



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO PLASMA PULSADO DE METANO

C. F. Silva, Prof. Dr. C. Alves Jr.*

LabPlasma, Departamento de Física, UFRN, Campus Universitário, 59072-970 Natal, RN, Brasil

*C_FS@zipmail.com.br

alvesjr@dfe.ufbrn.br

Resumo

Visando a obtenção de hidrogênio a partir do Gás Natural (GN), optou-se por um processo a plasma pulsado, com configuração em cátodo oco, denominado de High Frequency of Pulsed Plasma (HFPP). O processo de HFPP se baseia na dissociação molecular do gás no plasma, produzindo diferentes espécies ionizadas, inclusive H. Neste trabalho foi utilizado o plasma de metano, maior constituinte do GN, para ser avaliada a eficiência da dissociação. Para isto foi submetido a uma HFPP, onde foi decomposto, dando origem a diversos produtos neutros e ionizados, principalmente o hidrogênio, principal produto para aplicação energética. Dessa decomposição, dois produtos foram analisados: o hidrogênio absorvido por uma chapa de Ti e o resíduo sólido que ficou impregnado nas paredes da câmara e porta amostra. O H₂ absorvido no Ti foi avaliado pela variação em peso e raios-X. O resíduo sólido, consistindo de um pó preto (fuligem) foi analisado por ATG e apresentou uma eficiência de 92% na quebra das moléculas de metano. O resultado do Raio-X feito nas amostras de Titânio mostrou a presença de hidretos de titânio, resultante do armazenamento de H₂ nas chapas de Titânio puro.

Palavras-Chave: Hidrogênio em metais, Plasma pulsado, Metano, Gás

Abstract

The focus of this work was to obtain hydrogen from Natural Gas (NG) using high frequency pulsed plasma hollow cathode system. This process is based on the dissociation of methane molecules in plasma and producing ionized species, including H⁺. The efficiency of the dissociation of methane was evaluated by analyzing of quantity hydrogen absorbed in the titanium target and from the quantity of the solid residuum deposited on the chamber walls and the substrate holder. The amount of the absorbed hydrogen was estimated by weight measurement and X-ray diffraction. The solid residuum, mainly black powder of a-C:H was analyzed using Thermo-gravimetry measurement. Efficiency up to 92% of hydrogen extraction from methane has been reached. The X-ray diffraction has shown that hydrogen is present in the titanium substrates in the form of titanium hydrates.

Key-words: Hydrogen in metals, Pulsed plasma, Methane, Natural Gas.

1. Introdução

O hidrogênio se constitui hoje numa real possibilidade de modificação da matriz energética de vários setores industriais. Os benefícios serão sentidos em curto prazo, tanto nas áreas técnica e econômica quanto na melhoria dos padrões de qualidade de produção e na redução da poluição ambiental decorrente da substituição de combustíveis de baixo rendimento. O hidrogênio ligado em compostos orgânicos e na água constitui 70% da superfície terrestre. A quebra destas ligações nos permite produzir hidrogênio e então utilizá-lo como combustível.

Embora não seja uma fonte primária de energia, o hidrogênio se constitui em uma forma conveniente e flexível de transporte e uso final de energia, pois pode ser obtido de diversas fontes energéticas (petróleo, gás natural, eletricidade, energia solar, hidráulicas) e sua combustão é não poluente.

O Gás Natural (GN) representa uma das melhores formas para a obtenção do hidrogênio. O GN tem como principal componente o metano (produzido por bactérias anaeróbias há milhões de anos atrás) o qual pode dar origem ao H₂, principal produto para aplicação energética. A composição química do GN após o processamento numa unidade de produção de GN (UPGN) pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – composição típica do gás natural após o processamento numa UPGN.

Compostos	%
Metano	87,59
Etano	9,13
Propano	0,36
Nitrogênio	1,18
Dióxido de carbono	1,74
Densidade	0,6242
Riqueza (% mol C3+)	0,36
Poder Calor. Inf. (Kcal/m ³)	8,500

Recentemente dois autores⁽¹⁾ estudaram a conversão de gás natural e seu principal componente, o metano, para a produção de líquidos como metanol e formoldeido, utilizando um dispositivo de plasma pulsado (DPP), que se mostrou eficiente na quebra das moléculas de metano, com tempos de conversão inferiores àqueles obtidos por métodos convencionais.

