

O POTENCIAL DE APLICAÇÃO DOS CARBETOS EM PROCESSOS DE COMBUSTÃO OU REFORMA COM RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Márcio S. Soares¹, Pedro. H. L. N. A. Santos², Adriana M. Silva¹
Gilberto. M. da Cruz¹, José. A. J. Rodrigues¹,

¹ Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

² Escola de Engenharia de Lorena - USP, Departamento de Engenharia de Materiais

*e-mail para contato: adriana.silva@inpe.br

Resumo-Abstract

RESUMO – Este estudo avaliou o emprego de carbeto de molibdênio como transportadores de oxigênio nas tecnologias de *Chemical Looping Combustion-CLC* e *Chemical Looping Reforming-CLR* para a conversão do CH₄ a H₂ e CO. Os estudos foram focados na determinação das temperaturas nas quais o oxigênio oriundo da passivação do Mo₂C, reage com o CH₄ e o H₂. Os testes preliminares foram conduzidos empregando a técnica de redução à temperatura programada (TPR) sob fluxo de CH₄ ou H₂, nos quais foi verificado que o oxigênio presente da passivação do carbeto de molibdênio começa a reagir com esses gases nas temperaturas de 350°C e 150°C, respectivamente. Para fins comparativos, uma amostra de Mo₂C foi estudada sem prévia carburização e outra carburada (Mo₂Cp). Para ambas as amostras, Mo₂C e Mo₂Cp, verificou-se que o oxigênio reage com o CH₄ em temperaturas bem inferiores ao MoO₃, produzindo H₂ e CO. A formação de CO na amostra não passivada foi atribuída à presença de oxigênio remanescente na estrutura do carbeto de Mo. A baixa temperatura de reação do carbeto de Mo indica uma possibilidade promissora de aplicação deste material na tecnologia CLR, em temperaturas inferiores às reportadas na literatura.

Palavras-chave: gás de síntese; conversão do CH₄; Chemical Looping Combustion (CLC); Carbeto de molibdênio,

ABSTRACT – This contribution evaluated the employment of Mo carbides as oxygen carriers for the Chemical Looping Combustion-CLC and Chemical Looping Reforming-CLR process. The main goal was to determine the reaction temperature between the oxygen from passivation with CH₄ or H₂ through the Temperature Programmed of Reduction (TPR). It was demonstrated the oxygen present in the passivation flow starts reacting with CH₄ or H₂ at 350°C and 150°C, respectively. The interaction of the carbide with the oxygen from passivation and CH₄ occurred at temperatures much lower than MoO₃, producing H₂ and CO. The CO formation by the sample Mo₂C was associated to the remaining oxygen on the carbide structure. The low temperature of Mo carbide envisages its application CLR process at temperatures significant lower than reported on the literature.

Keywords: synthesis gas; CH₄ conversion; Chemical Looping Combustion (CLC); Molybdenum Carbide.

Introdução

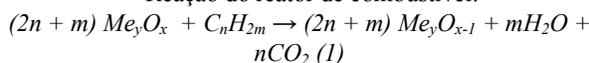
No decorrer das últimas duas décadas, pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de converter o gás natural (até agora queimado como um simples combustível) em CO₂, H₂O e energia, através da sua reação com um transportador de oxigênio/catalisador (óxido metálico), processo este denominado Chemical-Looping Combustion (CLC), ou sua conversão em CO e H₂, este último denominado Chemical-Looping Reforming (CLR) 1. Por permitir a geração de CO₂ (livre de N₂), o processo CLC torna-se um dos principais processos a ser empregado na tecnologia de sequestro de CO₂

Ambos os processos consistem na utilização de dois reatores interconectados: o reator de combustível e o reator de ar. Entre os dois reatores circula o transportador de oxigênio/catalisador, um óxido metálico que tem a

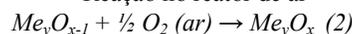
capacidade de fornecer oxigênio para a queima do combustível e ser novamente oxidado pelo ar, criando assim um ciclo contínuo, capaz de gerar energia ou H₂ como fonte de energia limpa, dependendo dos parâmetros operacionais adotados (1; 2).

