Projeto para Bolsa PIBIC de iniciação científica

Título: Estudo e aplicações de catalisadores de NiCu suportados em materiais mesoporosos e carbonáceos para decomposição catalítica do metano.

Orientador: Dr. Santiago J. A. Figueroa

Unidade do CNPEM: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Introdução

O cenário cada vez mais preocupante gerado pelo impacto ambiental causado pela emissão de gases resultantes da queima de combustíveis fósseis (petróleo e carvão mineral) associado à diminuição das reservas naturais, aos crescentes custos de produção, e às evidências de que a demanda de energia deverá aumentar no mundo, em média, 45% nos próximos 20 anos [1], tem criado um cenário propício à pesquisa e desenvolvimento de novas matrizes energéticas renováveis e não poluentes. O hidrogênio é um dos poucos transportadores de energia que podem se adequar à qualidade de vida das pessoas sem poluição ambiental. Ele recebeu considerável atenção por sua potencial aplicação em células de combustível e motores de combustão interna. Em longo prazo, além de ser matéria-prima na indústria, o consumo de hidrogênio seria continuamente fortalecido como combustível para células de combustível automotivas e estacionárias, abrindo caminho para o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio de baixo carbono. No entanto, o hidrogênio raramente está em forma prontamente disponível na natureza, geralmente é produzido a partir de hidrocarbonetos ou água por tecnologias termoquímicas, eletroquímicas ou fotoquímicas [2]. Os métodos biológicos parecem ser uma via ambientalmente benigna, mas estudos adicionais são necessários para melhorar as taxas de produção de hidrogênio. Embora a água pareça ser a fonte mais abundante e conveniente, as baixas eficiências de conversão, juntamente com os altos custos de investimento, são as principais restrições para que as tecnologias de separação de água concorram com os métodos convencionais (como a reforma e a gasificação). Assim, a utilização de hidrocarbonetos e combustíveis fósseis é uma abordagem economicamente viável, fornecendo hidrogênio acessível em larga escala [2,3]. Segundo o consenso de que os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de energia no futuro previsível, as estratégias mais viáveis e práticas para a produção de hidrogênio verde podem ser descritas da seguinte forma: (a) reduzir gradualmente o consumo de combustíveis fósseis; melhorar efetivamente a eficiência, (b) controlar eficientemente os impactos ambientais negativos causados pelo consumo de combustíveis fósseis, e (c) desenvolver as tecnologias e as fontes produtoras de energia renovável [4]. Atualmente, cerca de 48% do hidrogênio é produzido a partir do gás natural, 30% do petróleo e 18% do carvão, enquanto apenas 4% é obtido a partir de água e biomassa [5-7]. A contribuição notável do gás natural para a produção de hidrogênio é atribuída ao fato de que o gás natural é mais fácil de manusear e tem maior relação H/C. Além disso, os recursos abundantes e disponíveis de metano oferecem conveniência para várias tecnologias de produção de hidrogênio, como o gás de xisto [8] e enormes reservas de metano no leito oceânico profundo nos países industrializados como os Estados Unidos [9]. O biogás, o gás de coque e até mesmo o descarte de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários também

podem fornecer um caminho para a geração de metano além das outras fontes. Espera-se que o gás natural aumente sua importância como fonte de energia primária entre os combustíveis fósseis. Usando o metano (o principal componente do gás natural) como matéria-prima o hidrogênio é produzido, atualmente, através principalmente da reforma a vapor do metano (ver Eq. (1)). Também, um esforço considerável foi feito para desenvolver a reforma do metano com dióxido de carbono (também chamado de reforma seca de metano, Eq. (2)) e a oxidação parcial do metano (Eq. (3)). Embora um progresso importante tenha sido alcançado nesses processos, o CO e/ou CO_2 são inevitavelmente formados como um subproduto. Como resultado disso, processos de separação complicados e dispendiosos são necessários para eliminar CO_x do fluxo de hidrogênio. O surgimento da Decomposição Catalítica de Metano (DCM, Eq. (4)) fornece uma alternativa promissora para todos esses processos [5,10-12]:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2;\ \Delta H_{298K} = 206\ kJ/mol \quad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2;\ \Delta H_{298K} = 247\ kJ = mol \quad (2)$$

$$CH_4 + 0.5\ O_2 \rightarrow CO_2 + H_2;\ \Delta H_{298K} = -23\ kJ = mol \quad (3)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2;\ \Delta H_{298K} = 75\ kJ = mol \quad (4)$$

