



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA REAÇÃO DE METANAÇÃO EM PRESENÇA DE CATALISADORES DE Ni-Fe SUPORTADOS EM CARBONATO DE CÁLCIO

MELO V. R., FREITAS, L. G.B., RODELLA, C. B., GALANTE, D. e R. S. SUPPINO

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNSL - CNPEM

1. INTRODUÇÃO

A demanda energética atual dispõe para a ciência o desafio de propor soluções para o futuro. Assim, estudam-se maneiras viáveis, baratas e alternativas para inovar e substituir a tradicional matriz energética do mundo, de modo a gerar debates e propostas acerca deste tema [1]. Essas mudanças, entretanto, não precisam ser disruptivas para serem benéficas. O carbono sequestrado da natureza, por exemplo, pode oferecer uma solução para os combustíveis fósseis sem alterar significativamente a geração de energia atual, amplamente dependente hidrocarbonetos. Esse carbono, entretanto, deve ser processado, de modo a garantir-lhe potencial energético novamente, uma vez que, na forma como é encontrado na natureza, está completamente oxidado.

A reação de metanação pode ser a resposta para essa discussão, porque combina hidrogênio e gás carbônico para formar CH_4 e H_2O [2]. Desse modo, pode-se empregar a catálise heterogênea para oferecer caminhos energeticamente preferenciais, de modo a garantir conversões economicamente viáveis mesmo a condições operacionais brandas [3]. Então, conhecer os pormenores desta aplicação, tais como os efeitos da temperatura sobre o sistema e a performance dos metais, é essencial para atingir este objetivo. Em suma, a catálise heterogênea é sobre buscar a aceleração de reações desejáveis, para isso, utilizando compostos, normalmente metais, cuja fase é diferente das espécies principais. Ainda, é comum o uso de suportes para estes metais, de maneira a conceder-lhes, entre outros fatores, distribuição espacial favorável, ou seja, contato metal reagente, fundamental para um fenômeno de superfície [3].

Além disso, especula-se que catalisadores metálicos que atuam na reação de metanação pode estar ligado à origem da vida na terra, como apontam estudos recentes sobre regiões carbonáceas no Oceano Atlântico chamadas de Lost City [4]. Essas grandes estruturas de carbonato de cálcio fixadas no leito oceânico teriam suportado metais como ferro e níquel, tradicionais metais empregados como catalisadores na reação de metanação. Como mostra POMPEO et al [5], que, a partir de Ni suportado em Al_2O_3 e ZrO_2 , alcançou 100% de seletividade ao metano em temperaturas elevadas ($390\text{ }^\circ\text{C}$ – $680\text{ }^\circ\text{C}$). Logo, investigar as características de sistema desse tipo é interessante do ponto de vista econômico e ecológico, bem como pode revelar aspectos ancestrais da Terra.

2. OBJETIVOS

Este projeto teve como objetivo avaliar efeitos de pressão sobre a reação catalítica de metanação do CO_2 . Os objetivos específicos eram sintetizar e caracterizar catalisadores de Fe e Ni de diferentes teores desses metais, prosseguindo-se assim para a avaliação de desempenho dos sólidos na reação discutida.

Contudo, devido à pandemia do novo coronavírus, as atividades experimentais foram suspensas, então, optou-se por simular o sistema reacional em MATLAB, a partir da minimização da energia livre de Gibbs da equação da taxa de reação. Com isso, intuiu-se analisar como os parâmetros, por exemplo a temperatura e pressão, do sistema interferem em resultados de conversão, seletividade e rendimento.