As Reações 1 e 2 representam, respectivamente, a combustão do metano pelo transportador de oxigênio, no reator de combustível, e a reoxidação do mesmo pelo oxigênio, no reator de ar (3).

Reação do reator de combustível:

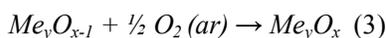


Reação no reator de ar



Na geração de energia limpa (H₂), a literatura mostra que a maioria dos pesquisadores tem procurado alterar a

seletividade da conversão de CH_4 em presença dos mesmos transportadores de oxigênio utilizados no processo CLC, para a produção de $\text{CO}+\text{H}_2$, alterando apenas as condições reacionais e operando, conseqüentemente, em regime CLR. As Reações 2 e 3 representam, respectivamente, a reforma do metano pelo transportador de oxigênio, no reator de combustível, e a reoxidação do mesmo pelo oxigênio, no reator de ar (4):



Um dos fatores chave para o desenvolvimento do CLC e CLR é a seleção de materiais que apresentem a propriedades de disponibilizar oxigênio para que ocorra a oxidação, completa ou parcial, do combustível. Usualmente os transportadores de oxigênio são constituídos por óxido de metais de transição, sendo os mais utilizados os baseados em Ni, Co, Fe e Mn, por apresentarem, entre inúmeras características essenciais, a aplicação em CLC e CLR, a baixas temperatura de redução de seus óxidos à metais ou à óxidos semi-reduzido (1, 2, 4).

Uma vez que os carbeto de metais de transição necessitam de passivação para que os mesmos se tornem menos pirofórico, quando exposto ao ar, e possam ser manipulados, este oxigênio poderia ser utilizado como uma fonte oxidante no reator de combustível do processo de CLC. Essa técnica de passivação consiste na passagem de um fluxo de gases compostos por pequenas concentrações de oxigênio (0,5 a 10%), sob o carbeto recém-preparado, criando uma camada de oxigênio atômico, tornando o material menos reativo com o ar, podendo, assim, ser exposto à atmosfera sem que o mesmo entre em combustão, o que acarretaria a perda de suas propriedades catalíticas (5,6)

Devido à existência desta camada passivadora nos carbeto, este trabalho investigou a possibilidade de empregar o oxigênio oriundo da passivação do carbeto de molibdênio, para ser utilizado como transportador em tecnologias de CLC e CLR. Para tanto, foi realizado um estudo comparativo de redução à temperatura programada sob fluxo de 20% H_2 /Argônio e 20% CH_4 /Argônio entre carbeto de molibdênio passivado e o óxido de molibdênio, utilizado na síntese do carbeto, para se investigar qual temperatura os oxigênios presentes nestes materiais tornam-se reativos.

Experimental

Síntese do óxido de molibdênio moldado (MoO_3)

Para a preparação do óxido de molibdênio moldado foi utilizado a metodologia desenvolvida pelo Grupo de Catalise do INPE, a qual consiste na utilização do ácido

molibdic como precursor do óxido de molibdênio. O precursor foi misturado com cerca de 20% m/m de hidróxido de alumínio e peptizado com uma solução de 5% de ácido nítrico a fim de se obter uma pasta moldável. A pasta obtida foi extrudada, secada a 50 °C durante 6 horas, para então ser particulada e, com ajuda de peneiras, foram selecionados partículas com dimensões entre 1 mm e 0,4 mm. As partículas foram calcinadas a 650 °C durante 1 hora, sob fluxo de 1200 mL.min⁻¹ de ar sintético.

