

DESENVOLVIMENTO DE REATOR DE PIRÓLISE A PLASMA PARA A
DECOMPOSIÇÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO E CARBONO SÓLIDO

Aurélio Reis da Costa Labanca

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Paulo Emilio Valadão de Miranda, D.Sc.

Prof. Jorge Nestor Feugeas, D.Sc.

Prof. Flávio Texeira da Silva, D.Sc.

Prof. João da Cruz Payão Filho, D.Sc.

Dr. Juan Lucas Nachez, D.Sc.

RIO DE JANEIRO - RJ - BRASIL

JULHO DE 2007

LABANCA, AURÉLIO REIS DA COSTA

Desenvolvimento de Reator de Pirólise a
Plasma para a Decomposição do Metano em
Hidrogênio e Carbono Sólido [Rio de Janeiro]
2007

IX, 105 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Pirólise a Plasma do Metano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus filhos Caio e Camille.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Petrobras pelo suporte e oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Paulo Emílio Valadão de Miranda, pela orientação e por me motivar à conclusão desta Tese.

Agradeço à minha esposa Fabiane pelo apoio e compreensão quando tive que trabalhar nos finais de semana e de madrugada.

Agradeço ao meu pai pelo apoio e as importantes sugestões em relação à execução dos testes experimentais.

Agradeço aos meus tios Luiz Carlos e Aparecida pelo apoio e pela ajuda na revisão do texto.

Agradeço aos colegas e amigos do Laboratório de Hidrogênio, pelo apoio e incentivo. Em especial ao Juan Lucas, pelo interesse no desenvolvimento do projeto e a importante contribuição à execução dos testes e ao Christian Gomes pelos desenhos 21, 22 e 42 e demais auxílios gráficos.

Agradeço ao Fernando Baratelli e aos colegas da Petrobras pelo apoio e incentivo. Em especial ao William Schmitd, que me ajudou na análise econômica, a Maria Helena, pela compreensão, ao Manoel Cícero dos Santos Filho, pela importante contribuição no projeto do reator e ao Eduardo Pavinatto, que desenvolveu, emprestou-me e testou a fonte elétrica de baixa corrente.

Agradeço ao desenhista de projetos Luis Carlos Coelho da Silva pelo desenho do projeto do reator.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE REATOR DE PIRÓLISE A PLASMA PARA A
DECOMPOSIÇÃO DO METANO EM HIDROGÊNIO E CARBONO SÓLIDO

Aurélio Reis da Costa Labanca

Julho/2007

Orientador: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta estudos realizados sobre processo de pirólise a plasma do gás natural, usando resultados da decomposição do metano pela pirólise a plasma. A pirólise a plasma não envolve a emissão de CO₂ e produz carbono sólido como produto de valor comercial. A eficiência do processo proposto na produção de hidrogênio é menor do que a eficiência de processos convencionais de produção de hidrogênio, tal como a reforma a vapor do gás natural; porém torna possível o uso energético de combustível fóssil sem emissões de gases do efeito estufa.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF THE PLASMA PYROLYSIS REACTOR FOR THE
DECOMPOSITION OF THE METHANE IN HYDROGEN AND SOLID CARBON

Aurélio Reis da Costa Labanca

July/2007

Advisor: Paulo Emílio Valadão de Miranda

Department: Metalurgical Engineering and Materials

This work presents studies of the plasma pyrolysis process of natural gas, using results from methane decomposition by plasma pyrolysis. The methane pyrolysis does not involve CO₂ formation, rather solid carbon in the form of carbon-black, a by-product of commercial value. The efficiency in hydrogen production by the proposed process is lower than most of the conventional hydrogen production processes, such as the steam reforming of natural gas, but it make possible the energetic use of fossil fuels without greenhouse gas emissions.

Índice do texto

Capítulo 1 – Introdução.....	01
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	03
2.1 - Processos de produção de hidrogênio	03
2.1.1 - Reforma a vapor	03
2.1.2 - Reforma por oxidação parcial	04
2.1.3 - Reforma autotérmica	04
2.1.4 - Pirólise	04
2.2 - Aproveitamento de combustíveis fósseis sem a emissão de CO ₂	05
2.3 - Decomposição térmica do metano	07
2.4 - Produção de hidrogênio via decomposição catalítica	08
2.5 - Reforma a plasma de combustíveis	09
2.5.1-Vantagens do plasma na produção de hidrogênio.....	09
2.6 - Análise energética do processo de pirólise a plasma	10
2.7 - Processo a plasma desenvolvido pela Kværner para a produção de negro-de-fumo e hidrogênio	13
2.7.1 - Vantagens	16
2.7.2 - Características do processo	17
2.7.2.1 - Eficiência do processo da Kværner	17
2.7.2.2 - Cálculo da eficiência do processo na produção de hidrogênio.....	18
2.8 - Plasmas	19
2.8.1 - Fenomenologia dos arcos elétricos	22
2.8.2 - Rotação do arco plasmático	24
2.8.3 - Decomposição do metano via plasma	25
2.9 - O espectro eletromagnético	27
2.10 - Reações desencadeadas nos plasmas	28
2.10.1 - Processos induzidos por elétrons	28
2.10.2 - Processos induzidos pela interação entre átomos e moléculas	29
2.11 - Espectroscopia óptica de emissão.....	30
2.11.1- Dispositivo óptico de medida	37
2.11.2 - Dados de base para análise das observações espectroscópicas	38
Capítulo 3 - Técnicas experimentais	40

3.1 - Experimentos a baixa pressão com espectroscopia de emissão	41
3.1.1 - Decomposição do metano em descargas luminosas	42
3.1.2 - Experimentos em regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão.....	43
3.1.2.1 - Bancada de testes	44
3.1.2.2 - Adoção de nova câmara experimental	47
3.1.2.3 - Procedimento dos testes em descargas de arco elétrico a baixa pressão	48
3.1.2.3.1 - Parâmetros de teste	48
3.2 - Modelamento fluido-dinâmico para projeto do reator de pirólise	50
3.3 - Testes a pressões atmosféricas	56
3.3.1 - Testes da descarga a plasma	57
3.3.2 - Testes do reator de pirólise desenvolvido	59
3.3.2.1 - Fonte auxiliar para abertura do arco no reator de pirólise	60
3.3.2.2 - Purga do sistema da bancada	61
3.3.2.3 - Coleta de amostras	61
3.3.2.4 – Filtração	63
Capítulo 4 - Resultados	64
4.1 - Resultados obtidos dos experimentos no regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão	64
4.1.1 - Observações realizadas durante a execução dos testes experimentais em baixas pressões.....	65
4.1.2 - Resultados das observações espectroscópicas	65
4.2 - Bancada Laboratorial da Pirólise a Plasma do Metano	69
4.2.1 - Projeto do Reator de Pirólise a Plasma	70
4.2.2 - Sistema de resfriamento	71
4.2.3 - Filtração	71
4.2.4 - Gasômetro	72
4.2.5 - Resultados dos testes da bancada do reator a plasma	72
4.2.5.1 - Testes da descarga a plasma	72
4.2.5.2 - Testes do reator de pirólise a plasma	75
4.2.5.2.1 - Análise dos produtos do processo	75
Capítulo 5 - Discussão	76
5.1 - Experimentos com plasmas a baixa pressão	76
5.2 - Experimentos com plasmas a pressão atmosférica	77

5.3 - Análise econômica da produção de hidrogênio com seqüestro de carbono pela pirólise a plasma do gás natural	79
5.3.1 - Método usado na análise econômica	81
5.3.2 - Resultados da análise econômica.....	82
5.3.3 - Discussão econômica do processo de pirólise a plasma do gás natural.....	86
5.4 - Discussão sobre a importância do hidrogênio energético	88
5.5 - Discussão sobre a importância do Projeto de Tese	92
Capítulo 6 – Conclusões	97
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS	99
ANEXO A - EXPERIMENTOS NO GFP/IFIR	102
ANEXO B - BANCADA LABORATORIAL DA PIRÓLISE A PLASMA DO METANO.....	103
ANEXO C - REATOR PILOTO DE PIRÓLISE A PLASMA.....	105

1 - Introdução

Pirólise do metano (CH_4) corresponde à ruptura das ligações dessa molécula pelo calor (decomposição térmica), gerando hidrogênio (H_2) e carbono (C). A decomposição térmica de hidrocarbonetos (HC's) é muito comum nos processos produtivos de carbono (C). Essa decomposição térmica também pode ser realizada via plasma e deste modo, são obtidos dois produtos comerciais (C e H_2) ao invés de um (C).

O objetivo da Tese é o desenvolvimento de um reator de pirólise a plasma do metano para decomposição do metano em hidrogênio e carbono sólido. Para tal foi necessário o estudo e a investigação do plasma do reator, a elaboração do projeto deste equipamento, a fabricação e instalação do reator, o planejamento dos testes e a execução dos testes iniciais da pirólise a plasma do metano no reator desenvolvido. Para corroborar a tecnologia investigada foi feita também pela presente, uma análise econômica da tecnologia.

Existem pelo mundo, grupos de pesquisas sobre a pirólise a plasma de HC's, que desenvolveram reatores em escala laboratorial, projetos pilotos e inclusive uma Planta comercial de grande porte.

A motivação da Tese é servir de instrumento para a análise da alternativa de descarbonização de combustíveis fósseis via plasma, como modo de minimizar a contaminação do Planeta pelos gases que causam o efeito estufa. A alternativa da descarbonização pode auxiliar no desenvolvimento de processos mais limpos tanto na indústria de produção de carbono como na produção de hidrogênio.

Atualmente, a maior aplicação do gás hidrogênio é no hidrotreatamento de combustíveis fósseis em refinarias de petróleo. O hidrogênio também é tido por muitos como o combustível do futuro, um dos motivos para este pensamento é o fato de que o hidrogênio pode ser obtido de diferentes fontes, combustíveis fósseis ou não.

O hidrogênio apresenta potencial valor ambiental e é considerado um vetor energético limpo, pois seu emprego em pilhas a combustível (PaC's) resulta em ganho ambiental em relação aos motores de combustão. O uso energético do hidrogênio evita a emissão de óxidos de enxofre, de material particulado e pode evitar a emissão de NO_x , podendo também reduzir ou eliminar a emissão de CO e CO_2 .

A possibilidade da obtenção do hidrogênio a partir de diferentes fontes, inclusive renováveis, e a versatilidade no modo do aproveitamento do vetor hidrogênio, ou seja, a origem do combustível hidrogênio e o seu próprio fim o conferem uma importância mais nobre como instrumento de um desejável desenvolvimento limpo. Ou seja, a implementação de rotas energéticas passando pelo hidrogênio abre possibilidades no suprimento mais limpo de energia.

No presente trabalho foram realizados experimentos relacionados à decomposição a plasma do metano; primeiramente em pressões reduzidas e, depois, em descargas atmosféricas.

O objetivo dos experimentos de decomposição a plasma do metano em pressões reduzidas foi a realização de observações espectroscópicas sobre fenômenos envolvidos no plasma da descarga do reator. Os testes com plasmas em pressões levemente superiores a atmosférica fizeram parte do desenvolvimento do reator de pirólise a plasma do metano.

2 - Revisão Bibliográfica

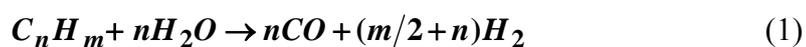
Como fontes de referência à revisão bibliográfica necessária ao estudo, foram utilizados artigos publicados, patentes, livros e portais da internet. A revisão foi relacionada a temas como a decomposição térmica do metano com o uso de catalisadores e via plasma, processos convencionais de obtenção de negro-de-fumo, novos processos para a obtenção de fulerenos e nanotubos e física de plasmas.

2.1 - Processos de produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio a partir de um combustível primário, geralmente hidrocarbonetos, é conhecida como reforma. Ocorre em reformadores (reatores) com o auxílio de catalisadores. O processo de produção do hidrogênio é classificado de acordo com as reações envolvidas na produção do gás. São quatro os processos de produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos: a reforma a vapor, a reforma por oxidação parcial, a reforma autotérmica e a pirólise.

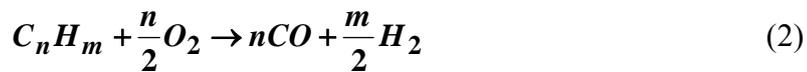
2.1.1 - Reforma a vapor

O processo de reforma a vapor do gás natural é o processo mais eficiente e mais aplicado na produção de hidrogênio [1]. No processo de reforma a vapor, o hidrocarboneto reage no interior do reformador com vapor d'água [reação (1)]. Para que ocorra a reação é necessário o fornecimento de energia aos reagentes, possibilitando a ocorrência dessa reação endotérmica.



2.1.2 - Reforma por oxidação parcial

No processo de reforma por oxidação parcial, o que ocorre é a combustão parcial do hidrocarboneto no interior do reator [reação (2)]. O calor gerado pela reação é, em parte, aproveitado no processo endotérmico subsequente à oxidação parcial, conhecido como conversão do CO [reação (3)], que reduz a concentração de CO no gás gerado e produz mais hidrogênio (a conversão do CO também é usualmente empregada após a reforma a vapor).