Comparado com os três processos mencionados acima (ver Eq. 1-3), o DCM é uma tecnologia promissora para a produção de hidrogênio ecologicamente correta. É um processo moderadamente endotérmico com carbono sólido e hidrogênio gasoso como os produtos, eliminando a necessidade da reação de deslocamento de gás-água (conversão de CO) e / ou etapas de remoção de CO_2 requeridas pelos processos convencionais (como reforma a vapor do metano). Ele simplifica significativamente a operação tecnológica e torna-o particularmente atraente para células de combustível de membrana de troca de prótons. Adicionalmente, é muito fácil sequestrar carbono na forma de um sólido estável (mesmo como um material comercial de nano-carbono). Em outras palavras, o DCM é um processo tecnologicamente simples e de uma única etapa que pode evitar a formação de gases de efeito estufa durante o ciclo de vida do metano e, assim, abrir caminho para uma economia de hidrogênio de baixo carbono. No futuro, o DCM poderia ser desenvolvido como um processo intermediário ou uma tecnologia alternativa para produção de hidrogênio integrada em muitas aplicações industriais (por exemplo, produção de amônia).

Atualmente, a produção de hidrogênio é dominada pelos EUA, Japão e União Europeia, que possuem políticas de investimento bastante agressivas nesse setor. Os EUA têm focado a produção de gás hidrogênio a partir do gás natural, enquanto o Japão e União Europeia utilizam uma combinação de fontes fósseis, como o gás natural, e fontes renováveis [10]. Contudo, mesmo sendo o hidrogênio uma fonte de energia de baixo impacto ambiental, somente 5% da produção mundial de hidrogênio ainda são efetivamente obtidos independentemente dos combustíveis fosseis e por processos ambientalmente seguros.

Os sólidos mesoporosos são extremamente desejáveis em processos catalíticos verdes, devido às suas vantagens de acelerado transporte de massa, sua corrosão insignificante, e sua fácil separação. Um grande progresso foi feito nos sólidos mesoporosos na última década. Para além

das suas amplas aplicações na síntese catalítica de orgânicos e produtos de química fina, os sólidos mesoporosos também têm sido utilizados no domínio da energia e na catálise ambiental.

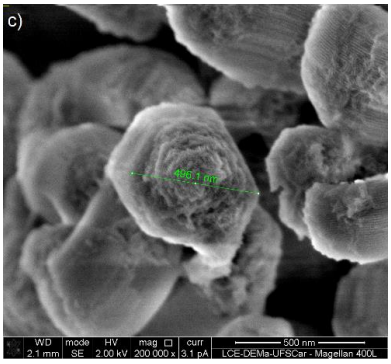

Fig.1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o solido mesoporoso SBA-15, pode se observar as dimensões e a evidencia da estrutura hexagonal.

Estado da Arte

A dissociação térmica do metano ocorre em temperaturas elevadas (tipicamente acima de 1300°C), o que sugere o uso de catalisadores para reduzir a temperatura máxima do processo e aumentar a cinética. A atividade catalítica dos catalisadores de carbono na DCM depende de suas propriedades físicas e químicas. Carbonos Ativos e Negro de Carbono (Carbon Black) são dois materiais comuns usados como catalisadores de carbono ou suportes de catalisadores em DCM. A área superficial e a porosidade dos catalisadores de carbono podem ser acondicionadas pelo controle do processo de preparação, afetando a conversão de metano e a produção de hidrogênio. Ainda há uma questão controversa sobre a relação entre a área superficial de um catalisador de carbono e sua atividade catalítica. Por um lado, apenas parte da área superficial do catalisador está ativa ou disponível para moléculas de metano na DCM. Por outro lado, o atraso da transferência de massa causado pela difusão limitada (ou o efeito de peneiração molecular) desempenha um grande papel na atividade catalítica aparente. Portanto, os carbonos porosos, mesoporosos ou hierárquicos (com distribuição de tamanho de poros aprimorada) frequentemente mostram uma atividade catalítica mais alta e mais estável em DCM do que os carbonos microporosos [14-17]. A regeneração dos catalisadores desativados parece ser necessária para a produção contínua de hidrogênio via decomposição cíclica do metano, para deste modo remover o carbono depositado e restabelecer a atividade catalítica, pelo aumento da área superficial. Este processo pode ser realizado por injeção pulsada ou contínua dos agentes ativadores (como oxigênio ou ar, vapor e/ou dióxido de carbono) na mesma temperatura da reação de DCM ou em temperaturas mais elevadas. No entanto, não só os carbonos depositados, mas também parte do catalisador de carbono, podem também sofrer da gaseificação ou combustão, especialmente à uma temperatura de regeneração mais alta. Como resultado, geralmente a regeneração não consegue reativar a atividade original do catalisador de carbono e, além disso, faz com que o processo de DCM perca sua posição privilegiada em comparação com a reforma a vapor do metano tradicional.

