

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE MEMBRANA CERÂMICA A BASE DE TUNGSTATOS PELO MÉTODO DE COMBINAÇÃO COMPLEXA EDTA ÁCIDO/CITRATO APLICADA NA REFORMA CATALÍTICA DO METANO

AUTORES:

T. Renovato^{*1,2}, A.L.L.Moriyama¹, T.S.Diógenes¹, C.P. de Souza¹, D.R. da Silva¹
C.Leroux², M. Arab²,

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil,

² Université du Sud - Toulon - Var, La Garde, France.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

ABSTRACT

Natural gas can be considered the less harmful source of energy to the environment today. The growing need for chemical inputs to support the development of global industry and the environmental constraints leads to the development of even less pollutant fuels. It is known from the literature that it's possible to produce those fuels from a mixture of CO and H₂ in the presence of the right catalysts. The partial catalytic oxidation of natural gas can provide these elements in a fraction adequate to the process. However, due to the high stability of methane it is necessary to develop materials capable of being used in this process. The use of nanotechnology stands out in this work in order to help create new materials and develop new products based on the increasing ability of modern technology to manipulate atoms and molecules. This work aims to develop a nanostructured material based in mixtures of rare earths elements and afterward to produce membranes with it capable of producing synthesis gas from natural gas by selective catalytic reactions. After synthesis and calcination, the powders were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Morphologies, crystal sizes and chemical compositions of the nanoparticles were determined by TEM, coupled with EDS (EDAX) in order to evaluate the magnitude of their properties that are relevant to the reforming process. Once synthesized and characterized the powder was taken into a reactor for the measure of its efficiency in the catalytic reforming of natural gas. For that, some parameters of the process were investigated, as the temperature, which was set in the range between 525 and 700°C. The formation of CO₂ was used as an indicator of the success of the process. The CO₂ formed was evaluated by measuring its absorbance peaks on a FTIR instrument.

INTRODUÇÃO

O gás natural é composto majoritariamente de metano (CH₄) e em menores proporções de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular (etano e propano) e suas reservas suplantam as de petróleo em todo o mundo, motivo pelo qual ele é considerado a principal fonte de energia fóssil do século XXI.

Devido a grande estabilidade do metano, sua conversão direta para outras substâncias de maior interesse industrial é muito difícil, sendo necessário convertê-lo em compostos intermediários, como é o caso do gás de síntese (CO + H₂), sendo este, subsequentemente, convertido para produtos líquidos (Nubel et al., 1992)[1].

O custo capital das etapas do gás de síntese pode ser reduzido se o processo de reforma a vapor for completamente ou parcialmente substituída pela reação de oxidação parcial do gás natural. Assim, o mecanismo e a natureza da ativação do gás natural também permanecem abertos a busca de novos materiais mais resistentes e reativos (Wilhelm et al., 2001)[2].

Atualmente, existem cinco tecnologias disponíveis para a geração do gás de síntese: a reforma a vapor, a oxidação parcial, a oxidação parcial catalítica, a reforma auto-térmica e a reforma com membrana catalítica (Corke, 1998)[3].

A utilização de reatores de membranas cerâmicas permeáveis ao oxigênio é uma nova tecnologia aplicada na produção de gás de síntese, utilizando aqui a oxidação parcial como processo de conversão indireta do metano. Esse sistema permite eliminar a planta de separação de oxigênio dos processos convencionais de geração de gás de síntese, reduzindo, assim, consideravelmente os custos do processo. Estas membranas são sintetizadas a partir de pós cerâmicos por reação de estado sólido de óxidos da perovskita com estrutura do tipo (ABO₃), onde A e B correspondem a metais de transição, apresentando capacidade de condutividade iônica e elétrica (Stiegel e Srivastava, 1994[4], Balachandran et al., 1995[5], Balachandran et al., 1997[6] e Bouwmeester, 2003[7].