2.1.3 - Reforma autotérmica

A reforma autotérmica consiste da combinação dos processos de oxidação parcial (exotérmico) e da reforma a vapor (endotérmico), sendo normalmente mais eficiente do que um dos processos isoladamente [2].

2.1.4 - Pirólise

A pirólise não é um processo convencional de produção de hidrogênio. No processo, não há reação do hidrocarboneto com outra substância, o que ocorre é a quebra das moléculas do hidrocarboneto, sujeitando as mesmas à elevadas temperaturas [reação (4)].



Este processo quase não é utilizado na produção de hidrogênio, já que apresenta uma eficiência menor do que os outros processos de reforma.

2.2 - Aproveitamento de combustíveis fósseis sem a emissão de CO₂

O aproveitamento energético de combustíveis fósseis sempre foi acompanhado pela emissão de CO₂ e outros contaminantes. Pode-se perceber, pelas reações citadas, que a formação de CO₂ ocorre mesmo quando se utiliza o hidrogênio como vetor energético.

O Planeta possui grande disponibilidade de combustíveis fósseis; estes apresentam enorme valor face à dependência humana por energia útil às comodidades modernas. Por isso, por enquanto, os combustíveis fósseis continuarão em exploração e agravando o efeito estufa. A adoção de métodos de produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, com sequestro de carbono, reduziria a quantidade de CO₂ a ser emitida à atmosfera.

Existe a necessidade da adoção de processos alternativos e eficazes para minimização dos impactos ambientais provenientes da exploração dos combustíveis fósseis. A quebra das moléculas existentes no gás natural (recurso natural abundante) é um esforço nesse sentido, gerando hidrogênio com retenção do carbono na forma sólida.

A quebra molecular de um hidrocarboneto é realizada termicamente. Existem processos de pirólise do metano que são usados na produção de negro-de-fumo; nestes, a energia necessária à quebra das moléculas de CH₄ é fornecida pela queima do próprio metano [3]. Também existem estudos sobre a decomposição catalítica do metano, porém apresentam como grande problema a contaminação dos catalisadores pelo carbono formado [4].

Uma alternativa que vem sendo pesquisada é a quebra das moléculas via plasma [5,6], capaz de provocar a decomposição do gás metano sem a queima do gás.

A geração de descargas elétricas no interior de um reator em condições apropriadas possibilita a formação de um arco-plasmático, que fornece energia térmica para a decomposição do hidrocarboneto e agrega um efeito catalítico à reação devido à ocorrência de processos de colisão entre as partículas presentes.

Uma hipótese importante do processo proposto é a possibilidade de obtenção de carbono de maior valor agregado do que os negros-de-fumo convencionais, como os especiais, ou materiais carbonosos nanoestruturalmente organizados em átomos de carbono, como os fulerenos e nanotubos.

A emissão de dióxido de carbono à atmosfera proveniente da utilização de combustíveis fósseis tem sido a principal causa do efeito estufa [7]. A aplicação em larga escala desses combustíveis se deve a fatores como: sua disponibilidade, o seu custo competitivo, sua conveniência de armazenamento e de transporte [1]. Existem vários estudos relacionados ao aproveitamento energético de combustíveis fósseis que objetivam a redução da emissão de CO₂ à atmosfera.

A extração de CO₂ dos gases gerados no aproveitamento elétrico de um combustível fóssil é tecnologicamente viável; no entanto, acarretaria em um aumento no custo da eletricidade de cerca de 50% ou mais, em virtude da implantação do caro sistema de remoção do CO₂ e das necessidades energéticas do mesmo [8].

Embora o CO₂ puro, possível de se obter a partir dos gases de exaustão em uma planta de geração elétrica, apresente valor econômico na fabricação de produtos e para uso em processos, sua demanda seria muito pequena em relação a emissão mundial de CO₂.

Uma alternativa que vem sendo estudada é a possibilidade de se capturar e seqüestrar o CO₂ em formações geológicas ou em oceanos [8]. Os processos comercialmente disponíveis para captura de CO₂ incluem: absorção física e química, adsorção física e química, destilação a baixa temperatura e membranas para separação de gases [1]. A captura, o transporte e o seqüestro do CO₂ são processos intensivos em energia. Estima-se que para isto, considerando um transporte do gás por 100 a 500 km, gastaria-se aproximadamente 5000 kJ por kg de CO₂; em consequência, uma necessidade de produção adicional de 0,25 kg de CO₂ para cada kg de CO₂ seqüestrado [1], já que seria necessário aumentar a geração elétrica para atender à demanda existente.

O seqüestro do CO₂ é um processo caro, intensivo em energia, que não elimina completamente a emissão de CO₂ e incerto quanto à sua eficácia, podendo, inclusive, acarretar danos ambientais [1].

Pelos motivos apresentados, a pirólise a plasma foi escolhida como tema da tese de doutorado. A pirólise possibilita a descarbonização de combustíveis fósseis, recurso estratégico e valioso.

A pirólise a plasma no Brasil poderia substituir os processos poluentes e consolidados na produção de negro-de-fumo. Também poderia ser usada como método alternativo na produção de hidrogênio, minimizando emissões de gases do efeito estufa, reduzindo de maneira eficaz a emissão de contaminantes, que certamente serão emitidos

enquanto não forem experimentadas mudanças significativas no comportamento humano.

A viabilidade técnica da pirólise a plasma de hidrocarbonetos já foi comprovada. O emprego industrial depende da viabilidade econômica da tecnologia. Políticas ambientais, como o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), poderiam ajudar a adoção do processo de pirólise a plasma.

Por enquanto, a viabilidade econômica da tecnologia depende do valor comercial do material carbonoso produzido. A oferta de eletricidade proveniente das hidrelétricas favorece a tecnologia no Brasil, não compromete a possibilidade de obtenção de benefícios relativos a créditos de carbono. No presente trabalho não são consideradas as vantagens que podem ser auferidas no mercado de créditos de carbono.

2.3 - Decomposição térmica do metano

A decomposição térmica do gás natural é um processo empregado há vários anos na produção de negro-de-fumo, destinado principalmente à indústria de pneus [3].

A pirólise ocorre em bateladas no interior de fornalhas em pressões levemente superiores à atmosférica. Uma chama, proporcionada pela queima da mistura ar-metano, aquece o interior de uma fornalha a aproximadamente 1400°C, quando então o fluxo de ar é interrompido (o fluxo de metano é mantido). As moléculas de metano são decompostas ao colidir com as paredes quentes. O fluxo de ar é novamente iniciado quando a temperatura nas paredes chega a aproximadamente 800°C, iniciando novo aquecimento do interior da fornalha.

As partículas de carbono são coletadas a partir do efluente gasoso por intermédio de filtros. O gás residual desse forno, formado pelo metano que não foi decomposto e pelo hidrogênio produzido, é utilizado no aquecimento de um segundo forno, que será então utilizado para decompor o metano, possibilitando o funcionamento simultâneo dos dois fornos em processo semi-contínuo [3].

2.4 - Produção de hidrogênio via decomposição catalítica

A produção de hidrogênio e carbono a partir da decomposição do metano pode ser favorecida pelo uso de catalisadores, que aumentam a taxa de decomposição do metano, mas acarretam dificuldades relacionadas à contaminação da superfície dos catalisadores.

A contaminação superficial é causada por parte do carbono produzido, reduzindo gradualmente o rendimento do processo; faz-se necessária, portanto, a limpeza periódica dos catalisadores [4].

A decomposição catalítica do gás natural já foi aplicada na produção de hidrogênio, porém foi suplantada pela reforma a vapor na produção de hidrogênio em escala industrial [9]. A regeneração superficial dos catalisadores é realizada quando os mesmos são submetidos a uma corrente de ar pelo leito, o oxigênio provoca a combustão do carbono quente formando CO_2 e CO .

A quantidade de hidrogênio produzida a partir da decomposição catalítica do metano aumenta com o aumento da temperatura e com o decréscimo da pressão [9]. O efeito da temperatura e da pressão na porcentagem relativa entre o hidrogênio e o metano, em equilíbrio termodinâmico, encontra-se representado na Figura 1. A Figura sugere que a pressão ideal é a atmosférica e que o processo deve ocorrer a temperaturas superiores a 900K.

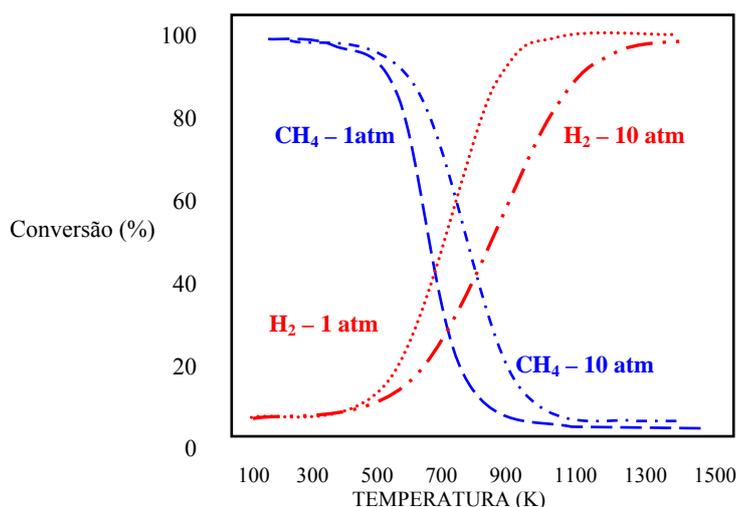


Figura 1 – Decomposição térmica do metano Fonte: [9] -Adaptado

2.5 - Reforma a plasma de combustíveis

A reforma de combustíveis pode ser auxiliada ou mesmo realizada por um arco elétrico que transforma o combustível e/ou outros reagentes em gás carregado eletricamente, o plasma propriamente dito [10].

Na reforma a plasma, a energia necessária às reações (ou parte da mesma), é fornecida aos reagentes na passagem dos mesmos pelo interior do reator, em região próxima ao arco-plasmático, este caracterizado pelas descargas elétricas e pela alta densidade energética que possui.

O alto estado energético do plasma excita as moléculas, deixando-as a um nível energético elevado, ficando as mesmas prontas para reagir na busca de uma situação de mais baixa energia. Segundo Mutaf-Yardimci [11] o plasma apresenta um efeito catalítico na efetuação de reações químicas.

2.5.1 - Vantagens do plasma na produção de hidrogênio

O plasma apresenta características que podem favorecer a ocorrência de reações termoquímicas, como as pertinentes aos processos de reforma, ou mesmo realizar a reação de decomposição de hidrocarbonetos (processo termofísico). Isto devido principalmente à sua alta temperatura (plasma térmico) e ao seu grau de ionização. O plasma possui uma alta densidade energética, conferindo ao reator uma série de vantagens [12, 13]:

- Alta eficiência de conversão;
- Reator compacto;
- Tempo rápido de resposta (<1s);
- Custo reduzido, reator composto por materiais relativamente simples;
- Possibilita a operação com diversos tipos de combustíveis, incluindo hidrocarbonetos pesados e com elevados teores de enxofre.

Para a decomposição de um hidrocarboneto em hidrogênio e carbono, geralmente se faz uso de catalisadores. O tipo usado varia de acordo com o hidrocarboneto processado

e as características do processo. O uso do plasma permite que a decomposição se faça sem a presença dos catalisadores. Pesquisas estão sendo realizadas nesta área. Existe na Europa uma planta piloto em escala industrial em operação [14] e no Canadá, uma planta comercial.

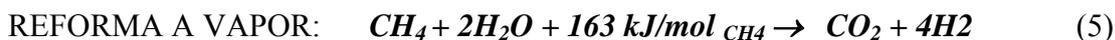
Outra característica da produção de hidrogênio pela decomposição via plasma de um hidrocarboneto é o fato de não se utilizar oxigênio no processo. Portanto, não é necessário à planta uma unidade separadora de ar (geração de oxigênio), o que aumentaria o consumo energético do processo. E também, como não se faz uso do ar (como fonte de oxigênio), não há a diluição do gás gerado com o nitrogênio, o que tornaria necessário o uso de equipamentos de maiores volumes. Além disso, em altas temperaturas, poderia surgir a formação do NO_x .

A ausência de outros reagentes simplifica o processo de purificação do H_2 . Os produtos gerados no reator de pirólise a plasma do metano são os gases: H_2 , CH_4 e espécies intermediárias (hidrocarbonetos que não foram totalmente decompostos); como produto da fase sólida, tem-se a formação das partículas de carbono. As partículas de carbono são retidas na filtração, que é realizada após o resfriamento do fluxo gasoso.

A maximização da porcentagem de H_2 no fluxo gerado é um dos principais objetivos do processo e depende da eficiência de conversão do reator. A separação do fluxo de hidrogênio do fluxo de hidrocarbonetos não decompostos totalmente pode ser realizada pela diferença de tamanho e polaridade entre as diferentes moléculas.