3. METODOLOGIA

Sobre a parte experimental, sintetizou-se carbonato de cálcio em diferentes temperaturas ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $45\text{ }^\circ\text{C}$ e $90\text{ }^\circ\text{C}$) e graus de saturação da solução mãe (insaturada, saturada e supersaturada), a partir do agente

precursor hidróxido de cálcio e da injeção de CO₂ diretamente na solução com monitoramento constante do pH para observar o desenvolvimento da reação que tende a ser neutro. Em seguida, as amostras foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização: FT-IR, DRX e TPR. Quanto aos catalisadores, utilizou-se como precursores metálicos Ni(NO₃)₂·6H₂O e Fe(NO₃)₃·9H₂O (sigma-Aldrich) suficientes para um teor de 5% do metal dissolvidos com 1,0 g do suporte e 100 mL de água ultrapura. Então, colocou-se a suspensão em agitação a 90 °C por 3 horas. Após isso, o sólido foi lavado e secado.

A minimização da energia livre de Gibbs é uma técnica amplamente utilizada para obter dados acerca do estado de equilíbrio de um sistema químico [5]. Sabe-se que os máximos de conversão e seletividade são alcançados neste estado, haja vista que a velocidade líquida da reação é nula e não há alterações nas propriedades macroscópicas do sistema. Para calcular esses valores de mínimo, foi utilizado o método dos multiplicadores de Lagrange, que adiciona ao sistema variáveis auxiliares que otimizam as equações constituintes. Nesse sentido, otimiza-se a Equação 1, que modela a energia livre de Gibbs de um sistema químico, pelo método mencionado. Quanto a taxa de reação, ela é uma EDO que modela as transformações químicas para uma dada variável, como o tempo. Essa taxa é experimental e devido aos interesses citados, existem publicações focadas em desenvolver esse tipo de expressão, tal como a Equação 2 [6].

$$G = \sum n \cdot \mu = n \cdot \int_{\mu_o}^{\mu} d\mu = n \cdot \int_{p_o}^p RT \cdot d \ln f = n \cdot \left(\mu_o + RT \cdot \ln \left(\frac{f}{p_o} \right) \right) \quad (1)$$

$$r''_{CH_4} = 13,616 \cdot \exp \left(- \frac{61084}{RT} \right) \cdot p_{CO_2}^{0,66} \cdot p_{H_2}^{0,21} \quad (2)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise infravermelho por FT-IR, utilizou-se um analisador Spectrum Two (PerkinElmer), no intervalo de número de onda de 1900 à 600 cm⁻¹, em modo ATR, com o objetivo de investigar os modos vibracionais específicos dos polimorfos de carbonato de cálcio, haja vista que a morfologia do suporte e, por conseguinte, do catalisador estão diretamente relacionados à atividade deste sólido, devido à catálise heterogênea ser intrinsecamente dependente da organização espacial [2]. Nesse sentido, os vales obtidos na posição 1420 cm⁻¹ mostraram a presença de calcita para todos os sólidos [7], ainda que, para aqueles vindos da solução supersaturada, foram observados pontos associados com modos vibracionais típicos da aragonita, posições 857 cm⁻¹ e 1440 cm⁻¹ (Figura 1) [7]. Paralelamente, pelo difratograma gerado e um padrão encontrado na literatura [8] se percebe não somente a presença de uma fase única, mas que essa fase é formada por calcita.

A Figura 2, obtida por TPR, mostra o consumo de hidrogênio dos catalisadores de metais suportados e do suporte puro. Para a amostra de ferro, o consumo de H₂ máximo foi próximo à 400 °C, enquanto o catalisador de níquel teve seu pico perto de 325 °C. No caso do suporte isolado, não se observou consumo significativo de hidrogênio até 400 °C, ponto no qual observa-se um aumento do consumo de H₂, o que pode estar relacionado a uma possível interação deste gás com a superfície do sólido. Com base no TPR e na literatura [9,10], é provável que os metais se encontrem parcialmente reduzidos, pois as temperaturas testadas não foram altas o suficiente para promover a redução completa dos metais.