Síntese do carbeto de molibdênio passivado (Mo_2C_p)

A síntese do carbeto de molibdênio foi realizada empregando-se a metodologia de redução a temperatura programada (TPC) desenvolvida por Rodrigues (1998)(5) para materiais moldados. Esta técnica consistiu em submeter os óxidos precursores (MoO_3) a uma corrente carburante/reutora de 80% (v/v) CH_4/H_2 , enquanto a temperatura é aumentada linearmente. A unidade experimental utilizada (Figura 1) possui um cromatógrafo gasoso (ThermoScientific modelo UltraCG - coluna Shincarbon), que monitoram a corrente de saída do reator, utilizando uma válvula automática de amostragem com injeção a cada 5 minutos. Essa unidade foi utilizada tanto para a síntese do carbeto de molibdênio como para a avaliação das temperaturas de redução sob H_2 e CH_4 do óxido como do carbeto de molibdênio.

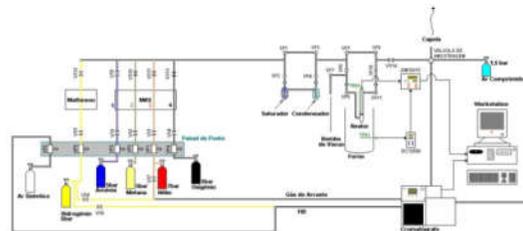


Figura 1 – Esquema de unidade de síntese de carbeto e avaliação catalítica pertencente ao laboratório de catalise do LCP/INPE.

O reator em U de quartzo após ser carregado com o óxido precursor foi conectado à unidade experimental onde então os gases foram direcionados para entrar em contato com o óxido. Para a síntese do carbeto de molibdênio foram utilizados aproximadamente 2,5 g de óxido de molibdênio. Com o reator instalado na linha de síntese, deu-se início ao aquecimento do reator até 480 °C por 60 minutos sob uma vazão de 120 mL.min⁻¹ de uma mistura 80% de hidrogênio em argônio. Após a temperatura chegar a 480 °C, a mesma foi mantida por 15 minutos, com o intuito de mudar os gases para a mistura utilizada na carburação. Na carburação, o reator foi aquecido de 480 °C até 650 °C durante 190 minutos, (0,9 °C.min⁻¹) sob um fluxo de 120 mL.min⁻¹ de uma mistura 80% de metano em hidrogênio. O reator foi mantido a 650 °C por 60 minutos sob fluxo de 120 mL.min⁻¹ contendo 80% de hidrogênio

em argônio, com o objetivo de remover o carbono residual acumulado na superfície do material. Ao final desse tempo, o reator foi resfriado até 25 °C e a etapa de passivação foi iniciada. Com uma vazão de 10 mL.min⁻¹ de uma mistura gasosa contendo cerca de 1% de oxigênio em hélio, o carbeto foi passivado até que os sinais de oxigênio retornem aos valores iniciais.

Redução a temperatura programada (TPR)

Para determinação das temperaturas nas quais o oxigênio disponível dos materiais preparado neste trabalho, reage com os gases H₂ e CH₄, foi utilizado a técnica de temperatura programada de redução (TPR). Para tanto foi utilizado a mesma linha de síntese de carbeto (Figura 1), o qual o reator foi carregado com cerca de 0,8 g dos materiais sintetizados. Os mesmos foram aquecidos empregando uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até 900°C no caso do MoO₃, e até 500 °C quando utilizado o Mo₂Cp. Os testes foram realizados utilizando misturas gasosas de 20% H₂/Argônio ou de 20% CH₄/Argônio, fluxo constante de 50 mL.min⁻¹.

Resultados e Discussão

Redução à temperatura programada sob fluxo de hidrogênio (TPR-H₂)

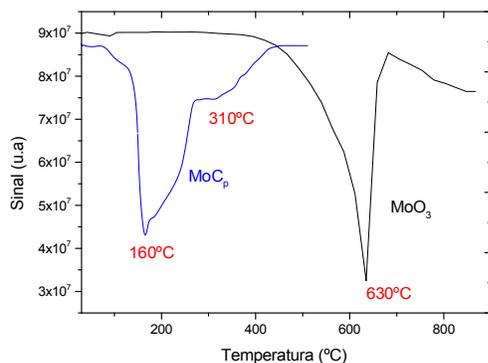


Figura 2 – Redução a temperatura programada sob fluxo de 20% de H₂/Argônio dos materiais Mo₂Cp (azul) e MoO₃ (preto).