2.6 - Análise energética do processo de pirólise a plasma

Termodinamicamente, a reforma a vapor do metano, reação (5), e a pirólise do mesmo gás, reação (6), são comparáveis [15], considerando-se, os valores da entalpia das reações por molécula de hidrogênio produzida, que são bem próximos.



Entretanto, a produção de hidrogênio é maior na reforma a vapor. Os dois moles d'água adicionais duplicam a produção de moléculas de hidrogênio. Este é o principal motivo da maior eficiência da reforma a vapor na produção de hidrogênio.

Na pirólise do metano, reação (6), não há formação de CO₂, e sim de carbono em sua forma elementar; ou seja, além de tornar possível a eliminação de CO₂ na produção de hidrogênio, produz carbono que pode ser utilizado como subproduto de valor comercial, como, por exemplo, negro-de-fumo [16].

O hidrogênio pode ser usado em unidades de hidrotreatamento de combustíveis em refinarias ou como combustível limpo, para aplicações em PaC's ou em motores de combustão.

O fornecimento da energia elétrica a geração do plasma no reator pode ser proveniente de fonte externa, porém também pode ser gerada na própria Planta de pirólise a plasma. Neste caso, o hidrogênio gerado poderia ser usado como combustível em uma PaC, gerando eletricidade ao plasma, produzindo carbono e ainda um excedente energético. Uma unidade de processo da pirólise a plasma de hidrocarbonetos, que consuma eletricidade gerada no mesmo local por uma pilha a combustível, deveria possuir os seguintes componentes principais: reator a plasma, sistema de purificação do gás produzido e a pilha a combustível.

A pirólise a plasma de HC's pode também ser embarcada em veículos. Neste caso, o veículo contaria com um tanque armazenando o combustível primário, butano, por exemplo. A bateria forneceria energia elétrica para a partida do reator a plasma, que tem como característica um rápido tempo de resposta. O reator seria responsável pela produção de hidrogênio, que após purificado seria consumido na pilha a combustível, gerando energia elétrica para o reator, para a movimentação do veículo e alimentação das baterias. Este hipotético veículo emitiria vapor d'água e armazenaria carbono em seu interior até uma parada para o seu descarregamento de carbono.

Fulcheri [16] analisou o balanço energético de um sistema reator a plasma - PaC, capaz de gerar hidrogênio e carbono a partir do metano (Figura 2). Segundo o autor, é possível suprir energeticamente o reator utilizando cerca de 54% do hidrogênio gerado. Valor estimado para uma temperatura de reação de cerca de 1000°C na decomposição do metano. Em seu estudo considerou uma PaC com uma eficiência de 60%.

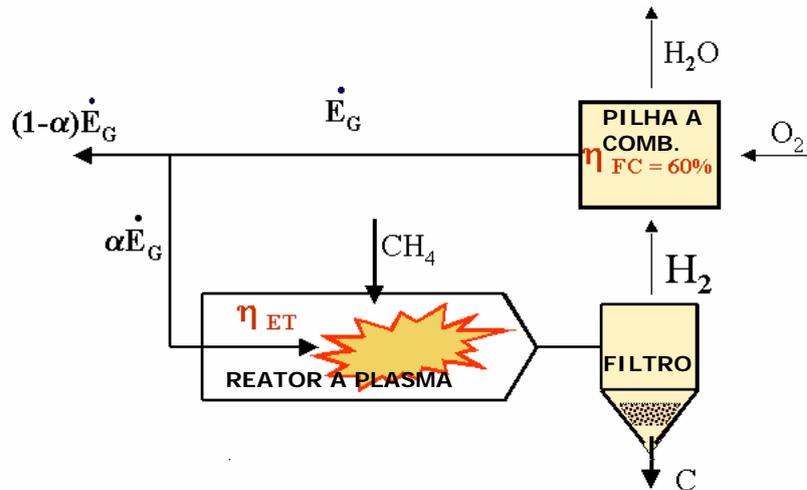


Figura 2: Sistema reator de pirólise a plasma e pilha a combustível

Bromberg [17] também realizou estudos termodinâmicos considerando o uso do plasma em um sistema reator a plasma - PaC, sendo a energia elétrica necessária ao plasma fornecida pela própria PaC. Considerou uma eficiência de 60% para a pilha a combustível e uma eficiência eletro-térmica (η_{ET}) para o arco-plasmático de 90%. O valor estimado à eficiência elétrica para o sistema foi de 30%, considerando-se a decomposição do metano. Se a eletricidade necessária ao arco-plasmático for fornecida por uma pilha a combustível, componente de um sistema reator a plasma - PaC, como o descrito no item anterior, a produção líquida de hidrogênio, obviamente, seria inferior à produção obtida caso a eletricidade fosse proveniente da rede de distribuição de energia elétrica.

A compra de energia elétrica para o consumo do plasma, apenas não compromete a não emissão de CO_2 à atmosfera se a eletricidade for proveniente de um sistema que não emita CO_2 . A utilização de eletricidade necessária ao arco-plasmático proveniente da oferta existente no Brasil não compromete a importância do projeto proposto quanto à redução na emissão de CO_2 no aproveitamento de combustível fóssil, já que a geração elétrica brasileira é quase que totalmente hidrelétrica [18]. Constitui-se, portanto, em uma alternativa na procura pela melhoria da qualidade do ar atmosférico; permitindo que a atual geração de eletricidade, em sua maioria renovável, contribua também na melhoria do ar urbano, considerando, portanto, a atual oferta como um privilégio que pode ser aproveitado.

2.7 - Processo a plasma desenvolvido pela Kværner para a produção de negro-de-fumo e hidrogênio

A empresa *Kværner* (agora *Aker Kværner*) desenvolveu o “*Hydrogen Plasma Black Reactor*”, processo de decomposição a plasma que foi usado na produção em escala industrial de negro-de-fumo para pneus [19].

Na Europa, em 1992, entrou em operação uma planta capaz de produzir 500 kg/h de negro-de-fumo e 2000 Nm³/h de hidrogênio, operando com 1000 Nm³/h de gás natural [14]. A planta é flexível quanto à carga, processando desde gás natural a óleos [14].

A primeira planta em escala comercial usando a tecnologia “*Hydrogen Plasma Black Reactor*” entrou em operação no Canadá em 1998 [20,21]. A planta *Karbomont Montreal Hydrogen Plasma Black Reactor* foi descomissionada; possuía uma capacidade anual de produção de hidrogênio de 70, 8 x 10⁶ Nm³ e 20.000 toneladas de negro-de-fumo, a partir de dois reatores. Para esta capacidade anual de produção em negro-de-fumo, estima-se, na mesma fonte, que consumia eletricidade equivalente a 13.000 casas [19,20].

Na Figura 3 estão duas fotografias da “*Karbomont Montreal Hydrogen Plasma Black Reactor Plant*”.



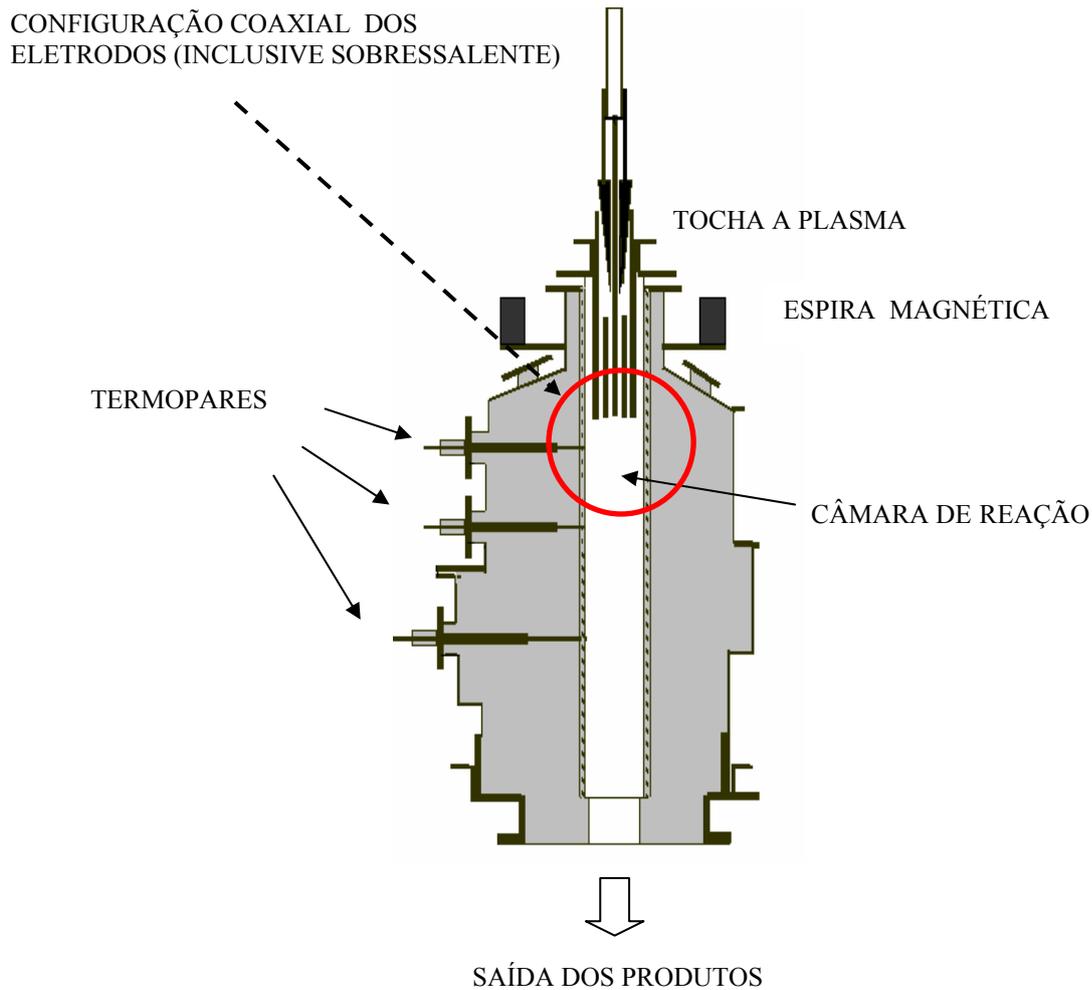
Figura 3 – Fotografias da HPBR Karbomont Plant

Fonte: [19] -Adaptado

A Figura 4 é uma ilustração do reator desenvolvido pela Kværner; para assegurar um aquecimento uniforme do combustível a ser processado, a descarga elétrica é rotacionada a uma velocidade pré-determinada devido à existência de um campo magnético induzido por uma espira, externa ao reator. Uma outra espira foi instalada, externamente ao reator, para assegurar que o arco queime na ponta frontal dos eletrodos. A rotação do arco é um fator importante no controle da distribuição da densidade energética e para assegurar um baixo consumo do eletrodo [6]. Na Figura 5, tem-se um diagrama das etapas do processo.

Variando-se parâmetros do processo, tais como a vazão do gás do plasma e a sua temperatura, a taxa de alimentação e a temperatura do hidrocarboneto, pode-se obter negro-de-fumo de diferentes qualidades, até mesmo fulerenos raros. O conteúdo de impureza é a nível de ppm, já que a única fonte de impurezas é a matéria-prima [6].

O reator é capaz de processar quase todos os tipos de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos [22].



Fonte: [6] – Adaptado

Figura 4 – Reator a plasma da Kvaerner para produção de negro-de-fumo e hidrogênio.

O Reator de pirólise da Kvaerner possui eletrodos coaxiais em grafita, inclusive sobressalente para maior fator de capacidade operacional [22].

O projeto inclui o confinamento magnético do plasma induzido por duas espiras devidamente posicionadas ao redor da região que contém o plasma, que busca maximizar a vida útil dos eletrodos, buscando limitar o arco elétrico apenas na superfície frontal ou ponta dos eletrodos [6].