O carbono se tornará um material ou elemento-chave para o desenvolvimento de catálise avançada no futuro, já que é fácil adaptar sua arquitetura, a estrutura dos poros e a química de superfície. A coprodução de hidrogênio e de nanocarbonetos pela DCM será uma fascinante metodologia ecologicamente amigável, uma vez industrializada, que provavelmente tenha um

potencial significativo para atender às demandas globais de energia do hidrogênio e carbono. No entanto, catalisadores à base de carbono com baixo custo e alto desempenho são altamente desejáveis e continuam sendo um grande desafio de obtenção. Um processo DCM mais contínuo, confiável, sustentável e econômico deve ser prontamente desenvolvido para cobrir a lacuna entre a implementação industrial e a laboratorial.

Em relação às tecnologias de reatores solares, o DCM foi demonstrado experimentalmente usando reatores solares de fluxo de partículas diretamente irradiados com reagentes diretamente expostos à irradiação solar concentrada [15], e também em reatores solares indiretamente irradiados com intermediários tubulares ou outras superfícies que servem como absorvedores e condutores de calor [18]. Em relação aos reatores solares diretamente aquecidos, a absorção direta de radiação pelo fluxo carregado de partículas fornece meios eficientes de transferência de calor para o local da reação, contornando as limitações impostas pela transferência indireta de calor através das paredes do reator. No entanto, a janela para o acesso de radiação solar concentrada é um componente crítico devido à possível deposição de partículas, que geralmente requer o uso de gás inerte para proteção de janelas e impõe restrições associadas: (i) a corrente de gás é misturada com o gás reativo, que dilui os produtos da reação e induz ainda penalização de energia, (ii) o tempo de permanência dos reagentes é reduzido, o que não favorece a cinética da reação. Estas questões justificam a necessidade de desenvolver reatores solares indiretamente irradiados aplicados à produção de combustível termoquímico para desacoplar a zona receptora solar da zona de reação.

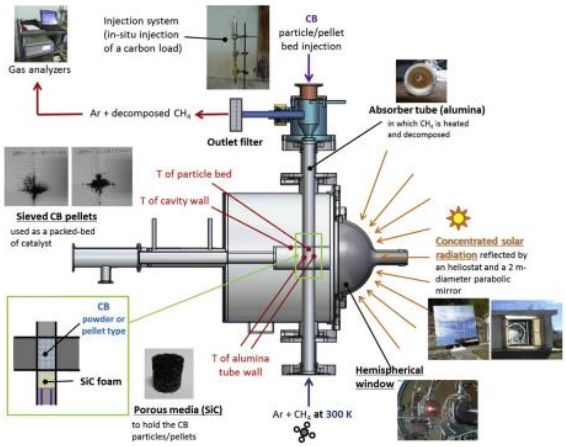

Fig. 2: Esquema de um sistema experimental composto por um sistema de concentração solar, o reator solar tubular de leito empacotado, um sistema de alimentação de partículas para o catalisador de carbono, uma unidade de separação de gases-sólido e um sistema de análise de gás para medir a composição do gás de exaustão.

Objetivos

O que nos propomos neste projeto e gerar hidrogênio via DCM [14-18] utilizando para isso diferentes catalisadores de NiCu suportado em carbono/sílice que tem se mostrado eficientes na reação [16] e promissores em testes prévios [19] em reatores de tipo convencional e outros a ser desenvolvidos durante o projeto aproveitando as possibilidades que tem o Brasil com relação ao uso de energia solar. Com isso podemos apontar como objetivos específicos para o programa:

- Aprendizado das técnicas de caracterização envolvidas no projeto.
- Compreensão do problema cientifico em estudo.