O uso catalisadores a base de W, justifica-se principalmente pela sua alta estabilidade térmica, podendo ser utilizado a temperaturas inferiores a 1500°C, maiores que a temperatura a ser utilizado no

processo catalítico ($\sim 650^\circ\text{C}$) (Bi, et al. 1999)[8], bem como a sua resistência ao envenenamento pelos contaminantes do gás natural (em sua maioria compostos de enxofre).

A nanotecnologia como material catalítico destaca-se também como aspecto inovador deste trabalho, o objetivo da nanotecnologia é principalmente criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

Este trabalho foi realizado levando em contas as grandes reservas de gás natural em nosso país, que é composto em sua maioria pelo gás metano, constitui uma das mais abundantes fontes de energia cada vez mais utilizada no mundo. Assim, com a escassez das reservas de petróleo torna-se necessário desenvolver novas tecnologias para ampliação da aplicação do gás natural na matriz energética. Em seguida destaca-se a importância do gás de síntese na área industrial, sendo utilizado em várias operações como as produções de metanol, alcoóis Oxo e olefinas via processo Fischer-Tropsch.

METODOLOGIA

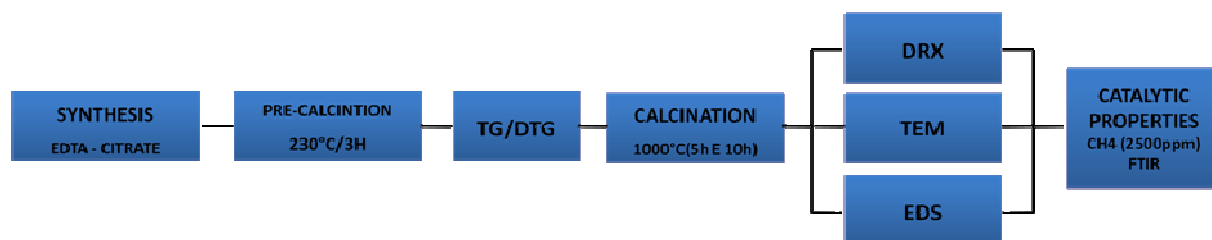


Figura 1 – Fluxograma da metodologia da produção, caracterização e avaliação catalítica da membrana

A figura 1 mostra o processo de produção, caracterização e avaliação catalítica da membrana catalítica utilizada neste trabalho.

As membranas foram sintetizadas pelo método de combinação complexa EDTA ácido/citrato (Fagg D.P. et al.,(2007)[9] e Qiu ET al., (2003)[10]), as massas dos íons metálicos são determinadas e dissolvidas em água deionizada à razão molar conhecida do EDTA ácido, do total de íons metálicos e da solução de hidróxido de amônia; o EDTA ácido é dissolvido na solução de hidróxido de amônia e aquecido com agitação para em seguida ser acrescentado a mistura de íons metálicos, sob a forma de nitrato dissolvido na água; adiciona-se ácido cítrico e aumenta-se a temperatura de aquecimento, ainda sob agitação, até a formação do gel e finalmente o gel é calcinado a para obter-se o pó com a composição final.

Após a formação do gel durante o procedimento de síntese da fase binária $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, foi feita a transferência do gel formado (coloração branca), para um cadinho e colocado para calcinação no forno mufla, seguindo as taxas de aquecimento, temperatura, bem como o tempo de permanência de acordo com a análise de termogravimetria.

Em seguida os pós são moídos em um almofariz, foi retirada parte da amostra para a realização da análise através da técnica Termogravimetria em um equipamento da marca/modelo SETARAM TG/DTA 92, logo após foram caracterizados por difração de raios X em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, como varredura 2θ de 10° a 60° sendo o resultado refinado através do método Rietveld, após a obtenção da fase confirmada pela difração de raios X, a membrana binária foram feitas as análises de morfologia, tamanho de grão e nanopartículas determinadas através de um MET acoplado à um EDS(EDAX), usando o equipamento Tecnai G² 200 Kv com LaB₆ e resolução de 0.25nm. As imagens foram gravadas usando 1K x 1K Slow Scan câmera CCD.