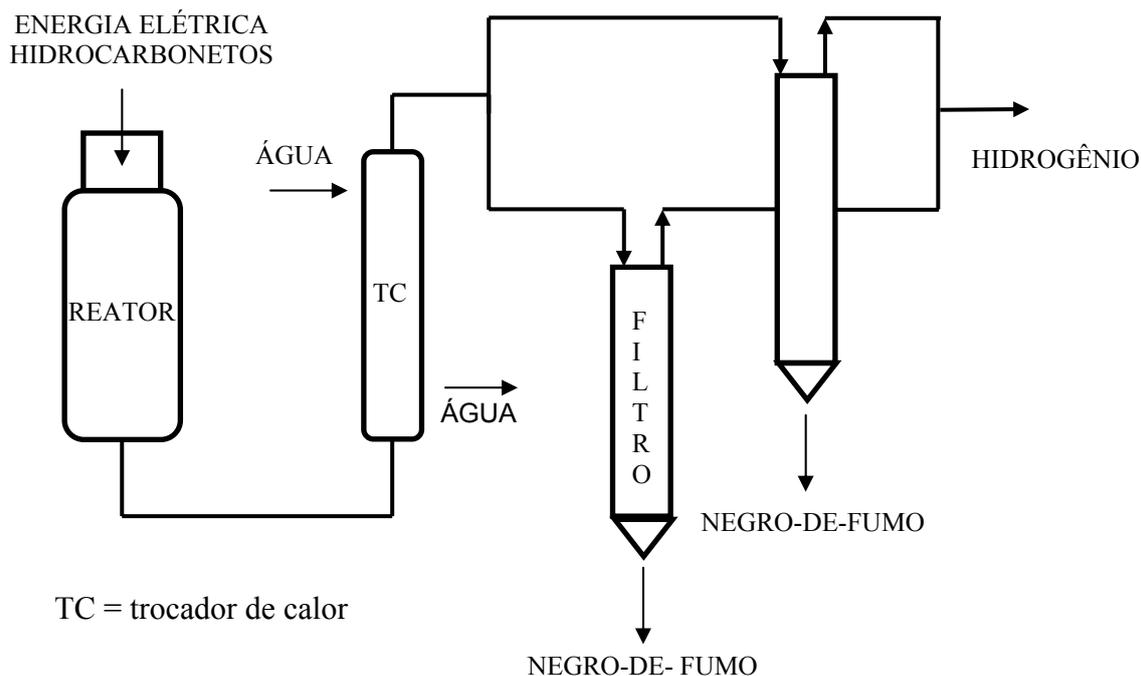


Figura 5 – Processo da Kværner para produção de negro-de-fumo e hidrogênio. Fonte: [6]

2.7.1 - Vantagens

- Alta eficiência de conversão, próxima a 100%;
- Baixa emissão de poluentes, inclusive CO₂;
- Não necessita catalisadores;
- Alta flexibilidade quanto ao combustível a ser processado, desde gases à óleos pesados,
- Produção de negro-de-fumo e hidrogênio;
- Possibilita plantas de variadas capacidades devido a sua modularidade.

2.7.2 - Características do processo

O processo a plasma da *Kvaerner Engineering* foi desenvolvido em colaboração com a empresa *SINTEF Materials Technology* [22]. Algumas características estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do processo

Fonte: [22] - Adaptado

Pressão	~1atm
Temperatura de operação	1600 °C
Material do eletrodo	Grafita
Consumo do eletrodo	~ 0,01 g/kWh; < 0,1 g/kWh*
Gás do plasma	Hidrogênio recirculado do processo
Entalpia do gás do plasma	0,5 – 10 kW/Nm ³ H ₂
Eficiência térmica do processo	> 90%
Consumo energético	1,25 kW/Nm ³ H ₂ ***trab valor***
Pureza do gás em hidrogênio na reforma do CH ₄	> 98%
Conversão	~ 100%

* referência: [6]

O reator em escala piloto da SINTEF possui uma tocha a plasma de 150 kW, enquanto que o plasma do reator da planta piloto em escala industrial apresenta uma potência de 3MW [6].

2.7.2.1 - Eficiência do processo da Kvaerner

A eficiência térmica do processo da Kvaerner citada na Tabela 1, considera como energia útil a energia do hidrogênio gerado, a energia de combustão do carbono produzido e a energia térmica do vapor gerado a partir da água de refrigeração do reator

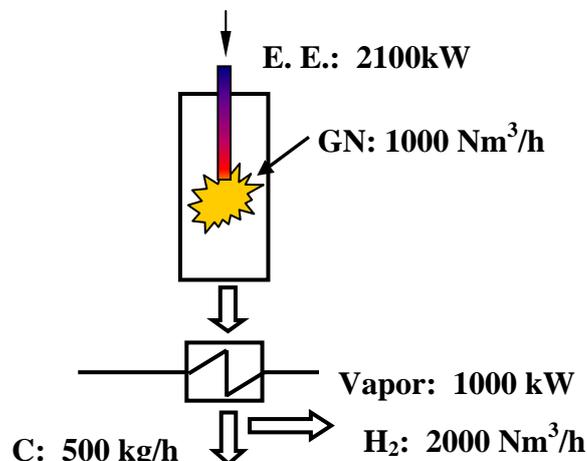


Figura 6 – Dados sobre a planta piloto operando com gás natural Fonte: [14] – Adaptado.

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \times PCS_{H_2} + \dot{m}_C \times \Delta H_{298}^0 + \Delta H_{vapor}}{EE + \dot{m}_{CH_4} \times PCS_{CH_4}} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\therefore \eta > 90\%$$

2.7.2.2 - Cálculo da eficiência do processo na produção de hidrogênio

Mediante os dados obtidos [14], demonstrados na Figura 6, foi calculada a eficiência do processo de pirólise a plasma da *Kværner* na produção de hidrogênio. O valor encontrado para a eficiência térmica (η) na produção de hidrogênio foi de quase 54 %.

$$\eta = \frac{\dot{m}_{H_2} \times PCS_{H_2}}{EE + \dot{m}_{CH_4} \times PCS_{CH_4}} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\eta = 53,8\%$$

onde:

$\dot{m}_c \times \Delta H_{298}^0$ = Energia de combustão do carbono,

ΔH_{vapor} = Energia térmica do vapor

\dot{m}_{H_2} = vazão mássica de hidrogênio,

\dot{m}_{CH_4} = vazão mássica de metano,

PCS_{H_2} = Poder Calorífico Superior do H_2

PCS_{CH_4} = Poder Calorífico Superior do CH_4

EE = Energia Elétrica Consumida

A eficiência da reforma a vapor na produção de hidrogênio é de cerca de 75%; levando-se em conta a energia que seria necessária para a retirada do CO_2 produzido, a eficiência global desse processo poderia cair para 60% [7]. Portanto, o valor de 53,8% para a pirólise a plasma do gás natural é considerado satisfatório, já que dispensa tratamentos à remoção do CO_2 e ainda produz carbono como produto que pode ser vendido.

2.8 - Plasmas

O plasma é um gás ionizado, por este motivo é considerado o quarto estado da matéria. O plasma é formado quando um gás é aquecido o suficiente para que ocorram colisões entre seus átomos ou moléculas de modo que elétrons sejam arrancados.

Existem diversos regimes de plasma; várias espécies são existentes na natureza, como as formadoras de estrelas e as que compõem o espaço interplanetário, além dos regimes obtidos pelo homem para aplicações industriais ou para uso em pesquisas. Plasmas artificialmente obtidos variam desde temperaturas próximas à ambiente a temperaturas comparáveis às existentes no interior de estrelas [23].

Em um processo puramente térmico este estado só é atingido pelo aquecimento do gás a temperatura de cerca de centenas de milhares de graus. Entretanto, pode-se obter plasma a temperaturas relativamente baixas, uma das maneiras possíveis é mediante a aplicação de uma tensão de corrente contínua entre eletrodos em uma câmara a baixa pressão, na qual o gás a ser ionizado é inserido [24].

A curva tensão-corrente característica da descarga elétrica em corrente contínua no interior de um tubo a baixa pressão, representada na Figura 7, ilustra os regimes existentes nesta configuração: descargas escuras, descargas luminosas e descarga de arco elétrico. Cada um desses regimes corresponde a um trecho da curva plotada mediante a variação da tensão, aplicada entre os eletrodos existentes no interior da câmara, e a corrente elétrica do arco.

O regime de descargas de arco elétrico é dividido em três regiões principais, representadas sobre a mesma curva na Figura 8. Na primeira das regiões ocorre a transição da descarga luminosa à descarga de arco, representada na Figura por (I). Após, tem-se o que se chama arco atérmico, divisão de baixa intensidade do regime (II). E por fim a região de arco térmico ou divisão de alta intensidade, representada por (III).

Quando a descarga luminosa chega ao ponto H, o catodo fica quente o suficiente para emitir elétrons termionicamente, então a descarga produzirá uma transição conhecida por transição descarga luminosa - arco. Esta transição se estabilizará no ponto I, determinado pela impedância interna da fonte DC e pelo seu circuito associado [25].

A partir do ponto I se encontram os denominados arcos: atérmicos, de I a J e térmicos de ponto J ao K. A principal diferença entre os dois tipos de arcos é o fato dos arcos térmicos estarem em equilíbrio termodinâmico local (LTE), enquanto que os

atérmicos podem chegar apenas ao equilíbrio cinético. Esta diferença entre arcos são difíceis de caracterizar teoricamente [25].

Os arcos atérmicos geralmente ocorrem a menores pressões ($0.1 \text{ Pa} < p < 10^5 \text{ Pa}$) e a menores correntes ($1 \text{ A} < I < 50 \text{ A}$) que os arcos térmicos ($10^4 \text{ Pa} < p < 10^7 \text{ Pa}$) e ($50 \text{ A} < I < 10^4 \text{ A}$) [25].

A relação entre a temperatura cinética do elétron e a temperatura do gás é uma característica definitiva na divisão do arco de descarga elétrica em atérmico e térmico [23]. No arco térmico, tem-se o equilíbrio termodinâmico local, considerado quando são iguais as temperaturas cinéticas do elétron e do gás [23]. Em arcos atérmicos, pode haver uma grande discrepância entre as temperaturas do gás e dos elétrons devido a menor frequência das colisões entre elétrons e gás neutro [25]. A Figura 8 mostra esquematicamente as temperaturas cinéticas do gás e dos elétrons como uma função da pressão para uma descarga de argônio.

Arcos térmicos são sempre encontrados a pressões aproximadamente iguais ou superiores à atmosférica e a alta temperatura para o gás, enquanto que arcos atérmicos podem ocorrer a baixas pressões, i.e. pouco abaixo de 500 Pa. Arcos atérmicos também podem existir a pressão atmosférica e a pressões mais altas, porém, neste caso, os elétrons apresentam baixa temperatura cinética [23].

Uma das principais características do regime de descarga de arco elétrico é a sua elevada densidade de corrente. A densidade de corrente de um arco elétrico varia desde alguns ampères por centímetro quadrado a mais de mil ampères por centímetro quadrado; enquanto que a densidade de corrente no regime de descargas luminosas raramente chega a valores acima de 50 mA/cm^2 . Outra característica importante e também distinta ao regime de descargas luminosas é a elevada luminosidade do arco elétrico, principalmente a existente nos arcos térmicos, que é mais intensa.

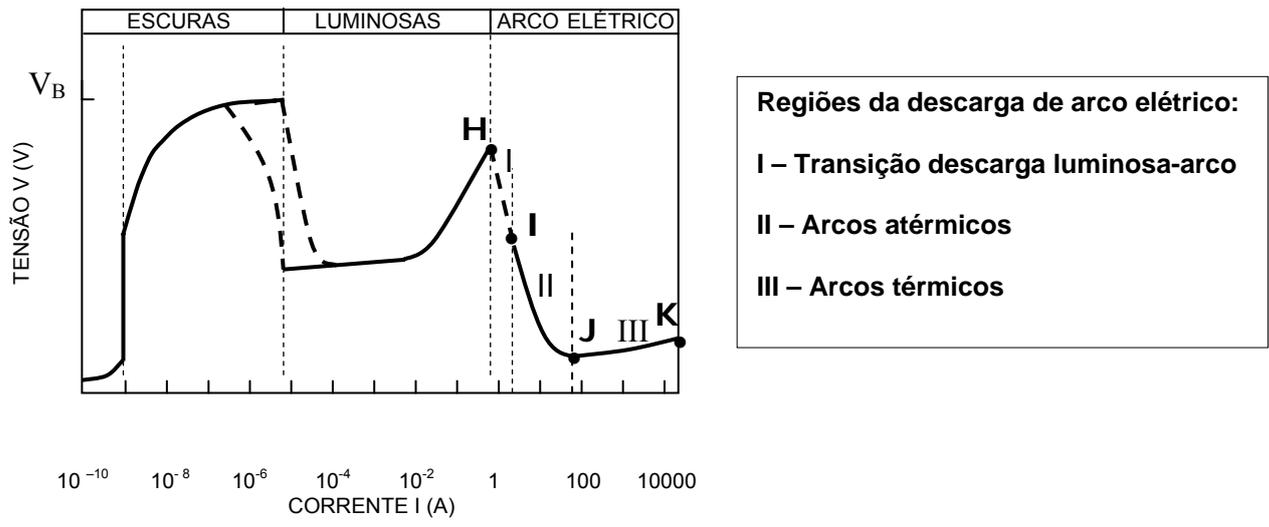


Figura 7- Regimes existentes em um sistema de descarga elétrica em corrente contínua a baixa pressão. **Fonte: [23] -adaptado**