Com relação à modelagem matemática da reação, os cálculos foram feitos no ambiente do MATLAB, de modo a gerar dados para os gráficos a seguir. Pela Figura 3.a. percebe-se que o aumento da pressão eleva a conversão de gás carbônico para um mesmo aumento de temperatura. Ainda, a diminuição do rendimento de metano é mais acentuada quando comparada à seletividade e à conversão, o que pode ser atribuído ao favorecimento de reações paralelas. Além disso, a composição molar ótima observada é a de 6 mols de hidrogênio para 1 mol de carbono, como mostra a Figura 3.c., para dois valores de pressão. Todos os resultados anteriores são corroborados [1] ou esperados [2] pela literatura.

Por fim, resolveu-se o sistema de Equações Diferenciais Ordinárias baseado na Equação 2, de modo a obter o efeito da pressão ao longo de um leito catalítico (Figura 4). Conforme se vê, maiores pressões favorecem a formação de gás metano, complementando e concordando assim os cálculos de equilíbrio químico.

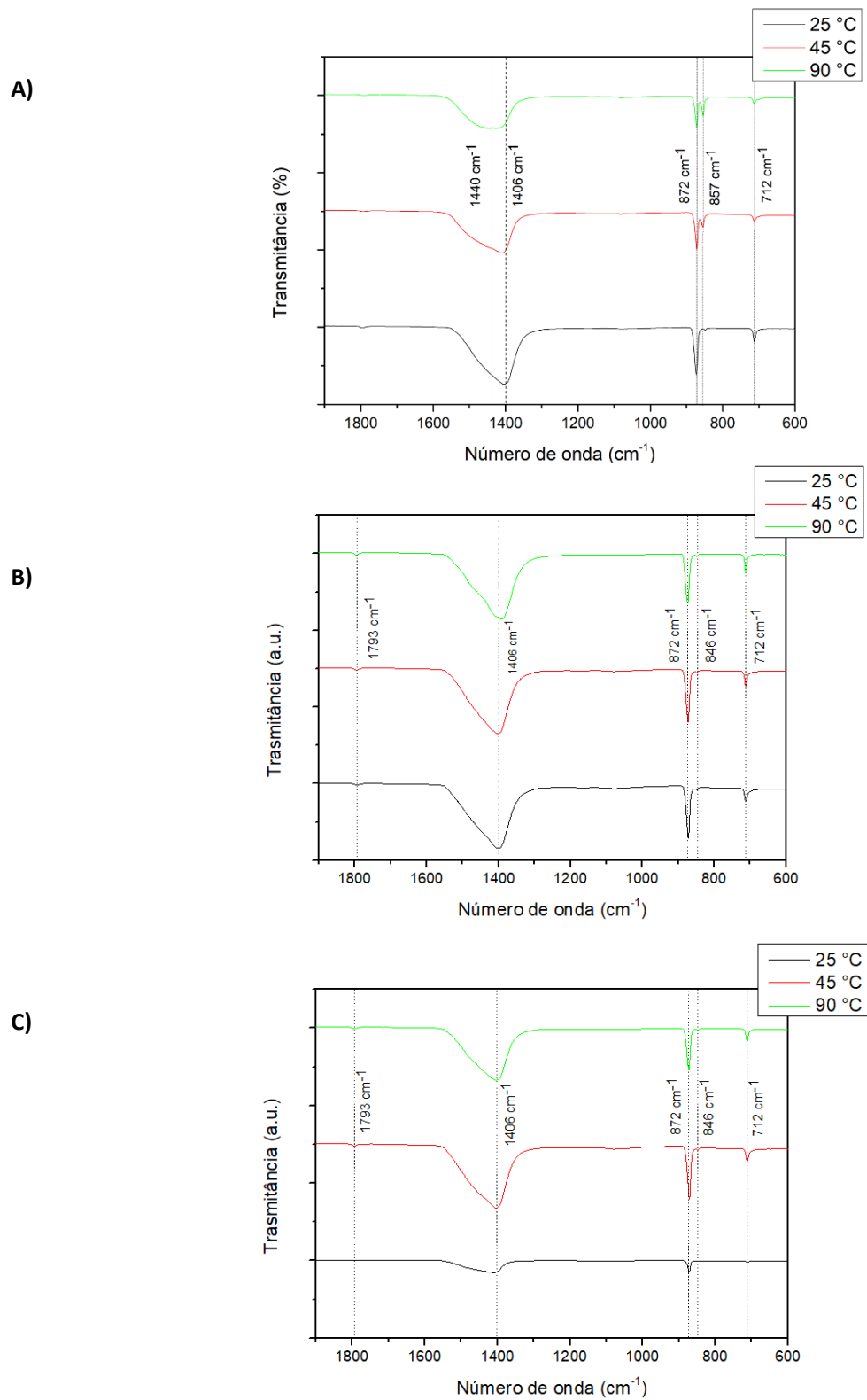


Figura 1 - Espectros de infravermelho das amostras de suporte precipitado em diferentes temperaturas, a partir de: (A) soluções insaturadas; (B) soluções saturadas; (C) soluções supersaturadas.

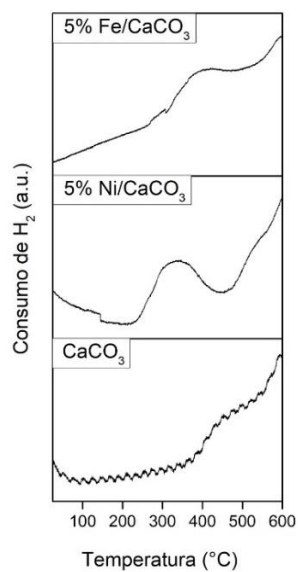
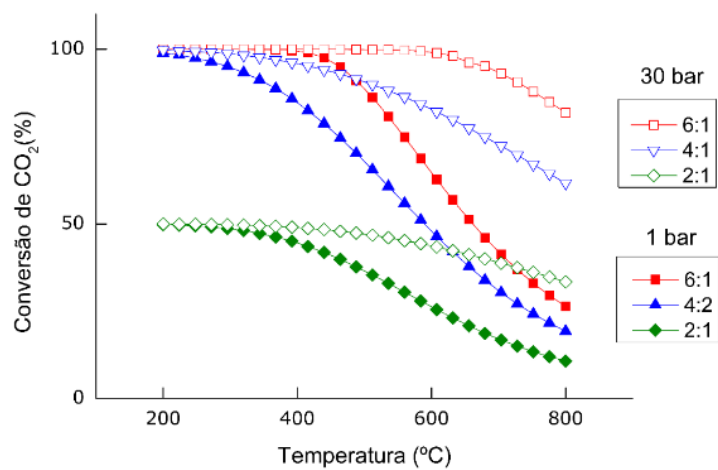


Figura 2 - TPR das amostras 5% Fe/CaCO₃, 5% Ni/CaCO₃ e CaCO₃.

a)



b)

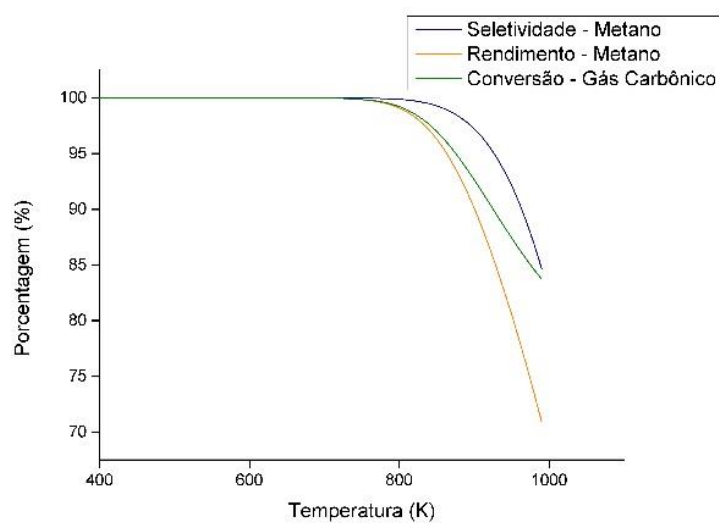


Figura 3 – Respostas das simulações para diferentes parâmetros.