A avaliação do processo de oxidação consiste em determinar a capacidade de cada um dos principais hidrocarbonetos do gás natural (metano, etano e propano), da mistura destes gases e finalmente no gás natural visando seletividade no gás de síntese usando $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ como catalisador. Os gases (CH_4 e Ar) foram alimentados ao reator em operação contracorrente ao oxigênio. A corrente

dos hidrocarbonetos, ar e gás natural foi diluída com um gás inerte a fim de evitar uma provável explosão pela mistura do $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ e eventual quebra ou fragmentação do disco de membrana. A concentração de entrada do metano presente na mistura e saída dos produtos e hidrocarbonetos não reagidos foram analisadas on-line por espectroscopia de infravermelho. O processo de avaliação catalítica foi realizado conforme ilustração abaixo (Figura 2 e 3).

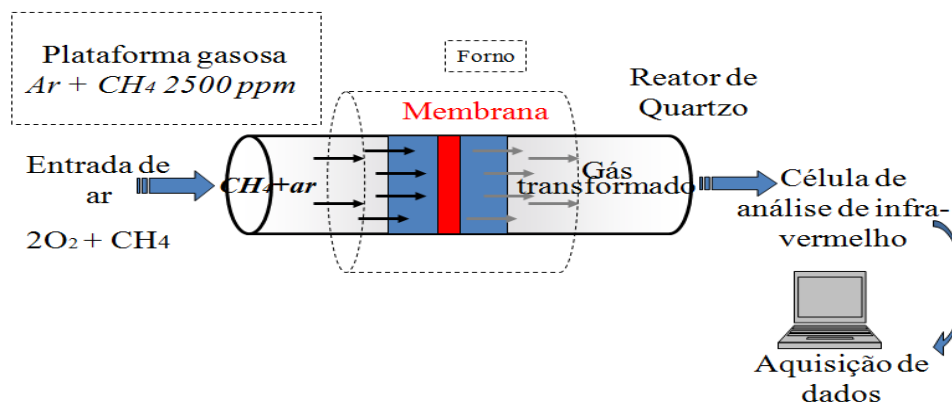


Figura 2 – Eficiência Catalítica - Avaliação da formação do CO_2 formado através de um reator catalítico acoplado ao FTIR.

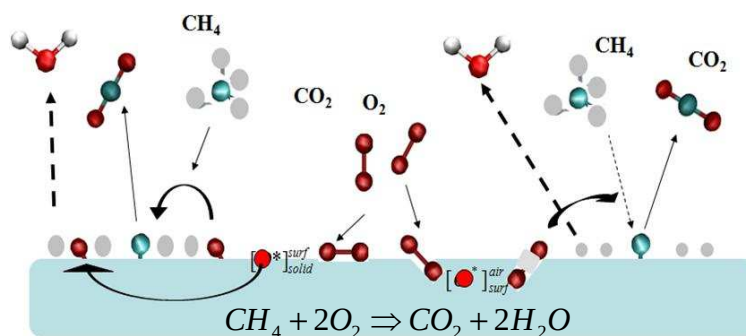


Figura 3 – Processo de transformação do $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ em CO_2 através da membrana cerâmica

RESULTADOS

Os resultados obtidos através da técnica Termogravimetria, mostraram que na faixa de temperatura de 100 a 250°C houve a eliminação de água e amônia residuais presentes na matriz orgânica associada a uma perda de massa de 5% que se estabiliza até a temperatura de 300°C, logo em seguida há a formação dos quelatos metálicos, sendo esta uma matriz orgânica que abriga os elementos metálicos ainda amorfos e separados, na Análise Térmica Diferencial (ATD), o pico exotérmico presente na temperatura de 375°C é atribuído à decomposição dos quelatos e formação dos complexos organometálicos, outro pico exotérmico localizado a aproximadamente 500°C representa a pirólise do complexo organometálico, que fornece produtos carbonáceos que, por sua vez, irão se degradar e formar óxidos intermediários até que a temperatura atinja 910°C, onde ocorre o início da formação da fase $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, como mostra a Figura 4.