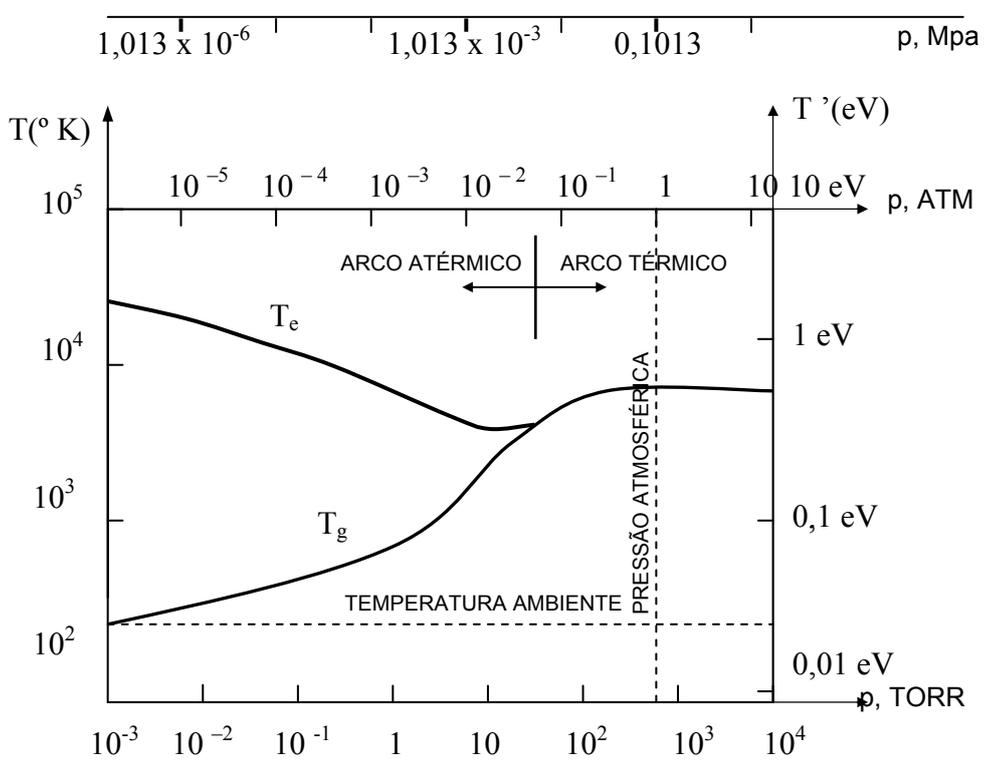


Figura 8 - Temperaturas cinéticas do gás e dos elétrons como uma função da pressão para uma descarga de argônio. **Fonte: [23] - adaptado**

Pela Figura 7, percebe-se que para a formação do estado plasmático no regime de descarga elétrica é necessária uma corrente elevada, principalmente em arcos térmicos, plasma de interesse no presente estudo.

2.8.1 - Fenomenologia dos arcos elétricos

Neste item, faz-se uma breve referência sobre características relacionadas ao regime de descarga de arco elétrico.

No catodo (eletrodo negativo) existe um ou mais pequenos sítios, onde o material do catodo fica extremamente quente. Para arcos térmicos, muitos desses micropontos se movimentam sobre a superfície do catodo, cada um deles emite elétrons a uma densidade de corrente na faixa de 10^6 a 10^8 A/cm². A temperatura do catodo irá depender do tipo de gás, do material do eletrodo e da densidade de corrente, mas para arcos atmosféricos, a temperatura fica tipicamente na faixa de 2200 a 3300 K. Perde-se material do catodo por vaporização, já que esses sítios podem ficar a temperatura de ebulição do material.

A região do catodo apresenta gradientes de potencial e de densidade, e também uma extensão axial de cerca de 1 mm. Vizinha a região, existe a zona de fluxo do catodo de aproximadamente 1 cm de comprimento, nesta o jato do catodo é formado e é onde o gás a ser ionizado interage fortemente com a coluna do arco. O jato do catodo, região onde gases quentes escoam a alta velocidade carregando o gás que entra no arco, pode alcançar o anodo aumentando em muito a transferência de calor para este. O efeito de abrasão sobre o anodo provocado pelo jato do catodo pode remover material do anodo a uma alta taxa. A coluna do arco é uma região que apresenta baixo gradiente axial de densidade e de campo elétrico e praticamente não apresenta gradientes de temperatura nesse sentido; a densidade de corrente nesta região é tipicamente de 100 A/cm² para os arcos térmicos [23].

A coluna positiva, termo usado na nomenclatura clássica e que corresponde basicamente à coluna do arco (termo mais moderno), contém a parte principal do arco e ocupa quase todo o comprimento axial do mesmo. A queda de voltagem nesta coluna é relativamente pequena, comparando-se à queda de voltagem que ocorre próxima aos eletrodos. Esta região pode ser visivelmente separada em duas regiões: núcleo do plasma e auréola.

O núcleo é a massa quente do plasma, a maior parte do gás é dissociada nesta região; para muitos arcos atmosféricos ou a pressões mais elevadas o núcleo está em equilíbrio termodinâmico e apresenta uma radiação semelhante a de um corpo negro. A temperatura da coluna positiva da descarga de arco elétrico depende do material do eletrodo, do gás de operação e da densidade de corrente [23]. O mantimento de uma descarga de arco com alguns amperes e algumas dezenas de Volts produz temperaturas na ordem de 5 000K [26]. Valores típicos para a temperatura em um arco atmosférico devem ultrapassar 5700 K, valor da temperatura da superfície do sol [23]. A auréola é a região que circunda o núcleo e é formada por gases flamejantes que não estão em equilíbrio termodinâmico.

O campo elétrico próximo ao anodo acelera os elétrons para o sítio quente localizado no anodo, geralmente um único ponto; onde a densidade de corrente também é elevada, porém inferior à dos sítios do catodo. O anodo coleta a corrente de elétrons, e assim como o catodo, é geralmente feito de um material de elevado ponto de fusão. À pressão atmosférica, a temperatura do anodo é da mesma ordem ou levemente superior à do catodo; este valor depende também do material deste eletrodo, do tipo de gás e da densidade de corrente, varia tipicamente entre 2500 a 4200 K para arcos operando com eletrodos de carbono, tungstênio, cobre ou ferro [23]. Próximo ao anodo, têm-se a zona de fluxo do anodo, a região do anodo e uma região onde ocorre uma queda súbita de voltagem, estas regiões apresentam dimensões comparáveis às regiões correspondentes do catodo, exceto pelo fato que o diâmetro do “sítio quente” do anodo é geralmente muito superior ao dos sítios quentes existentes no catodo.

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático das várias regiões existentes em um arco de descarga elétrica, estando o mesmo de acordo com a nomenclatura moderna, o gráfico situado abaixo no desenho ilustra a variação da voltagem ao longo do eixo da descarga. Pelo gráfico, percebe-se a grande variação da voltagem (ΔV) que ocorre nas áreas vizinhas aos eletrodos (ΔZ_C e ΔZ_A).

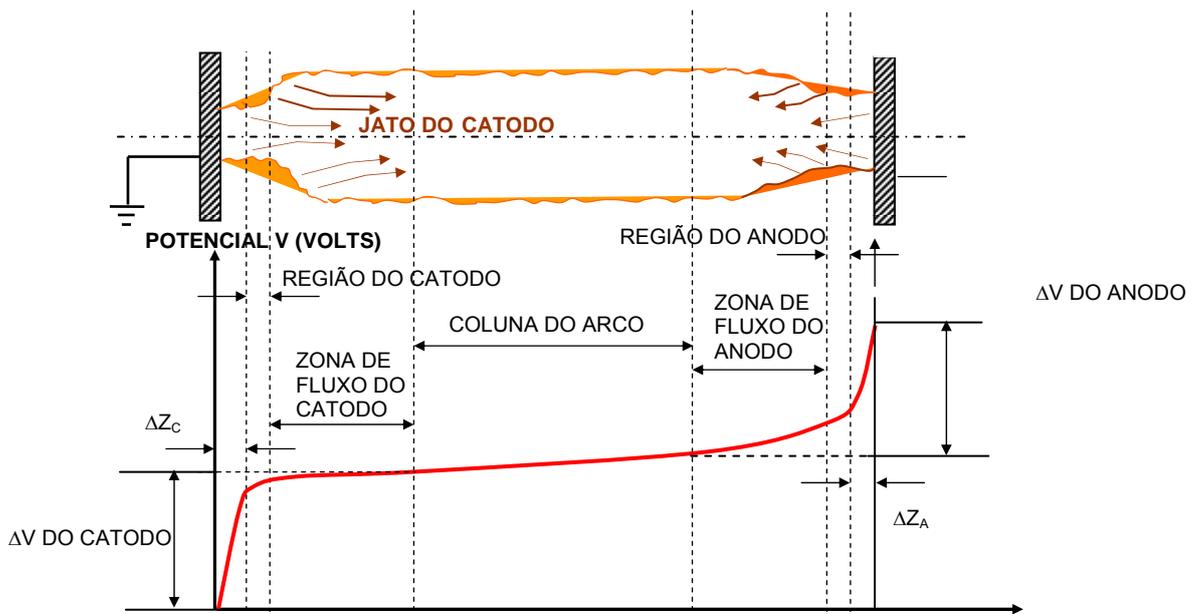


Figura 9 – Representação esquemática das regiões em um arco linear e a distribuição de voltagem em cada região. **Fonte: [23]**

2.8.2 - Rotação do arco plasmático

A rotação do arco plasmático decorre da força gerada pelo produto vetorial da densidade de corrente no plasma e do campo magnético gerado pela própria corrente ($F = J \times B$) [23]. A rotação reduz o aquecimento localizado dos eletrodos, pois evita que a descarga incida sempre sobre os mesmos pontos, Figura 10.

Um alinhamento da direção de deslocamento das espécies presentes no plasma pode ser obtido através da indução de um campo magnético auxiliar, gerado por um elemento indutivo (espiras) instalado ao redor da região que contém o plasma [27]. O alinhamento aumenta a vida útil dos eletrodos ao reduzir a quantidade de colisões de espécies ativas do plasma com a parede dos mesmos.

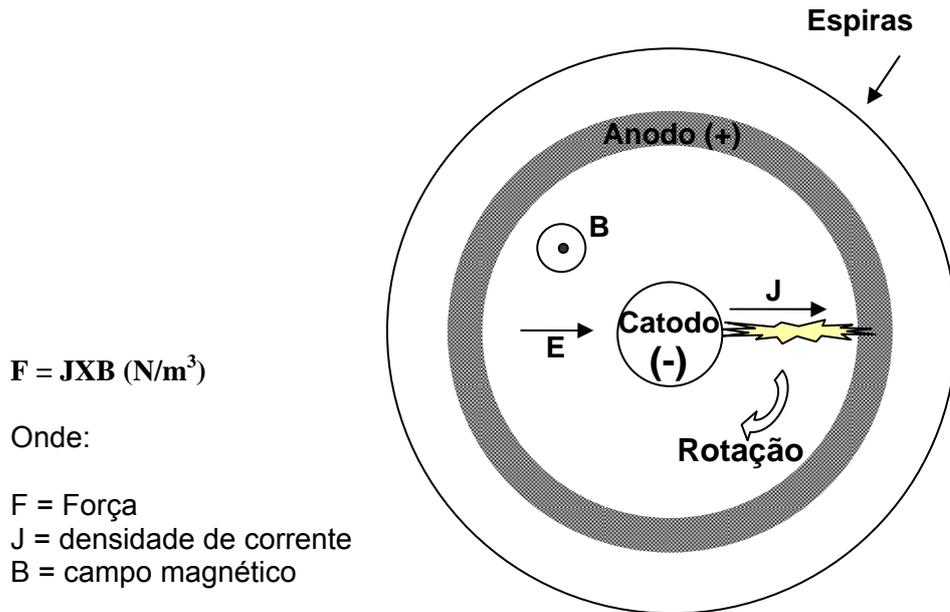


Figura 10 – Representação da rotação de uma descarga elétrica em um arco coaxial **Fonte: [23]**

2.8.3 - Decomposição do metano via plasma

A decomposição do metano é feita termicamente (pirólise). O processo de decomposição térmica do metano ocorre, normalmente, a pressão atmosférica. É realizado pelo fornecimento da energia à reação em forma de calor. A reação termofísica de decomposição do metano pode ser descrita da seguinte forma:



Existem várias maneiras de fornecer a energia necessária à reação de decomposição do metano. Na produção convencional de negro-de-fumo o calor é fornecido pela queima do metano e do hidrogênio produzido. A concentração, no gás gerado, das espécies químicas que alcançaram o estado de equilíbrio químico a partir da decomposição do metano, varia com a temperatura de reação para uma determinada pressão. Em temperaturas superiores a 1600 K e a uma pressão de 0,1 MPa, obtêm-se uma quase completa dissociação do metano em produtos em equilíbrio químico [9].

No reator de pirólise a plasma o metano é decomposto principalmente pelo calor proveniente do arco-plasmático. No entanto, a existência de processos de colisão entre as espécies existentes no plasma, pode auxiliar cataliticamente a reação de

decomposição do metano. Diversos tipos de colisão acontecem em um estado plasmático dessa natureza; a dissociação do metano e de outras moléculas (CH_3 , CH_2 e CH) pode ocorrer também em consequência dos impactos entre moléculas, átomos, íons, elétrons e prótons.