Em 2001 pesquisadores do Japão⁽²⁾ estudaram a conversão de metano em acetileno e hidrogênio, também utilizando um DPP. Eles compararam o processo de DPP com outras técnicas e observaram que o DPP tinha o mais baixo consumo de metano, maior poder de geração do acetileno e hidrogênio, uma separação relativamente simples dos produtos formados e indicaram o processo de DPP como o de menor custo de operação.

Para se utilizar o hidrogênio em larga escala de maneira segura, sistemas práticos de estocagem devem ser desenvolvidos, especialmente para os automóveis. Apesar do hidrogênio poder ser estocado no estado líquido, este é um processo difícil porque deve ser resfriado a -253 °C. A refrigeração a esta temperatura utiliza o equivalente a 25 ou 30 % de sua energia total, e requer materiais e manipulação especiais.

O hidrogênio também pode ser armazenado como gás, que utiliza muito menos energia que àquela necessária para fazer hidrogênio líquido. Sendo estocado no estado gasoso, deve ser pressurizado para se estocar uma quantidade razoável.

Um método de estocagem de hidrogênio potencialmente mais eficiente é na forma de hidretos. Os hidretos são compostos químicos formados por hidrogênio e um metal. Essa forma de armazenamento é aplicada em células combustíveis que utilizam um tipo de tecnologia que usa o hidrogênio para produzir energia útil. Nestas células, o processo de eletrólise é revertido para combinar o hidrogênio e o oxigênio provido do ar através de um processo eletroquímico, que produz eletricidade, calor e água.

Nesse sentido, um dispositivo para produção de plasma foi desenvolvido em nosso laboratório com o intuito de extrair o hidrogênio do GN.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aparato experimental

Para a realização deste trabalho foi utilizada uma fonte pulsada, a qual fornece energia para geração de descargas de plasma pulsado, promovendo uma alta velocidade de aquecimento e repetições de pulsos de alta voltagem. O processo de plasma pulsado é um dos métodos mais praticados para ativar a quebra das moléculas de metano e a seletividade dos compostos formados^(3, 4, 5). Esta fonte é ligada a dois pontos de uma câmara, o eletrodo (cátodo) e a

tampa superior (ânodo), fornecendo uma diferença de potencial entre esses dois pontos, fig. 01. Essa câmara é ligada a uma bomba de vácuo modelo E2M40 da Edwards. Para controle dos parâmetros de trabalho (pressão, fluxo de gás e temperatura) foram utilizados os seguintes sistemas: sistema para medição de pressão com membrana capacitiva da Edwards, sistema para controle do fluxo de gás modelo 247 da MKS Instruments e termopar cromel-alomel tipo K de 1.5 mm de diâmetro encapsulado em aço inox com isolamento mineral, para controle da temperatura.

As condições de trabalho estão representadas na tabela 2.

Tabela 2 – condições do experimento.

Amostras	configurações da fonte pulsada		tempo	temperatura
	T _{ON}	T _{OFF}		
1º	300 µs	200 µs	1 h	300 °C
2º	200 µs	200 µs	1 h	300 °C
3º	100 µs	200 µs	1 h	300 °C