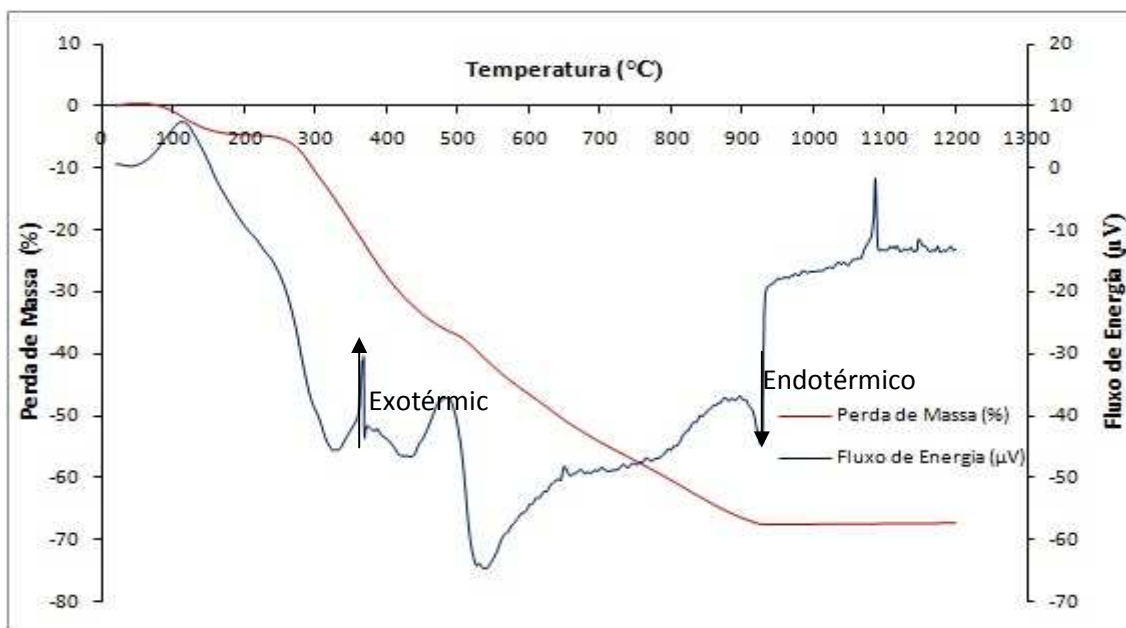


Figura 4 - TG e ATD do precursor da membrana

Os melhores resultados para obtenção da membrana foram obtidos após calcinação na temperatura de 1000°C durante 10h, conforme apresentados pela Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A análise de TEM e EDS mostram a eficiência da produção de nanocompósitos com a estequiometria almejada utilizando o método EDTA-citrato (Figura 5). A análise por EDS assim como o tamanho médio de grão da membrana $Ce_2(WO_4)_3$ está discriminada na Tabela 1.