Uma molécula de metano pode ser dissociada em uma ou mais partes ao se chocar com uma outra partícula. Vários processos de colisão podem ocorrer no interior do reator a plasma, ocorrendo inclusive a recombinação de partículas formando um átomo neutro ou uma molécula.

Embora alguns dos processos não dissociem as moléculas existentes, poderão apresentar importância na dissociação das mesmas, de maneira indireta, ou seja, como precursoras na formação de espécies que auxiliarão a decomposição de espécies moleculares. Uma investigação sobre os processos de colisão envolvidos no reator de pirólise a plasma do metano em escala laboratorial, pode ser realizada via espectroscopia ótica do plasma [28].

A utilização do “plasma térmico” possibilita a quebra das ligações entre os átomos do hidrocarboneto, decompondo o metano via calor (pirólise). Pode agregar ao processo de decomposição um efeito catalítico devido a existência de colisões entre moléculas, átomos, íons, elétrons e prótons, na região do arco-plasmático.

A utilização do plasma no processo em desenvolvimento é justificável, pois apresenta várias vantagens. A alta densidade energética existente no plasma acarreta na possibilidade de um reator compacto. As características do plasma permitem que o fluxo seja contínuo, diferentemente dos processos de obtenção de negro-de-fumo. Possibilita a formação de materiais carbonosos de diferentes qualidades [29] sem poluição e proporciona a obtenção de dois produtos comerciais (H_2 e C), ambos com elevada pureza.

Dado a importância dos fulerenos e dos nanotubos no contexto científico atual e o relato de experiências que suportam essas tentativas, a possibilidade de produção desses materiais no reator desenvolvido poderá ser avaliada em trabalhos futuros.

A possível produção de fulerenos e nanotubos pelo reator desenvolvido agrega valor ao projeto. Que poderá ser usado em pesquisas na área dos nanomateriais de carbono.

2.9 - O espectro eletromagnético - Fonte: [26]

A Figura 11 é um diagrama do espectro eletromagnético, no qual as regiões espectrais convencionais estão aproximadamente demarcadas.

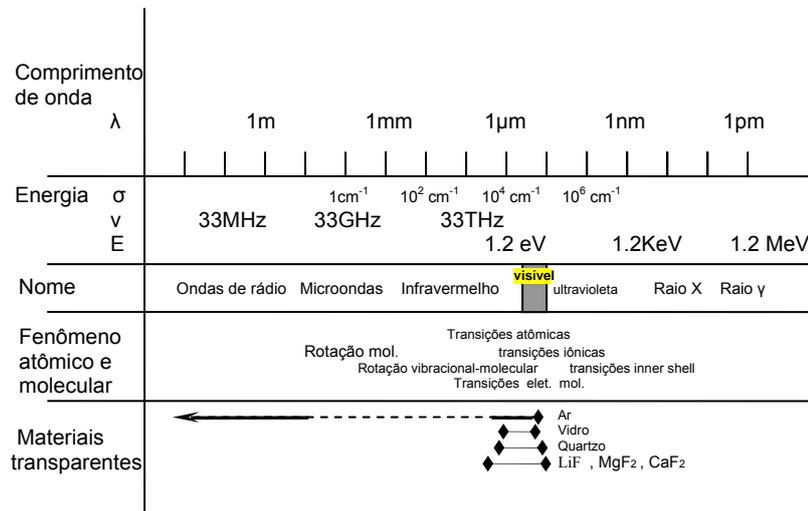


Figura 11 – O espectro eletromagnético

Diferentes técnicas experimentais devem ser usadas para investigação nas diferentes regiões do espectro eletromagnético. Considerando a faixa que vai desde o infravermelho próximo ao espectro visível até o ultravioleta, tem-se uma região de comprimento de onda bem definida de 1 μ m a 200 nm, que é a região mais fácil de se trabalhar. O ar é transparente para esta região do espectro e o quartzo também. Nesta mesma região o vidro é transparente apenas acima dos 300 nm. Para essa região do espectro existe uma grande opção de detectores e fontes de luz disponíveis.

Considerando a redução no comprimento de onda além dos 200 nm, primeiramente o ar (ou oxigênio) e depois o quartzo, em 175 nm, iniciam a absorção. Para superar a absorção do ar, o caminho da luz tem que ser evacuado. Lentes devem ser substituídas por espelhos e como a refletividade diminui para comprimentos de onda ainda menores, o número de espelhos deve ser reduzido. Redes de difração concâvas são usadas, e para comprimentos de ondas inferiores a 30 nm a refletividade dos espelhos e redes difratoras são melhoradas pelo manuseio do ângulo de incidência (*grazing incidence*). Abaixo do limite onde não estão disponíveis materiais transparentes,

a complexidade experimental é drasticamente aumentada pela dificuldade de manusear fontes de luz e células de absorção sem janelas.

Considerando agora o aumento do comprimento de onda a partir do espectro visível, ou seja, no sentido do visível ao infravermelho, o vapor d'água e dióxido de carbono existente no ar absorvem certas bandas de comprimentos de onda. Espelhos e redes são muito eficientes e diferentes materiais transparentes são disponíveis. Fotomultiplicadores, fotodiodos e detectores fotográficos devem ser substituídos por semicondutores ou detectores não seletivos de energia. A principal dificuldade nessa região é a baixa intensidade das fontes infravermelhas, juntamente com problemas de fundo e de ruído.

2.10 - Reações desencadeadas nos plasmas

Com o objetivo de avaliar a decomposição da molécula de metano em um plasma de argônio, foram realizados no âmbito da Tese experimentos com descargas elétricas CC em gás argônio, no qual se introduz um fluxo controlado de metano. Nestas condições, uma vez estabelecida a descarga, teremos um plasma onde íons de argônio e elétrons estarão em movimento devido a corrente circulante. Quando a descarga é realizada em um meio com pressões não muito baixas (em nosso caso entre 50 e 660 Torr) os caminhos livres médios dos íons de argônio são muito baixos, existindo um grande número de colisões nos caminhos até o catodo. Este é um efeito de forte aquecimento na coluna do plasma. O mesmo ocorre com as colisões dos elétrons com as moléculas, em particular no nosso caso, com as moléculas de metano.

2.10.1 - Processos induzidos por elétrons

O efeito da interação entre elétrons e as moléculas é variado. Pode produzir simplesmente a excitação de uma molécula, sua ionização ou sua dissociação. Estes fenômenos estão indicados nas reações seguintes:

a- Excitação molecular



b- Ionização da molécula



c- Dissociação molecular



2.10.2 - Processos induzidos pela interação entre átomos e moléculas

O efeito da interação entre as moléculas e átomos presentes no plasma pode ser de excitação, ionização, dissociação e recombinação moléculas. Estes efeitos podem ser descritos, pensando-se em 2 átomos A e B, da seguinte forma [28]:

d – Excitação de um átomo por outro



e – ionização atômica por efeito Penning



f- ionização com troca de carga



g – dissociação moléculas (considerando uma molécula formada pelos átomos A e B)



Além desses processos podem ocorrer outros de recombinação a partir das moléculas existentes previamente. Suponhamos 3 átomos A, B e C, pode ocorrer um processo conhecido como recombinação a três corpos cuja descrição é a seguinte:



Onde os átomos A e B dão lugar a formação de uma molécula AB excitada.

Pensando na molécula de metano, constituída por um átomo de carbono e 4 átomos de hidrogênio, na qual o metano se acha misturado com o argônio, veremos que estes processos descritos para os supostos átomos A, B e C podem ocorrer em nossa mistura.

2.11 - Espectroscopia óptica de emissão

Uma maneira de estudar esses processos é através da espectroscopia ótica de emissão. Os átomos e moléculas possuem em sua estrutura exterior elétrons. Estes elétrons se acham com estados energéticos bem definidos (quantificados) em seus estados fundamentais (mínima energia – E_1). Estes estados de energia são diferentes para cada átomo e molécula e os identificam bi-univocamente. Quando um elétron energético externo (como os acelerados pelo campo elétrico na descarga) incide sobre átomos ou moléculas, produz sua excitação, consistente em que um elétron do átomo ou da molécula adquira uma energia maior a que tinha em seu estado fundamental. Tratando-se de um fenômeno quântico (as trocas de energia só são possíveis em um número finito), esse elétron passará a um estado de energia superior (que chamaremos E_2) possível. O átomo ou molécula excitada retornará ao seu estado fundamental (não excitado), processo caracterizado pelo retorno do elétron ao seu estado fundamental. Em nosso exemplo, o elétron excitado com energia E_2 retornará ao seu estado de energia E_1 . Isto implica que o átomo ou molécula perderá uma energia $\Delta E_e = E_2 - E_1$. Como dissemos, os estados de energia dos elétrons em átomos e moléculas estão bem definidos e quantificados e assim, os saltos de energia também o serão. Isto significa que uma mudança de energia ΔE_e corresponderá bi-univocamente a uma mudança atômica ou molecular bem definida.

No caso de átomos, onde se trata de sistemas com simetria esférica (um núcleo carregado positivamente constituído por nêutrons e prótons, rodeado por elétrons carregados negativamente), essas transições de energia dos elétrons definem perfeitamente as espécies atômicas [30].

Quando se trata de moléculas, há que considerar que estas são constituídas por dois ou mais átomos ligados entre si por forças que agrupam os núcleos e os elétrons de

cada átomo. Fazendo com que o sistema (molécula) não seja geometricamente regular. Isto significa que, frente a ação de forças externas (interação com um elétron, por exemplo) os átomos constituintes possam variar as distâncias entre si, começando a oscilar (vibrar) em torno de suas posições de equilíbrio e/ou a girar conjuntamente. Essas energias também estão quantificadas e seus estados “vibracionais” ou “rotacionais” poderão somente tomar valores discretos e bem definidos. Isto significa que, depois de serem excitados, a molécula poderá retornar a seu estado fundamental (vibracional ou rotacional) correspondendo também a um salto de energia bem definido ΔE_V ou ΔE_R .

Portanto, em espectroscopia de emissão cabe diferenciar a espectroscopia de emissão atômica da molecular. Em um espectro típico de emissão atômica, pode-se distinguir uma série de linhas em determinados comprimentos de onda, destacando-se sobre um fundo contínuo de radiação. As linhas espectrais correspondem a transições eletrônicas entre os distintos níveis energéticos do átomo, as transições ocorrem juntamente à emissão de fótons. A intensidade dessas linhas está diretamente relacionada com a população de átomos nos distintos estados excitados (densidade populacional dos estados excitados, n_p), enquanto que o seu perfil depende da densidade de elétrons (densidade eletrônica, n_e) e da energia dos mesmos (temperatura eletrônica, T_e).

Por outro lado, o contínuo da radiação corresponde a emissão de radiação pelos elétrons livres. Neste caso, dado que as transições eletrônicas não se dão entre os níveis ligados ao átomo, os fótons emitidos não têm uma energia determinada, os seja, não estão quantizados. O fundo contínuo de radiação também depende da densidade e da temperatura eletrônica. Como consequência, a análise do espectro de emissão atômica vai proporcionar uma valiosa informação sobre: a densidade eletrônica, a temperatura eletrônica, a população de estados excitados existentes no plasma e as espécies atômicas presentes na descarga.

A espectroscopia de emissão molecular representa as transições radiativas entre níveis energéticos de uma molécula. Dois átomos isolados possuem cada um três graus de liberdade. Quando dois átomos estão ligados formando uma molécula, os três graus de liberdade descrevem o movimento do centro de massa deste sistema. Outros três graus de liberdade são representados pelo movimento relativo em relação ao centro de massa da molécula: um pela vibração ao longo do eixo internuclear e os outros dois graus pela rotação em relação aos dois eixos perpendiculares ao eixo internuclear (a

rotação em relação ao eixo internuclear não modifica a posição dos núcleos). Portanto, em uma molécula existem, além dos níveis eletrônicos, os níveis vibracionais e rotacionais. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer [26], a energia total de uma molécula se pode escrever da seguinte forma:

$$E_t = E_{\text{elet}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} \quad \text{Equação (3)}$$

E uma variação da energia total da molécula corresponderia a :

$$\Delta E_t = \Delta E_{\text{elet}} + \Delta E_{\text{vibr}} + \Delta E_{\text{rot}} \quad \text{Equação (4)}$$

A ordem de magnitude dessas três variações, que compõem a variação total de energia, é aproximadamente o seguinte:

$$\Delta E_{\text{elet}} \approx 10^3 \Delta E_{\text{vibr}} \approx 10^6 \Delta E_{\text{rot}} \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo assim, as variações vibracionais aparecem como uma estrutura fina do espectro eletrônico e as variações rotacionais como uma estrutura ainda mais fina. As linhas vibracionais aparecem formando bandas, denominando-se cabeça de banda, a linha mais intensa, que corresponde ao trânsito vibracional mais provável.