- Ter um conceito do estado da arte do problema em questão.
- Caracterizar estruturalmente as amostras de NiCu/SBA-15 e NiCu/CMK-3 NiCu/Carbono em diferentes concentrações usando a técnicas de absorção e difração de raios X.
- Estudar as propriedades catalíticas da reação a diferentes temperaturas.
- Colaboração no desenvolvimento de reatores solares para a reação de DCM.
- Realizar estudos/testes de reatores modelo de baixo custo para a produção de hidrogênio.

Metodologia

A análise dos materiais envolvera medidas nas linhas de luz do LNLS usando as técnicas de SAXS, XRD e XAFS. Incialmente se introduzira ao aluno nas técnicas de síncrotron e se apresentarão todos os resultados prévios de caracterização dos materiais e se estudara o estado da arte da temática na área. Se a seguir farão testes das propriedades catalíticas no laboratório a fim de determinar a conversão a diferentes temperaturas dos catalisadores e selecionar os catalisadores mais adequados para as medidas posteriores nas linhas de luz. Se colaborara com a realizarão e testes de diferentes tipos de reatores solares para a decomposição catalítica do metano visando redução de custos e a aprimoração da sua eficiência. As medidas *in-situ* na reação de decomposição do metano para obter hidrogênio se farão sobre as amostras que apresentem melhores resultados catalíticos. A seguir se analisarão todos os resultados e se escreverá o relatório, eventualmente neste período podem-se apresentar os resultados em congressos da área.

Referencias

[1] World Energy Outlook (2008) (www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/weo2008.pdf).

[2] M.D. Falco, A. Basile *"Enriched methane: the first step towards the hydrogen economy"* Switzerland: Springer International Publishing (2016).

[3] I. Dincer, C. Acar *"Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability"* IJHE 40 (2015) 11094-11111.

[4] Y. Li, D. Li, G. Wang *"Methane decomposition to COx-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: a review"* Catal Today 162 (2011) 1-48.

[5] U. P. M. Ashik, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas *"Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane e a review"* Renew Sustain Energy Rev 44 (2015) 221-256.

[6] M. Voldsund, K. Jordal, R. Anantharaman *"Hydrogen production with CO2 capture"* IJHE 41 (2016) 4969-4992.

[7] M. Ball, M. Weeda *"The hydrogen economy e vision or reality?"* IJHE 40 (2015) 7903-7919.

[8] Q. Wang, X. Chen, A. N. Jha, H. Rogers *"Natural gas from shale formation e the evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States"* Renew Sustain Energy Rev 30 (2014) 1-28.

[9] A. Konieczny, K. Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo *"Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen"* IJHE 33 (2008) 264-272.

[10] B. Fidalgo, J. A. Menendez "*Carbon materials as catalysts for decomposition and CO2 reforming of methane: a review*" Chin J Catal 32 (2011) 207-216.

[11] M. Usman, W. M. A. W. Daud, H. F. Abbas *"Dry reforming of methane: influence of process parameters e a review"* Renew Sustain Energy Rev 45 (2015) 710-744.

[12] N. Muradov *"Catalysis of methane decomposition over elemental carbon"* Catal. Commun. 2 (2001) 89-94.

[13] B Smith and S. Shantha *"Membrane Reactor Based Hydrogen Separation from Biomass Gas - A Review of Technical Advancements and Prospects"* International Journal of Chemical Reactor Engineering 5 (2007) A84.

[14] D.P. Serrano, J.A. Botas, P. Pizarro, R. Guil-López, G. Gómez *"Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials"* Fuel 89, 6 (2010) 1241–1248.

[15] J.L. Pinilla, D. Torres, M. J. Lazaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cañadas et al. *"Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the solar catalytic decomposition of methane for hydrogen and carbon production"* IJHE 37 (2012), 9645-9655.

[16] Y. Shen, A. C. Lua; *"Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane"* Applied Catalysis B: Environmental 164, (2015), 61-69.

[17] J. Zhang, X. Li, H. Chen, M. Qi, G. Zhang, H. Hu, X. Ma *"Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports"* IJHE 42 (2017) 19755-19775.

[18] S. Abanades, H. Kimura, H. Otsuka *"Hydrogen production from thermo-catalytic decomposition of methane using carbon black catalysts in an indirectly-irradiated tubular packed-bed solar reactor"* IJHE 39 (2014), 18770-18783.

[19] Matheus da Silva Barbosa, Relatório Final IC – "*Síntese de Materiais Mesoporosos para Aplicações em Obtenção de Hidrogênio"*, Primeiro Semestre de 2017.