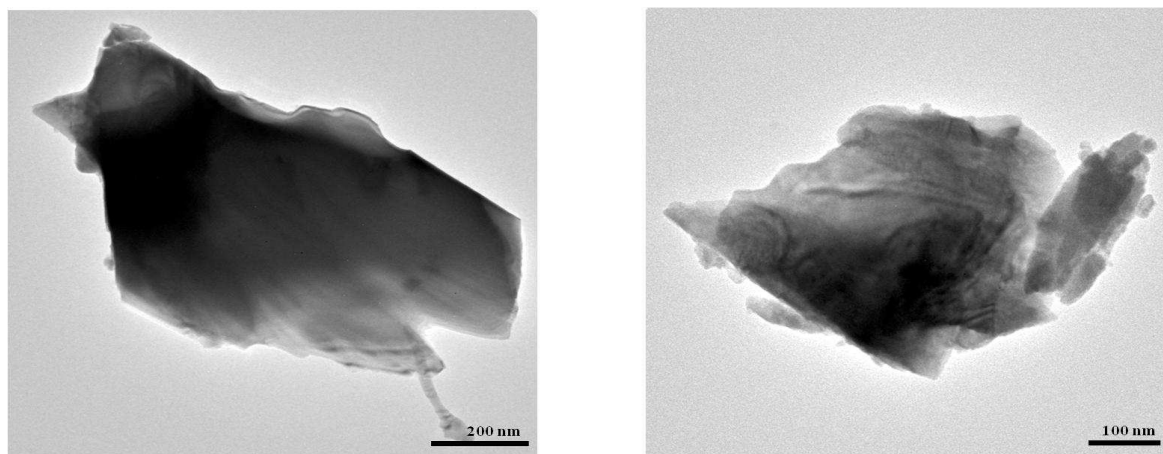


Figura 5 - TEM $Ce_2(WO_4)_3$ calcinado a 1000°C/10h

A análise por EDS assim como o tamanho médio de grão da membrana $Ce_2(WO_4)_3$ está discriminada na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da membrana analisada $Ce_2(WO_4)_3$ por EDS e MET.

Elemento	Massa %	Fração Atômica%	Tamanho Médio de Grão
Ce	39,5	40,7	205nm
W	60,5	59,3	
Total	100	100	205nm

A análise de Difração de Raios X (Figura 6 -7), confirmam que o incremento de 5h para 10h na calcinação da membrana obteve melhores resultados na composição da fase desejada, após o refinamento Rietveld (Tabela 2 -3), foi possível observar uma melhora na micro deformação da membrana embora tenha sido obtido um maior tamanho de grão.

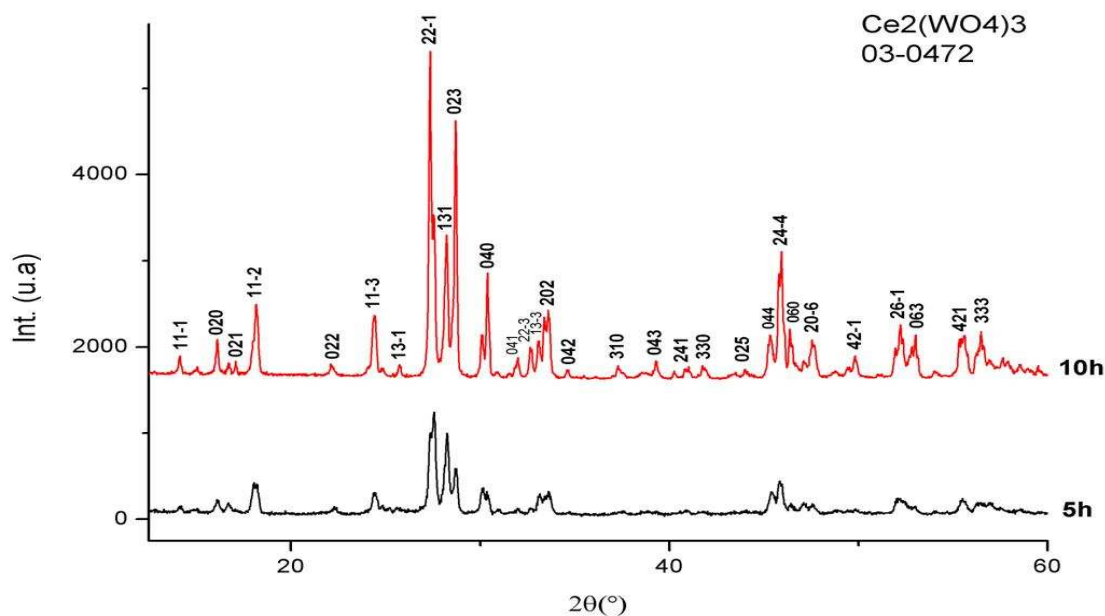


Figura 6 – DRX da Estrutura $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ calcinado em 5h e 10h.

Tabela 2 – Resultados do Refinamento pelo Método Rietveld.