Por causa da grande diferença de ordens na magnitude, expressa na Equação (5), as transições moleculares ocorrem em três regiões diferentes do espectro. O espectro puramente rotacional, transições entre níveis rotacionais no mesmo estado eletrônico e vibracional, encontra-se na região de microondas (0,1mm até 30 cm). O espectro vibracional-rotacional, transições entre diferentes estados vibracionais no mesmo estado eletrônico, com uma fina estrutura composta de níveis rotacionais, encontram-se no infravermelho (1 -100 μ m). Transições entre estados eletrônicos diferentes ocorrem, como no espectro atômico, no infravermelho próximo e nas regiões visível e ultravioleta.

A espectroscopia molecular é mais complexa e possui mais linhas do que o espectro atômico, mas as regularidades são muitas vezes mais óbvias no espectro molecular. Uma importante característica da espectroscopia molecular é a separação em regiões espectrais distintas de transições entre níveis rotacionais somente, níveis

vibracionais com estrutura fina rotacional e níveis eletrônicos com estrutura vibracional e rotacional. Obviamente, a complexidade do espectro aumenta drasticamente.

Os parâmetros característicos em um plasma são as densidades das distintas partículas que o compõem e as suas energias, ou seja, a população de estados excitados, a densidade eletrônica, a temperatura eletrônica e a temperatura do gás. Esses parâmetros podem ser determinados através de diferentes métodos, levando ao conhecimento os processos cinéticos que ocorrem no seio da descarga.

A temperatura do gás (T_g) determina a energia cinética média das partículas pesadas existentes no plasma: moléculas, átomos, ions e espécies moleculares.

A temperatura eletrônica (T_e) é uma medida da energia dos eletrons da descarga. Existem diferentes métodos de diagnose que podem ser utilizados para obter seu valor.

A densidade eletrônica é um dos parâmetros fundamentais do plasma, já que são os elétrons que tomam a energia do campo eletromagnético e transmitem mediante as colisões, ao resto das partículas do plasma.

Então, quando um átomo se excita, ao se desexcitar perderá uma energia bem definida ΔE (transição de estado eletrônico). Portanto, quando se trata de uma molécula, a excitação é eletrônica, vibracional e rotacional ao mesmo tempo. A desexcitação neste caso também será nesses três estados.

Essa perda de energia de um elétron se vê refletida pela emissão de uma quantidade de energia equivalente em forma de um fóton. A energia desse fóton emitido será então, no caso de um átomo, ΔE e corresponderá a uma frequência de radiação eletromagnética ν , relacionada com a transição energética através da equação:

$$\Delta E = h\nu \quad \text{Equação (6)}$$

onde h é a constante de Planck

Como ΔE é única, também o será a frequência ν associada e por outro lado esta frequência emitida estará associada a espécie atômica em questão.

Para o caso das moléculas, o fenômeno é regulado pelas 3 transições: eletrônica, vibracional e rotacional. Uma transição de estado engloba simultaneamente as três, o que significa que cada transição eletrônica estará modulada pelas outras transições, a vibracional e a rotacional por serem estas muito menores. Uma transição eletrônica

modulada pelas correspondentes transições vibracionais e rotacionais gera uma emissão de fótons com energias igualmente moduladas.

As linhas espectrais provenientes da observação espectroscópica são classificadas pelo comprimento de onda por razões históricas e experimentais [26]. Baseia-se no fato de que, os instrumentos espectroscópicos convencionais defletem ou selecionam a radiação óticamente, ou seja, de acordo com a relação entre comprimento de onda e a diferença no percurso do caminho ótico.

Na radiação eletromagnética o comprimento de onda λ e a frequência ν estão relacionadas a velocidade da luz no vácuo c através da equação $c = \lambda\nu$. Como c é uma constante, as transições mencionadas anteriormente estarão igualmente caracterizadas tanto por λ como por ν . Em consequência a equação anterior pode ser assim escrita:

$$\Delta E = h(c/\lambda) \qquad \text{Equação (7)}$$

O que significa que, a cada transição energética E corresponde uma radiação de comprimento de onda λ .

A frequência, sendo proporcional a energia, é geralmente usada como uma medida de diferença energética, porém na espectroscopia ótica é mais usual a substituição pelo número de onda σ , definido por: $\sigma = \nu/c = 1/\lambda_{\text{vac}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$. No Sistema Internacional, comprimento de onda (λ) é medido em metros e em várias sub-unidades, tais como, μm e nm [26].

A espectroscopia ótica é uma técnica que permite identificar comprimentos de onda eletromagnéticas dentro da faixa correspondente a luz visível. Está baseada no princípio da difração de luz por fendas. Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície constituída de linhas opacas e transparentes sucessivas (desde centenas a milhares por milímetro), esta se difrata, produzindo a uma certa distância interferência positiva e negativa, que sobre uma tela significa o aparecimento de linhas brilhantes e zonas escuras. A posição dessas linhas brilhantes (grande intensidade de luz) depende do comprimento de onda de que se trata. Isto significa que resultarão tantas linhas brilhantes quanto comprimentos de onda existentes na fonte de luz em questão [28]. Ao conjunto de linhas observadas se conhece por “espectro” da fonte de luz e ao instrumento utilizado para tal efeito “espectrômetro”.

Para o caso dos átomos, como a emissão provém exclusivamente de transições eletrônicas, vê-se espectros com linhas brilhantes bem definidas conhecidas justamente como “linhas” espectrais de emissão. No caso de moléculas, como se trata das transições eletrônicas moduladas por transições vibracionais e rotacionais, a sucessão de linhas muito próximas correspondentes a transições roto-vibracionais correspondentes a uma transição eletrônica se as conhece como “bandas” espectrais.

Então, a observação de linhas significa a presença da emissão atômica, enquanto que, a observação de bandas são moléculas. Na Figura 12 se pode observar uma linha de emissão de hidrogênio atômico, a conhecida como $H\alpha$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 656,3 \text{ nm}$. Na Figura 13 é possível identificar a presença de bandas da molécula de C_2 .

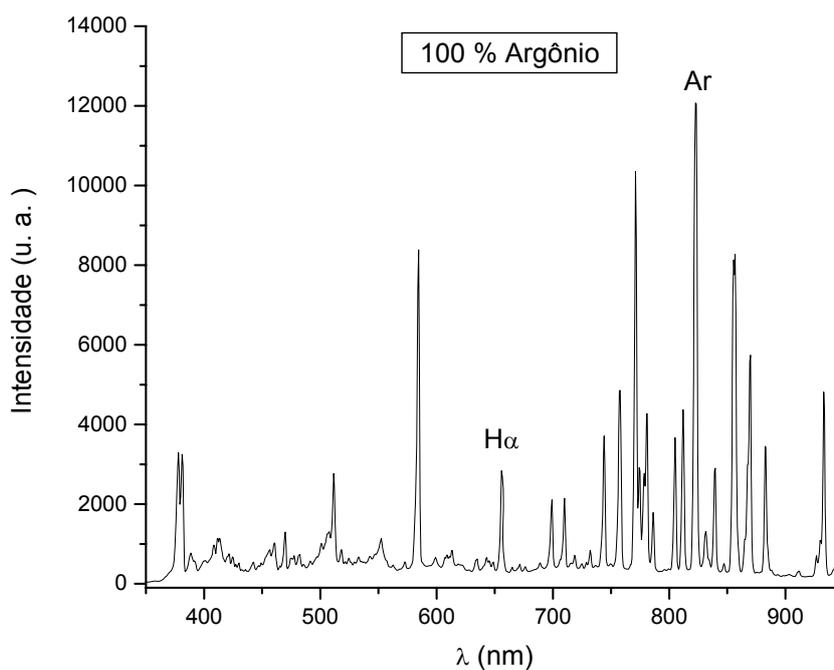


Figura 12 – Espectro de uma descarga a plasma no gás argônio

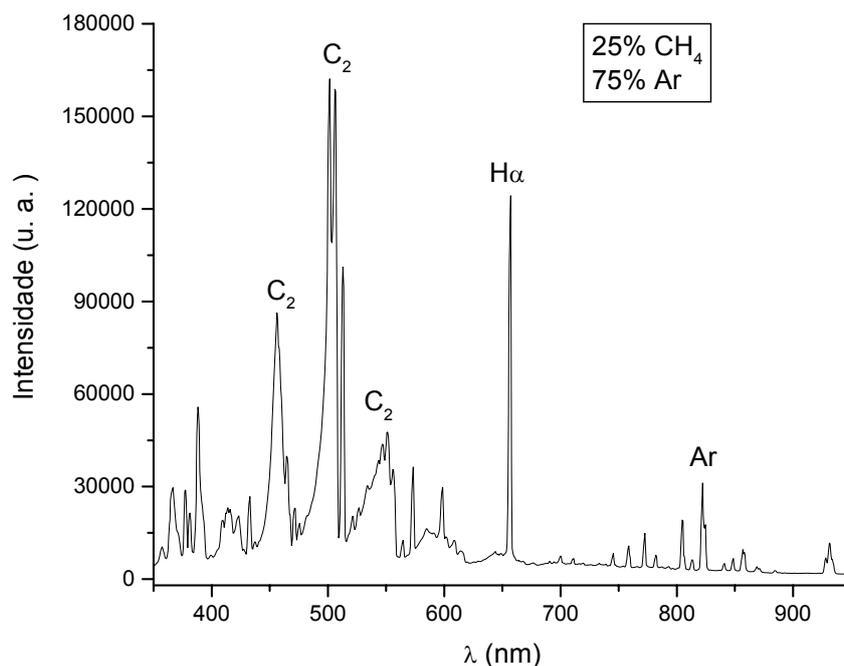


Figura 13 – Espectro de uma descarga a plasma na mistura argônio - metano

Nos experimentos realizados no Laboratório do Grupo de Física de Plasmas, têm-se uma descarga de Ar mesclada com CH₄, esta mistura excitada pela descarga, emitirá luz como consequência das excitações correspondentes. Para o estudo deste processo então, devem-se ter cientes os comprimentos de onda das emissões espectrais de todos os átomos e moléculas (além dos radicais) presentes possíveis, que são as espécies introduzidas (Ar e CH₄) e os possíveis produtos da dissociação molecular. Sendo assim, ao observar um espectro de emissão, por comparação é possível saber os tipos de reações que ocorrem na descarga.

Por outro lado, as intensidades das linhas de emissão permitem determinar a população de átomos ou moléculas existentes nesse estado. Enquanto que o perfil da linha fornece informação sobre a densidade eletrônica no plasma e da energia desses ou temperatura eletrônica (T_e).

Finalmente, sobre um espectro constituído por linhas espectrais provenientes de processos de desexcitação atômica e de bandas provenientes de processos moleculares, existe a radiação no contínuo, quer dizer, radiação que não apresenta abruptos crescimentos e decrescimentos de intensidade como no caso das linhas e das bandas. Esta emissão provém dos elétrons livres que se movem no plasma; deste modo, como

estão livres os elétrons, a radiação pode ser de qualquer energia não estando sujeita a processos quânticos (processos que governam a produção de radiação em comprimentos de onda bem definidos).

2.11.1 - Dispositivo óptico de medida

Os espectros são gerados do processamento da radiação emitida pela coluna de plasma por um dispositivo óptico de medida, equipamento conhecido como espectroscópio ótico de emissão. A principal vantagem da técnica de análise é o seu caráter não perturbativo, pois a medição ocorre a partir da radiação que sai de forma espontânea do plasma, sem alterar as condições do mesmo.

O dispositivo óptico de medida para o registro da radiação emitida pelo plasma consta das seguintes partes:

- i. Monocromador: o equipamento usado neste trabalho possui rede de difração, que decompõe a radiação emitida pelo plasma em diferentes comprimentos de onda;
- ii. Detector: Transforma o sinal luminoso em sinal elétrico;
- iii. Fibra óptica: Transmite a radiação do plasma até a fresta da rede de difração na entrada do monocromador;
- iv. Sistema de controle: É composto pelo ordenador e pela interface. O ordenador possui o software para aquisição dos dados e permite o controle das variáveis na operação do monocromador e do detector. A interface estabelece a comunicação entre o ordenador e o sistema óptico, através de um conversor analógico-digital. Outra função da interface é a digitalização do sinal elétrico proveniente do detector, além de controlar a orientação da rede de difração.

No presente trabalho o monocromador utilizado foi um Jarrell Ash, montagem da rede de difração do equipamento no tipo Czerny-Turner, de 1 m de distância focal; quando equipado com uma rede de difração de 2400 linhas por mm, apresenta uma

dispersão linear típica de 0,4 nm/mm para um comprimento de onda de 400 nm no plano focal de saída e uma resolução de 0,004 nm (4pm).

As observações foram realizadas em um tempo de exposição de 0,03s, a uma taxa de 100 espectros a cada 3 segundos. O detector usado foi o EG&G Parc, modelo 1453A.

Uma observação espectroscopia pode ser analisada da seguinte forma:

- i. Comparação dos espectros obtidos com espectros conhecidos, da base de dados, de espécies participantes do plasma;
- ii. Identificação das espécies existentes no plasma;
- iii. Análise dos resultados.