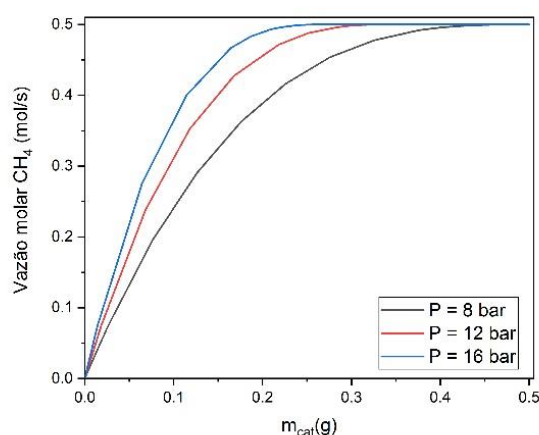


Figura 4 - Fluxo molar de metano ao longo de várias pressões nos catalisadores de níquel (280 °C).

5. CONCLUSÕES

Neste projeto, diversos conceitos relacionados à catálise heterogênea e termodinâmica foram trabalhados, de maneira a mostrar o potencial da reação de metanação trabalhada em diversas faixas de operação, sendo que as porcentagens de equilíbrio químico reproduziram bem dados da literatura. Demonstrou-se, assim, como a temperatura tende a diminuir a conversão e, portanto, seletividade e rendimento, além do fato da pressão indicar o oposto. Adicionalmente, mostrou-se o efeito da composição inicial de alimentação no sistema em equilíbrio. Também, os estudos iniciais sobre o suporte abrem a possibilidades de trabalhos aprofundados sobre catalisadores suportados por carbonato de cálcio e a promissoras registros de atividade dos catalisadores nas análises de TPR desenvolvidas. Por fim, demonstrou-se a morfologia específica de calcita para o carbonato de cálcio sintetizado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINS, J. *et al.* CO₂ hydrogenation with shape-controlled Pd nanoparticles embedded in mesoporous silica: Elucidating stability and selectivity issues. *Catalysis Communications*, v. 58, p. 11–15, 2015.
- [2] JANKE, C. *et al.* Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 152–153, n. 1, p. 184–191, 2014.
- [3] KUSTOV, A. L. *et al.* CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization. *Applied Catalysis A: General*, v. 320, p. 98–104, 2007.
- [5] Jortner, J. (2006). Conditions for the emergence of life on the early Earth: Summary and reflections. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1474), 1877–1891.
- [4] POMPEO, F. *et al.* Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 13–14, p. 1399–1405, 2005.
- [5] GAO, J. *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, v. 2, n. 6, p. 2358–2368, 2012.
- [6] GHAIB, K.; NITZ, K.; BEN-FARES, F.-Z. Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Reviews*, v. 3, n. 6, p. 266–275, 2016.
- [7] HANS, A. *et al.* Infrared study of aragonite and calcite. *American Mineralogist*; 47: 700–717.
- [8] THRIVENI, T. *et al.* Enhancement of arsenic removal efficiency from mining waste water by accelerated carbonation. IMPC 2014 - 27th International Mineral Processing Congress, n. January, 2014.
- [10] YIU, H. H. P. *et al.* Synthesis of novel magnetic iron metal-silica (Fe-SBA-15) and magnetite-silica (Fe₃O₄-SBA-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programed reduction. *Nanotechnology*, v. 19, n. 25, 2008.
- [11] YAAKOB, Z. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel catalysts supported on sol gel made alumina: Influence of calcination temperature on supports. *Materials*, v. 6, n. 6, p. 2229–2239, 2013.