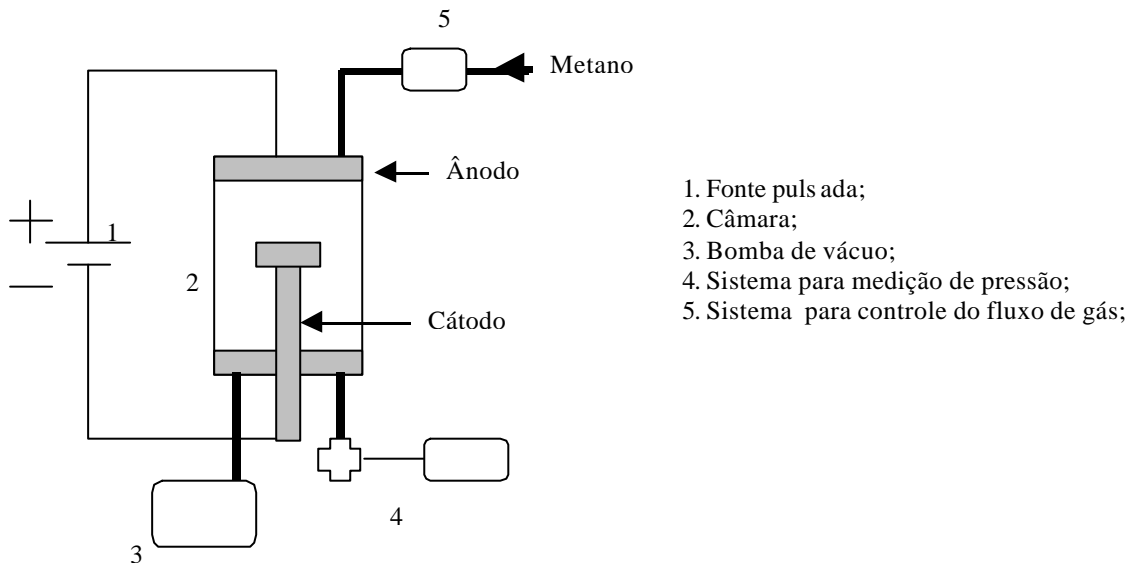


Figura 01 – Esquema representativo do equipamento.

Para obter melhores resultados na quebra das moléculas de metano e intensificação dos íons formados sobre a chapa de titânio, foi utilizada uma configuração de catodo oco, fig. 02.

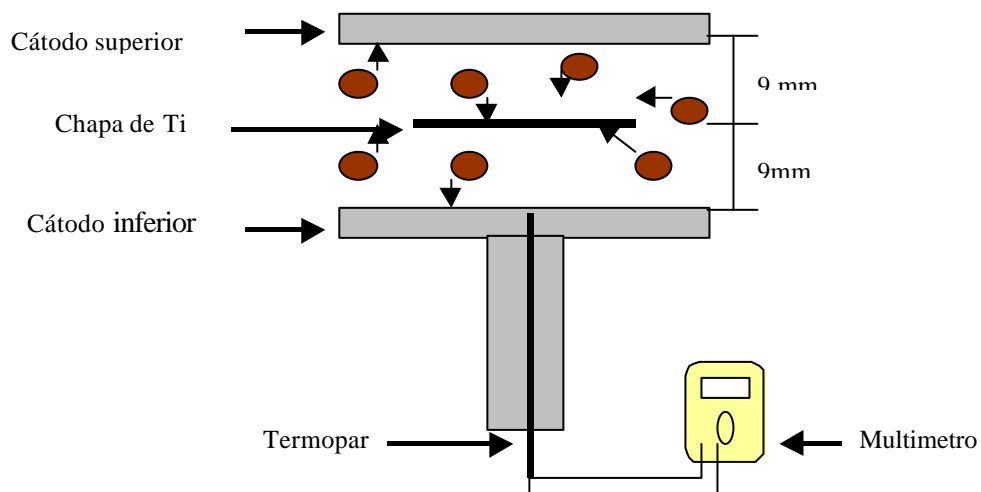


Figura 02 – Esquema representativo da configuração catodo oco.

2.2 Preparação e caracterização das amostras

Para este trabalho foi utilizado o Metano 2.5 com pureza de 99.5% fornecido pela White Martins. O material para armazenamento do hidrogênio foi o titânio puro, fornecido em forma de chapa (200 x 300 x 1 mm), a qual, foi cortada em várias amostras de dimensões (20 x 10 x 1 mm) cada. Para remoção das impurezas nas superfícies das amostras as mesmas foram submetidas em uma solução de HNO_3 - 25% , HF - 25% e 50% - H_2O por 3 s e, após serem lavadas com água corrente, foram colocadas em álcool absoluto sob agitação de ultra-som por 10 min, e lavadas com água destilada. Antes que as amostras fossem submetidas à atmosfera ionizada do metano, elas eram pesadas para posterior comparação após a absorção de hidrogênio com o auxílio de uma balança analítica modelo AS120-Standart, capacidade máxima de 122 g, sensibilidade de décimos de miligrama fabricada pela OHAUS.