Neste estudo preliminar da aplicação do carbeto de molibdênio passivado com transportador de oxigênio, foi realizado uma análise comparativa entre o óxido de molibdênio e o carbeto Mo₂Cp utilizando a técnica de redução à temperatura programada sob fluxo de hidrogênio. Os resultados comparativos são apresentados na Figura 2, no qual é demonstrando a evolução do consumo de hidrogênio em relação ao aumento da temperatura para os dois materiais. A temperatura máxima do carbeto de molibdênio foi de 500 °C, evitando perdas das propriedades do material, já para o óxido de molibdênio a

temperatura máxima foi de 900 °C. Figura 2 – Redução a temperatura programada sob fluxo de 20% de H₂/Argônio dos materiais Mo₂Cp (azul) e MoO₃ (preto).

Na Figura 2 foi possível observar que o óxido de molibdênio apresenta um primeiro pico de consumo de hidrogênio em 630 °C, correspondente a redução de MoO₃ para MoO₂. Esta temperatura está de acordo com as reportadas por diversos autores, sendo esta influenciada pela concentração de hidrogênio, rampa de aquecimento e pelo modo como o óxido de molibdênio se apresenta, na forma mássica ou suportada (7,8). O mecanismo de redução do óxido se inicia em baixa temperatura, em torno de 400°C pela rota MoO₃→MoO₂, mas próximo a 600 °C, o óxido apresentaria a rota de formação MoO₃→Mo₄O₁₁→MoO₂ (9, 10)

Por outro lado o carbeto de molibdênio passivado apresentou dois picos de consumo de hidrogênio em temperatura inferior ao do óxido de molibdênio, demonstrando a existência de duas espécies de oxigênio na superfície, provavelmente devido à existência de regiões formada por carbeto de molibdênio passivado e outras pela presença de oxicarbeto de molibdênio passivado, as quais apresentam forças de ligações oxigênio-superfície diferenciadas. Estes resultados são suportados pela literatura pois de acordo com Griboval-Constant et al. (2006) (11), o carbeto de tungstênio passivado com 2% de oxigênio, apresentou uma temperatura de redução em 144°C, bem próxima a obtida neste trabalho, a qual foi atribuída a camada de oxigênio atômico formada devido à passivação. Adicionalmente, estudos de XPS de carbeto de Molibdênio passivado por uma mistura gasosa contendo 1% de oxigênio, indicaram picos 3d5/3 em 230eV, característico de Mo⁺⁴, indicando a formação MoO₂ na superfície do carbeto.

Redução à temperatura programada sob fluxo de metano (TPR-CH₄)

Devido a maior reatividade do oxigênio presente no carbeto de molibdênio passivado, foram realizadas análises de redução à temperatura programada sob fluxo de metano para ambos os materiais. Na Figura 3 são apresentados os perfis de consumo do CH₄ e produção de CO e H₂, não sendo observada a presença de CO₂ e H₂O durante os testes.

Pela Figura 3 foi possível verificar que a decomposição do metano pelo óxido de molibdênio se inicia em altas temperaturas em comparação Mo₂Cp. A temperatura de decomposição do metano pelo MoO₃ se inicia 775°C, ocorrendo, primeiramente, a pirólise do metano (sem formação de CO, apenas H₂) para então, em temperaturas próxima a 900°C, iniciar-se a oxidação parcial do metano produzindo gás de síntese (CO e H₂). Tal valor de

temperatura para a conversão do metano é muito alto para ser usado com o óxido de molibdênio considerando o fato

que sua sublimação tem o seu início em 700°C, tornando-se inviável, portanto, o uso do óxido de molibdênio para o fim proposto neste estudo.