Calcinação $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$	Tamanho médio de grão (nm)	Micro deformação (%)	Sistema Cristalino
1000°C/5h	27,62	0,004724	Monoclínico
1000°C/10h	56,11	0,002249	Monoclínico

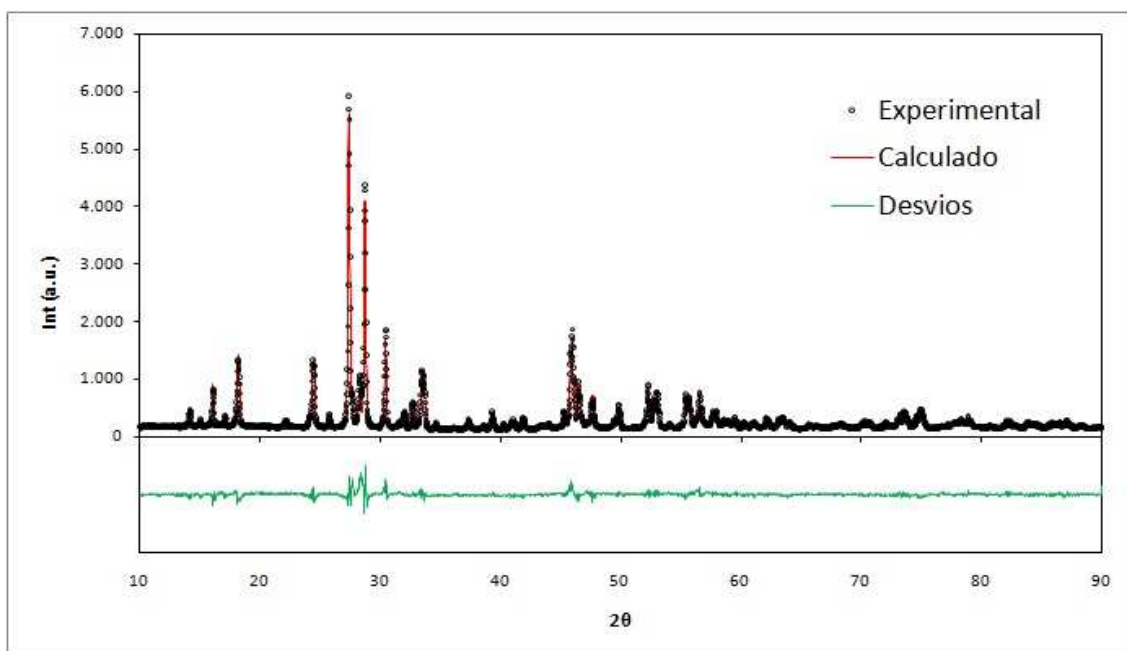


Figura 7 - Dados de difração experimentais do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ e calculados através do Refinamento Rietveld

Tabela 3 - Dados do refinamento do $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$

<i>Carta padrão utilizada</i>	<i>ICSD 401920</i>
Estrutura cristalina	Monoclínica
Grupo Espacial	C 2/c
R-Expected (%)	6,15
R-WP (%)	9,94
a (Å)	7,8169
b (Å)	11,7437
c (Å)	11,6344
Alpha (°)	89,9941
Beta (°)	109,2740
Gamma (°)	90,0196
Volume da célula unitária (Å ³)	1008,165
Densidade calculada do material (g/cm ³)	6,615
Parâmetro de pseudo-voight: η	0,855
Parâmetro de pseudo-voight: η_0	0,000895

Após confirmação da fase desejada e da obtenção do material em escalas nanométricas, observado nas técnicas descritas anteriormente, a membrana foi levada a um reator para a medida de sua eficiência catalítica na reforma de gás natural. Para isso o parâmetro do processo investigado foi a variação da temperatura, que foi definida no intervalo entre 525 e 700 ° C. A formação de CO_2 foi utilizado como um indicador do êxito do processo (Figura 8).

Quanto à eficácia do processo catalítico analisados, observou-se que o óxido misto apresenta um desempenho melhor a uma temperatura de 650 ° C em relação ao funcionamento do processo mesmo sem o material produzido (Figura 9 e 10).