Após o processo a plasma, tanto as amostras do titânio como o pó resultante da condensação nas paredes da câmara e em partes mais frias do eletrodo, eram analisados. Para as amostras de Ti hydrogenadas, determinou-se o ganho em massa, o deslocamento de picos em relação aos picos de difração de raios-X do Ti não hydrogenado. Com relação ao pó, estes foram analisados por termogravimetria para determinar a perda de massa do mesmo e, consequentemente, avaliar qualitativamente sua composição, para isto foi utilizado um equipamento de análise termogravimétrica, modelo TA-50 WSI também da SHIMADZU.

Análises por difração de raios-X foram realizadas com um difratômetro modelo XRD-6000 (SHIMADZU), usando tubo de cobre, voltagem de 40 Kv, corrente 30 mA, faixa de ângulo de varredura entre 20° e 100° e continua, com velocidade de $3^\circ/\text{min}$.

3. RESULTADOS

Durante o experimento ocorria uma deposição de um pó preto (“fuligem”) com maior intensidade sobre o cátodo inferior e menor quantidade em outras partes como as paredes da câmara e cátodo superior. A análise da perda de massa por termogravimetria indica que esse pó é constituído basicamente de carbono, fig. 03.

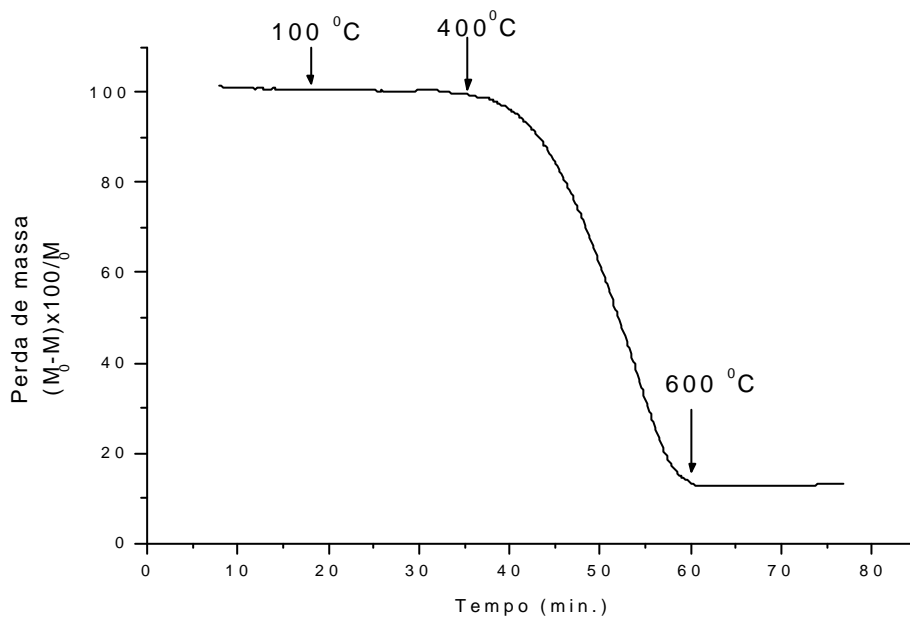


Figura 03 – Gráfico da TGA representando a perda de massa do pó.

A análise da TGA mostrou que por volta dos 100°C iniciou-se a perda de massa. Essa pequena perda pode ser atribuída a eliminação de umidade absorvida pelo pó. Como a TGA foi feita com atmosfera de ar a principal perda de massa se deu no intervalo de 400 - 600°C . Uma vez que a formação de CO_2 ocorre para essa faixa de temperatura. Foi observada uma perda de aproximadamente 92% da massa do pó; podendo-se afirmar que o pó é constituído basicamente de carbono, ou seja, houve a dissociação das moléculas de CH_4 e o carbono resultante dessa dissociação foi condensado nas superfícies do cátodo e paredes do reator.

As amostras de titânio foram pesadas antes e após o experimento para que também fosse analisado o aumento de seu peso, pois durante o experimento essas amostras absorvem hidrogênio resultando em um acréscimo de sua massa. As variações em peso para cada amostra são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Variação de peso das amostras de Titânio.