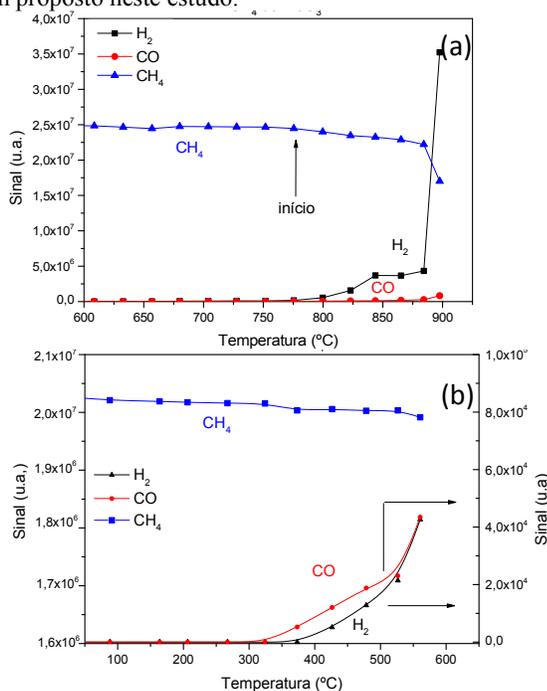


Figura 3 – redução a temperatura programada sob fluxo de 20% CH₄/Ar dos materiais MoO₃ (a) e Mo₂C_p (b).

No caso da redução em temperatura programada do Mo₂C_p verificou que o oxigênio oriundo da passivação reage com o metano em temperaturas bem inferiores ao óxido de molibdênio (em torno de 350°C) e até mesmo o do carvão de molibdênio sem passivação (12), produzindo apenas H₂ e CO. A formação de CO neste caso pode ser associada à presença de oxigênio remanescente na estrutura do carvão de Mo (12). A baixa temperatura de reação do carvão de molibdênio passivado com o metano produzindo apenas H₂ e CO, indica uma possibilidade de aplicação deste material em tecnologia de CLR em temperatura inferiores ao reportados na literatura (1,2,8). Todavia, ainda são necessários novos estudos, em ciclos redox, a fim de se avaliar as temperaturas ótimas dos reatores de combustível e de ar.

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que oxigênio oriundo do carvão de molibdênio passivado reage com hidrogênio e metano em temperatura baixas, em torno de 150°C e 350°C respectivamente, estas

tem inferiores quando comparadas com as do óxido de molibdênio moldado preparado neste trabalho. Portanto os testes preliminares reportados neste trabalho demonstram o potencial de aplicação do carvão de molibdênio passivado em processos de reforma com recirculação química.

Agradecimentos

Ao INPE e a EEL/USP pelo suporte na execução deste trabalho.

Referências

1. M. Rydén, A. Lyngfelt, T. Mattisson, *Energy & Fuel*, **2008**, 22, 2585-2597.
2. J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gaya, L. F. Diego, *P. Ener. Comb. Science*, **2012**, 38, 218-282.
3. T. Mattisson, A. Jardnas, A. Lyngfelt, *Energy & Fuel*, **2003**, 17
4. R. D. Barbosa, G. M. da Cruz, P. H. L. N. A. Santos, G. G. Cortez, G. T. Moure, J. A. J. Rodriguez, in anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, **2014**.
5. J. A. J. Rodrigues Tese de Doutorado Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, Paris, França, maio, **1996**
6. L. H. S. Oliveira Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2013**
7. P. Perez-Romo, C. Potvin, J. M. Mamoli, M. M. Chehime, G. Djéga-Mariadasou, *J. Catalysis*, **2002**, 208, 187-196.
8. K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Thermochimica Acta* **2011**, 520, 67-72.
9. T. Ressler, R. Jentoft, J. Wienold, M. Gunter, O. Timpe, *J. Physic-Chemistry B*, **2000**, 104, 6360-6370.
10. W.V.Schulmeyer, H. M. Ortner, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2002**, 20, 261-269
11. A. Griboval-Constant, J. M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, M. E. Rivas, J. Alvarez, M. J. Pérez-Zurita, M. R. Goldwasser. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 259, 187-196.
12. S. Izhar, H. Kanesugi, H. Tominaga, M. Nagai, *Applied Catalysis A*, **2007**, 317, 82-90.