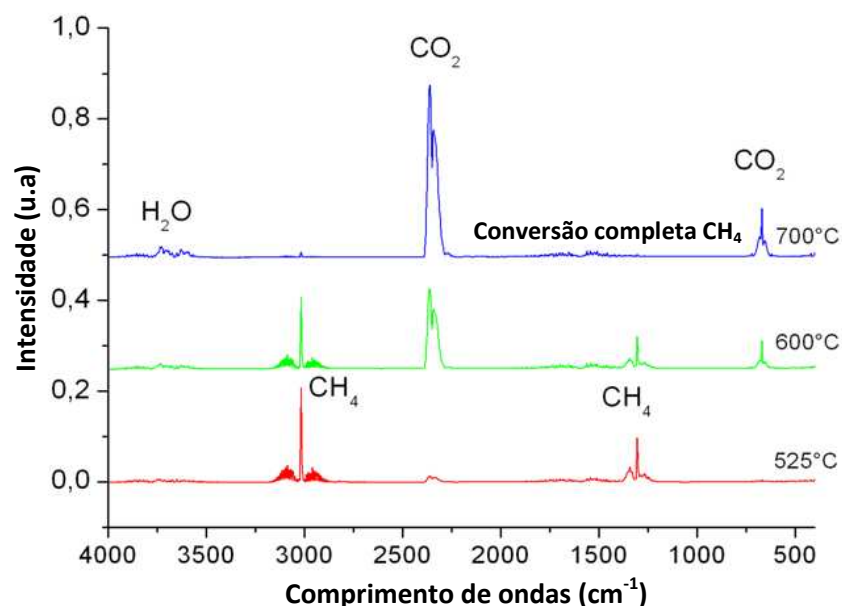


Figura 8 - FTIR espectros de absorvância obtidos durante os testes catalíticos usando a mistura de CH_4 (2500ppm) e ar passando pela membrana de $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$.

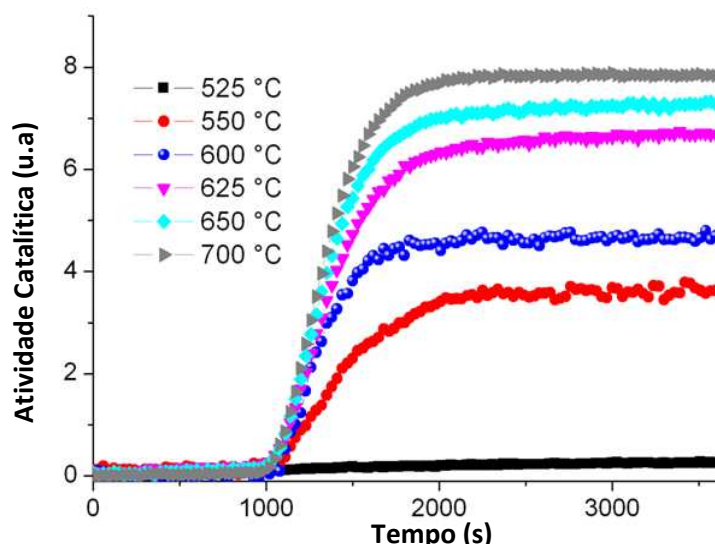


Figura 9 – $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ atividade catalítica em diferentes temperaturas.

