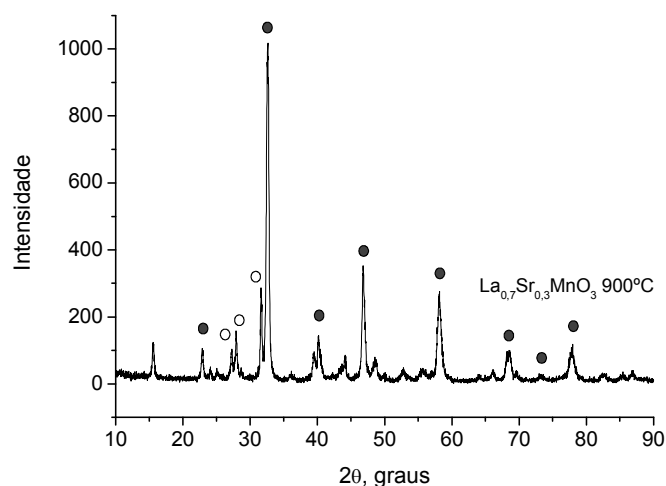


Figura 3. Difratograma do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. LSM (●), La_2O_3 (○)

Análise da área Específica (BET): Os resultados da caracterização textural dos catalisadores são mostradas na tabela 1. Os resultados das análises indicaram uma diminuição da área superficial do catalisador LM com o aumento da temperatura de calcinação de 700 para 900°C. O catalisador LSM apresentou maior área superficial que os catalisadores não-dopados. As amostras apresentaram diâmetro de poros semelhantes e volume de poros com valores próximos.

Tabela 1. Caracterização textural dos catalisadores

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
LM700	32,45	9,24	0,0105
LM900	28,83	9,24	0,0073
LSM900	34,32	9,24	0,0093

Ensaio Catalítico

Os resultados da avaliação catalítica do catalisador LM900 são mostrados nas Figuras 4-5. A oxidação heterogênea do metano na superfície do catalisador pode ser representada globalmente pela reação:



Na figura 5, observa-se que conversão do metano é aumentada com a elevação da temperatura proporcionando uma maior produção dióxido de carbono e água. Às temperaturas a partir de 650°C observam-se um perfil estacionário e conversões de metano em torno de 99%.

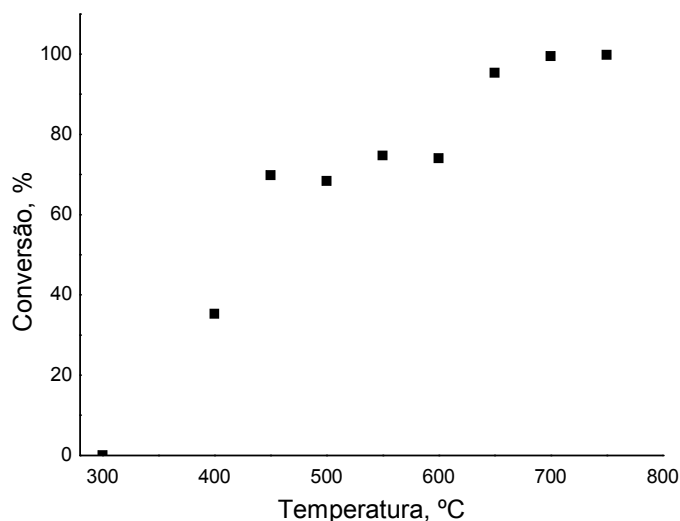


Figura 5. Conversão do metano em reator diferencial de quartzo, na presença do catalisador LM900,

$P = 1\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$, e razão molar $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 6.0$.

Conclusões

Os difratogramas dos catalisadores $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, sintetizados pelo método de Pechini, apresentaram estrutura cristalina bem definida, e em todos observou-se a presença do pico principal para esses compostos em $32,6^\circ$. Para os catalisadores não-dopados, a maior temperatura de calcinação contribuiu para uma melhor definição da estrutura cristalina, apesar da diminuição da área superficial.

O catalisador LM900 avaliado apresentou-se bastante ativo na combustão de metano, chegando-se a conversões do metano em torno de 99% a 650°C .

Agradecimentos

O autor do trabalho agradece a ANP/PRH28 pela bolsa concedida. Ao professor César Abreu e o doutorando Fabiano Arruda pelas orientações.

Referências Bibliográficas

- ARENDET, E.; MAIONE, A.; KLINSISKA, A. Structuration of LaMnO_3 perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterization and catalytic activity in methane combustion, *Applied Catalysis*, p. 1–14, 2008.
- CIMINO, S.; CASALETTO, M. P.; LISI, L.; RUSSO, G. Pd– LaMnO_3 as dual site catalysts for methane combustion, *Applied Catalysis*, p. 238–246.
- CIMINO, S.; BENEDETTO, A.; PIRONE, R.; RUSSO, G. CO, H₂ or C₃H₈ assisted catalytic combustion of methane over supported LaMnO_3 monoliths, *Catalysis Today*, p. 33–43, 2003.
- LEE, J. H.; TRIMM, D. L. Catalytic combustion of methane. *Fuel Processing Technology*, p. 339–359, 1995.
- SANTOS, L. F.; ASSAF, J. M. Efeito do teor de Sr em perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ suportadas em alumina aplicadas à combustão do metano. *Anais do Congresso Brasileiro de Catálise*, 2007.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- SILVA, W. J.; MELO, D. M. A.; SOARES, S. F. C. Síntese de manganita de lantânio com substituição parcial do La por Sr pelo método citrato, *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 65 – 71, 2007
- SILVA, F. S. A Avaliação do processo de reforma seca do metano em reator de membrana. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2009.
- VICTOR, R. A.; ORLANDO, M. T. A. Propriedades estruturais e microestruturais de manganitas dopadas com cobre, *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1517-1519, 2007.
- YIN, F.; JI, S; CHEN, B. Preparation and characterization of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$: Catalytic properties in methane combustion , *Applied Catalysis*, p. 265–273.