Amostras	ΔP %
1º Amostra	0,018
2º Amostra	0,28
3º Amostra	0,45

Comparando-se os espectros obtidos para Ti com àqueles obtidos em Ti hidrogenado, verificou-se deslocamentos de picos para determinadas orientações cristalográficas. Isto significa, pela lei de Bragg, que houve também uma variação nas distâncias interplanares correspondentes. Esta variação pode ser atribuída ao armazenamento de hidrogênio no interstício da estrutura hexagonal do Ti formando uma solução sólida. A fig. 04 mostra o espectro do Ti puro e deslocamento dos picos para as mostras 1 e 3, mostrando que a condição de número 3 foi a que mais armazenou hidrogênio.

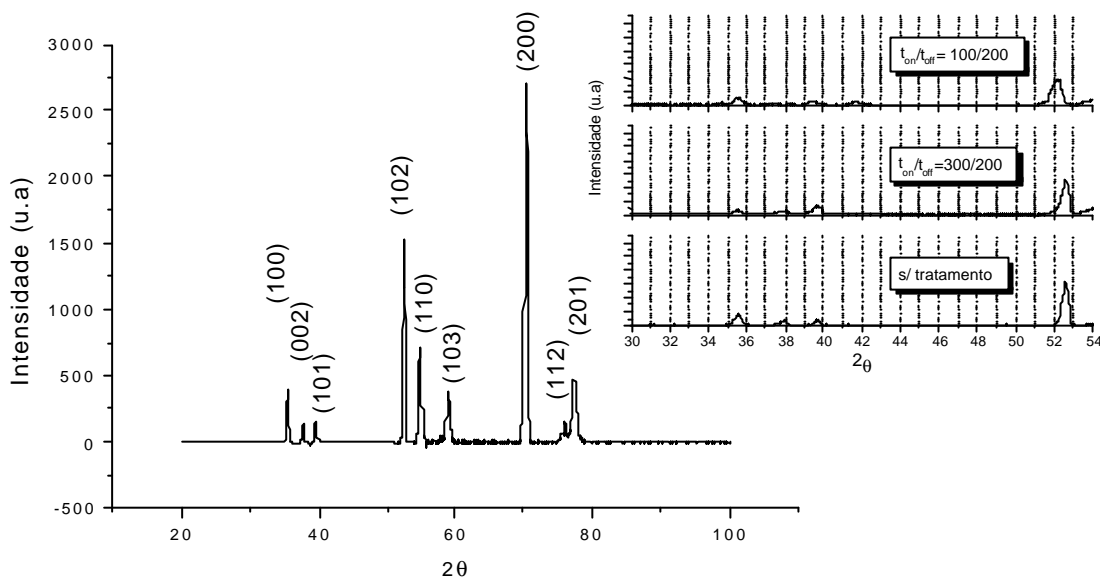


Figura 04 – Espectro do Ti obtido antes da hidrogenação e detalhes do deslocamento dos picos após a hidrogenação.

4. CONCLUSÃO

A técnica de plasma pulsado tem um alto potencial para efetuar a quebra das moléculas de metano e seletividade dos íons formados através de plasma pulsado de metano. Essa técnica mostrou uma eficiência de 92% com o sistema utilizado neste trabalho. Das condições estudadas neste trabalho a que obteve melhores resultados foi a 3ª condição, obtendo maiores armazenamento de hidrogênio.

5. REFERÊNCIAS

1. M. Okumoto, A. Mizuno, Conversion of higher hydrocarbon fuel synthesis using pulsed discharge plasma method, Catalysis Today 71 (2001) 211-217.
2. S. Yao, A. Nakayama, E. Suzuki, Acetylene and hydrogen from pulsed plasma conversion of methane, Catalysis Today 71 (2001) 219-223.
3. K. Okazaki, S. Hirai, T. Nozaki, K. Hijikata, Plasma chemical reactions at atmospheric pressure for high efficiency use of hydrocarbon fuels, Energy 22 (2-3) (1997) 369-374.

4. S.L. Yao, T. Takemoto, F. Ouyang, A. Nakayama, E. Suzuki, A. Mizuno, M. Okumoto, Selective oxidation of methane using a non-thermal pulsed plasma, *Energy Fuel* 14 (2) (2000) 459-463.
5. M. Okumoto, Z. Z. Su, S. Katsura, A. Mizuno, Dilution effect with inert gases in direct synthesis of methanol from methane using non-thermal plasma, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 35 (5) (1999) 1205-1210.