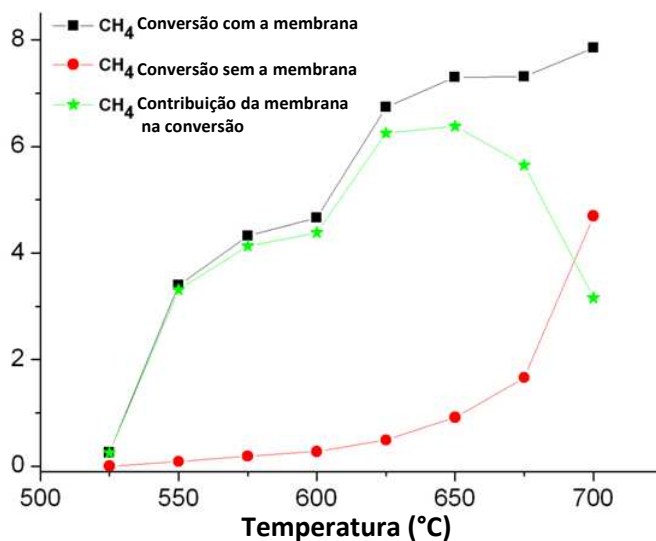


Figura 10 – $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ eficiência catalítica usando mistura de ar e CH_4 .

CONCLUSÕES

O método citrato EDTA, escolhido para sintetizar o material, mostrou boa eficiência para a produção da membrana. A análise termogravimétrica mostra uma perda de massa de aproximadamente 80% em relação ao material pré-calcinado, obtendo um baixo rendimento na produção do material precursor até a fase calcinada, característico do método utilizado, que produz materiais em escala nanométrica, mas em pouca quantidade mássica. O precursor foi calcinado a 1000 °C por 10h e a fase foi confirmada através da análise da difração de raios X, de acordo com ICSD – 03-0472, utilizando o método de refinamento Rietveld. Na análise de microscopia eletrônica de transmissão, com auxílio de EDS, a fração atômica encontrada foi de 40,7% de Cério e 59,3% de Tungstênio, confirmando para a membrana uma estrutura cristalina pura e com um tamanho médio de cristalito entre 27,62 a 56,11nm.

Quanto à eficácia do processo catalítico, observou-se que a membrana $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ apresenta um desempenho melhor a uma temperatura de 650 °C, tendo uma contribuição superior a 90%, comparada com o mesmo processo sem a membrana.

AGRADECIMENTOS

(UFRN) Universidade Federal do Rio Grande do Norte; (PPGCEP) Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo; (PRH 14 – ANP) Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo; (LAMNRC) Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Reatores Catalíticos; (USTV) Université du Sud Toulon Var - França; (IM2NP) Institut Matérioux Microélectronique Nanosciences de Provence - França.

BIBLIOGRAFIA

- [1]Nubel, P. O., et al., U S Patent, nº5,087,779, 1992.
- [2]Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A.D. e Dickenson, R. L.,” Syngas Production For Gas-To-Liquids Applications: Technologies, Issues And Outlook”, *Fuel Processing Technology*, 71, 139-148 ,2001.
- [3]Corke, M. J. GTL “Technologies Focus On Lowering Costs”. *Oil & Gas Journal*, Sept. 21, 1998.
- [4]Stiegel, G. J. e Srivastava, R. D., “Natural Gas Conversion Technologies.” *Society of Chemical and Industry*, 21, 854(3), 1994.
- [5]Balachandran, U, Dusek, J. T., Mieville, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A. e Bose, A. C.,” Dense Ceramic Membrane for Partial Oxidation of Methane to Syngas.” *Applied Catalysis A: General*, 133, 19-29, 1995.
- [6]Balachandran, U., Dusek, J. T., Ma, B., Maiya, P. S., Mieville, R. L., Kleefish, M. S. e Udovich, C. A., “Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas.” *Catalysis Today*, 36, 265-272, 1997.
- [7]Bouwmeester, H. J. M., “Dense ceramic membranes for methane conversion”. *Catalysis Today*, 82(1-4), 141-150, 2003.
- [8]Bi, X-J. et al. “Microwave effect on partial oxidation of methane to syngas”, *Kinetic Catalalisy Letf.*, Rev 66, p 381-386, 1999.
- [9]Fagg D.P., Shaula A.L., Kharton V., Frade J.R., “High oxygen permeability in fluorite-type CePrO via the use of sintering aids”, *Journal of Membrane Science*, 299, 1-7(2007)
- [10]Qiu L., Ichikawa T., Hirano A., imanishi N., Takeda Y.,” LnSrCoFeO (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2,0.3) for the Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells”, *Solid State Ionics*, 158,55-65 (2003).