2.11.2 - Dados de base para análise das observações espectroscópicas

Tabelas de linhas espectrais e de níveis de energia atômica têm sido compiladas desde que medições espectroscópicas e análises do tipo têm sido conduzidas. Extensões e medições melhoradas são continuamente produzidas e publicadas, o que dificulta saber onde se podem encontrar os melhores dados espectroscópicos. Algumas compilações antigas e muito compreensíveis de comprimentos de onda e níveis de energia, que foram muito valiosas no passado ainda estão em uso. Entretanto, muito da informação dessas tabelas estão desatualizadas. Por esses motivos, A. Thorne *et al* [26] sugere que algumas compilações consideradas recentes, sejam usadas preferencialmente no lugar de dados mais antigos.

Uma compilação crítica e muito útil de comprimentos de onda de átomos nêutrons e íons, acima do quarto estágio de ionização, para todos os elementos foi publicado em 1980 por Reader *et al* [31] pelo *National Institute of Standards and Technology, NIST*. As tabelas contêm comprimentos de onda de 47 000 linhas, arranjadas pelo elemento em uma lista organizada. As tabelas não identificam os níveis superiores e inferiores de cada transição, mas possui uma bibliografia abrangente providenciando referências para medições e análises do espectro. As tabelas também foram publicadas na década de 60 e depois em edições do *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [32].

Trabalhos clássicos foram, durante bom tempo, consideradas como ótimas fontes de informação no assunto. Entretanto, a maioria das informações recebeu melhoras, tais como revisões de designações, incrementos nos números de níveis e extensão da faixa de estágios ionizados.

Atualmente, dados de informação espectroscópica estão disponíveis na Internet e são atualizados periodicamente. Um dos principais sites, que proporciona informações sobre observações espectroscópicas (linhas espectrais, níveis de energia, estados fundamentais e energia de ionização) é o do Laboratório de Física do NIST [33].

3 - Técnicas experimentais

Inicialmente foram realizados cálculos sobre a eficiência energética dos diferentes arranjos possíveis ao emprego de um reator do tipo, baseando-se nos dados disponíveis sobre a planta da Kvaerner [6,19,20,21,22], nos artigos de Laurent Fulcheri [16,29] e nos relatos de Bromberg et al. [5,10,12,13,17].

O reator de pirólise pode ser aplicado em unidades estacionárias para produção de hidrogênio e carbono, unidade estacionária para produção de carbono e geração de energia elétrica com pilha a combustível integrada ao sistema e também pode ser usado embarcado em veículos.

Foram levantados dados referentes a experimentos existentes baseados em princípios semelhantes, o que permitiu uma primeira análise sobre os equipamentos e materiais necessários à execução do projeto.

No reator desenvolvido, a decomposição do metano é efetuada à pressão atmosférica. A alta temperatura da descarga a plasma fornece energia à reação de decomposição do metano.

Nos experimentos conduzidos no Grupo de Física de Plasmas, do Instituto de Física de Rosário (GFP/IFIR), foram obtidos espectros provenientes de plasmas em regime de arco elétrico. Os gases usados nos plasmas gerados são os mesmos utilizados inicialmente no reator a plasma instalado no Laboratório de Hidrogênio, do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe (UFRJ): argônio e metano.

O estudo experimental das descargas plasmáticas, geradas com plasmas dos gases argônio e metano, está sendo importante no desenvolvimento do processo, uma vez que as descargas plasmáticas geradas no interior do reator de laboratório são formadas pelos mesmos gases e os eletrodos testados em ambos experimentos são constituídos pelos mesmos materiais.

A manipulação do metano e do hidrogênio, este gerado a partir da decomposição do metano em pressões reduzidas ($< 660 \text{ Torr} \approx 88 \text{ kPa}$), apresenta menor risco do que o uso desses gases no reator de pirólise a plasma, que apresenta pressões de operação levemente superiores à atmosférica. Deste modo, fez-se uma transição experimental segura, adquirindo-se experiência e confiança para a operação do reator laboratorial.

A luminosidade proveniente das descargas plasmáticas foi captada por um espectroscópio ótico de emissão. Cada espectro corresponde a uma determinada condição, descrita: pelos gases usados, a pressão no interior da câmara, corrente elétrica, tensão, eletrodos usados e o modo de injeção dos gases no interior da câmara. Os espectros captados fornecem informações importantes sobre fenômenos que ocorrem no plasma do reator de pirólise instalado no Laboratório de Hidrogênio. A análise dos espectros pode indicar melhorias nas condições operacionais do reator de pirólise a plasma e também no próprio projeto do reator.

O projeto do reator foi elaborado a partir de informações colhidas na bibliografia, da experiência da equipe em plasmas e em projetos de equipamentos e da experiência obtida nos experimentos no GFP/IFIR.

O projeto do reator deu ênfase à seleção de materiais, à maximização da vida útil dos eletrodos, à posição de entrada dos gases, à temperatura no interior da câmara de reação e ao sistema de resfriamento dos eletrodos.

Para a experimentação do reator a plasma na decomposição do gás metano foi necessário o projeto e a fabricação do reator e a montagem de uma bancada laboratorial. A bancada laboratorial tem por finalidade realizar a reação de decomposição do gás metano, condicionar o fluxo resultante através de um resfriamento rápido, realizar a filtração para retenção dos materiais carbonosos e proporcionar um tratamento adequado ao gás resultante, que permita a coleta de amostras para análise do gás via cromatografia.

A bancada desenvolvida e instalada é composta pelos seguintes equipamentos principais: reator de pirólise, sistema de resfriamento rápido via nitrogênio gasoso, filtro, dreno para coleta dos materiais carbonosos, gasômetro para o armazenamento gasoso (em fabricação) e sistema de válvulas para coleta de amostras do gás resultante do processo.

3.1- Experimentos a baixa pressão com espectroscopia de emissão

O Grupo de Física de Plasmas, do Instituto de Física de Rosário (GFP/IFIR), da Universidade Nacional de Rosário (Argentina), trabalhou em conjunto com a Coppe e o Cenpes no desenvolvimento do processo de pirólise a plasma do metano. O grupo, chefiado pelo professor Dr. Jorge Nestor Feugeas, possui grande experiência em

plasmas e equipamentos que foram utilizados nos experimentos iniciais do desenvolvimento do reator de pirólise a plasma.

A primeira etapa do desenvolvimento do reator de pirólise a plasma foi conduzida no Instituto de Física de Rosário. Este item tem por objetivo descrever a metodologia empregada nos experimentos realizados no Laboratório do Grupo de Física de Plasmas, no âmbito deste projeto.

Foram realizados no GFP experimentos sobre a decomposição do metano em descargas luminosas e, posteriormente, experimentos da decomposição do metano em regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão.

3.1.1 - Decomposição do metano em descargas luminosas

Os primeiros testes realizados no GFP foram conduzidos via plasma do tipo descargas luminosas, que é um regime plasmático totalmente distinto daquele usado no reator, porém permitiu uma primeira análise sobre a decomposição a plasma do metano com equipamentos já existentes.

O plasma foi obtido em uma câmara de nitretação a plasma (existente neste laboratório e que não pertence ao presente projeto), contendo mistura gasosa de metano e nitrogênio a baixa pressão (480 Pa). A temperatura no interior da câmara foi de aproximadamente 580°C. Foram obtidos espectros a partir do plasma dessa mistura em descarga do tipo luminosa. A Figura 14 é uma fotografia do plasma no interior da câmara usada nesse teste.

Mesmo a baixa pressão e a uma temperatura de 580 °C, bastante inferior a temperatura no interior do reator de pirólise, foi possível decompor o metano; fato evidenciado pelo aparecimento de partículas de carbono, que sujaram as paredes da câmara de testes.

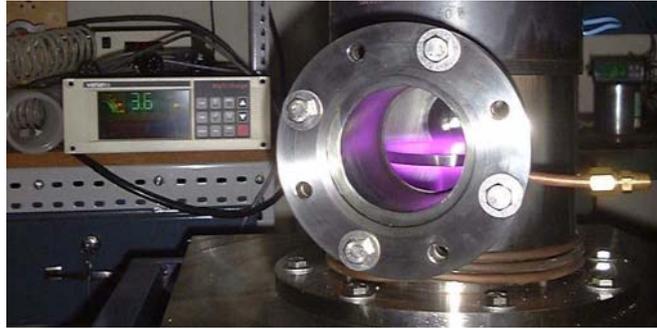


Figura 14 – Plasma em regime de descargas luminosas (nitrogênio e metano)

A Figura 15 ilustra um gráfico da quantidade de hidrogênio obtido, quantificado através da medição da intensidade de emissão na linha $H\alpha$, durante a decomposição do metano no plasma formado.

Pelo gráfico, percebe-se que a quantidade de hidrogênio decresce com o decréscimo da pressão devido a menor quantidade do gás metano presente na mistura.

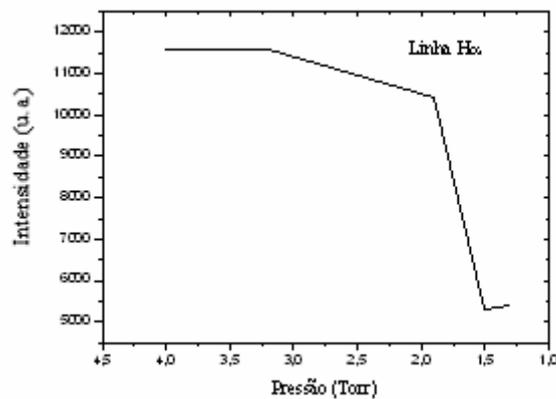


Figura 15 – Gráfico da variação da quantidade de hidrogênio em função da pressão.

A decomposição aparentemente fácil do metano serviu de incentivo ao desenvolvimento do projeto. Deste modo, foram concebidas e elaboradas novas câmaras para testes em plasmas em regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão.

3.1.2 - Experimentos em regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão

Posteriormente ao teste citado no item anterior, foi elaborada, para o prosseguimento experimental, uma câmara para a realização de testes com descargas de arco a baixa pressão.

A Figura 16 é uma fotografia da primeira câmara elaborada para o projeto e que foi usada nos testes iniciais com descargas a arco elétrico usando os gases argônio, metano e nitrogênio. A Figura 17 é uma representação esquemática da câmara.

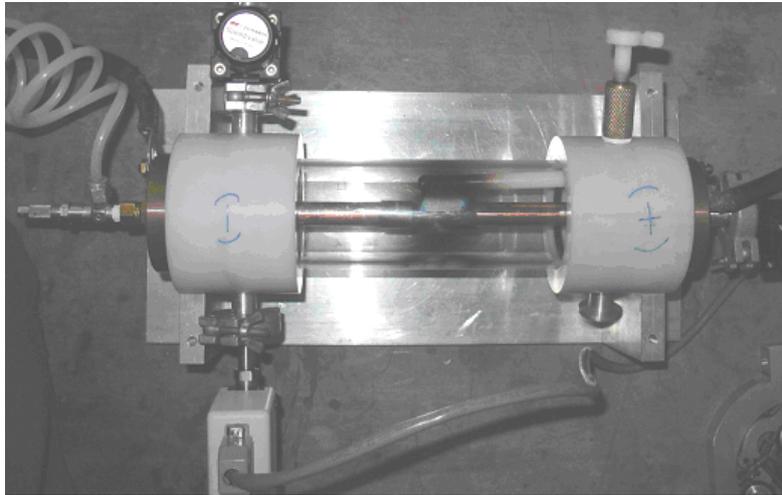
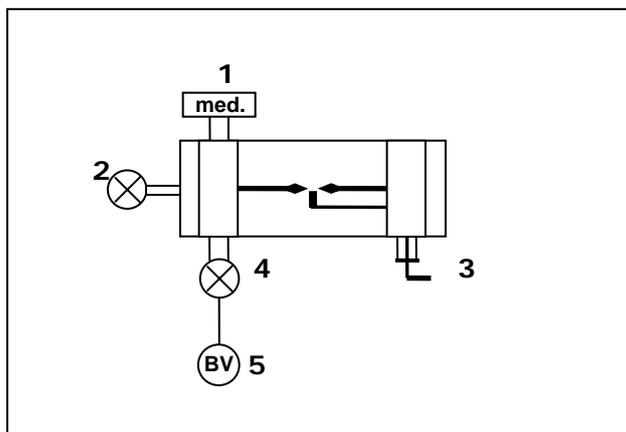


Figura 16- Fotografia da câmara experimental



- 1 – Medidor de vácuo
- 2 – Válvula agulha (metano)
- 3 – dispositivo para abertura do arco
- 4 – Válvula para retirada de gases da câmara
- 5 – Bomba mecânica de vácuo

Figura 17 – Desenho esquemático da câmara experimental

3.1.2.1 - Bancada de testes

A bancada de testes foi formada pela câmara de reação, por um medidor de vácuo, uma bomba de vácuo, cilindros de gases, fonte elétrica de corrente contínua, espectroscópio ótico, computador pessoal, além de auxiliares, Figura 18.



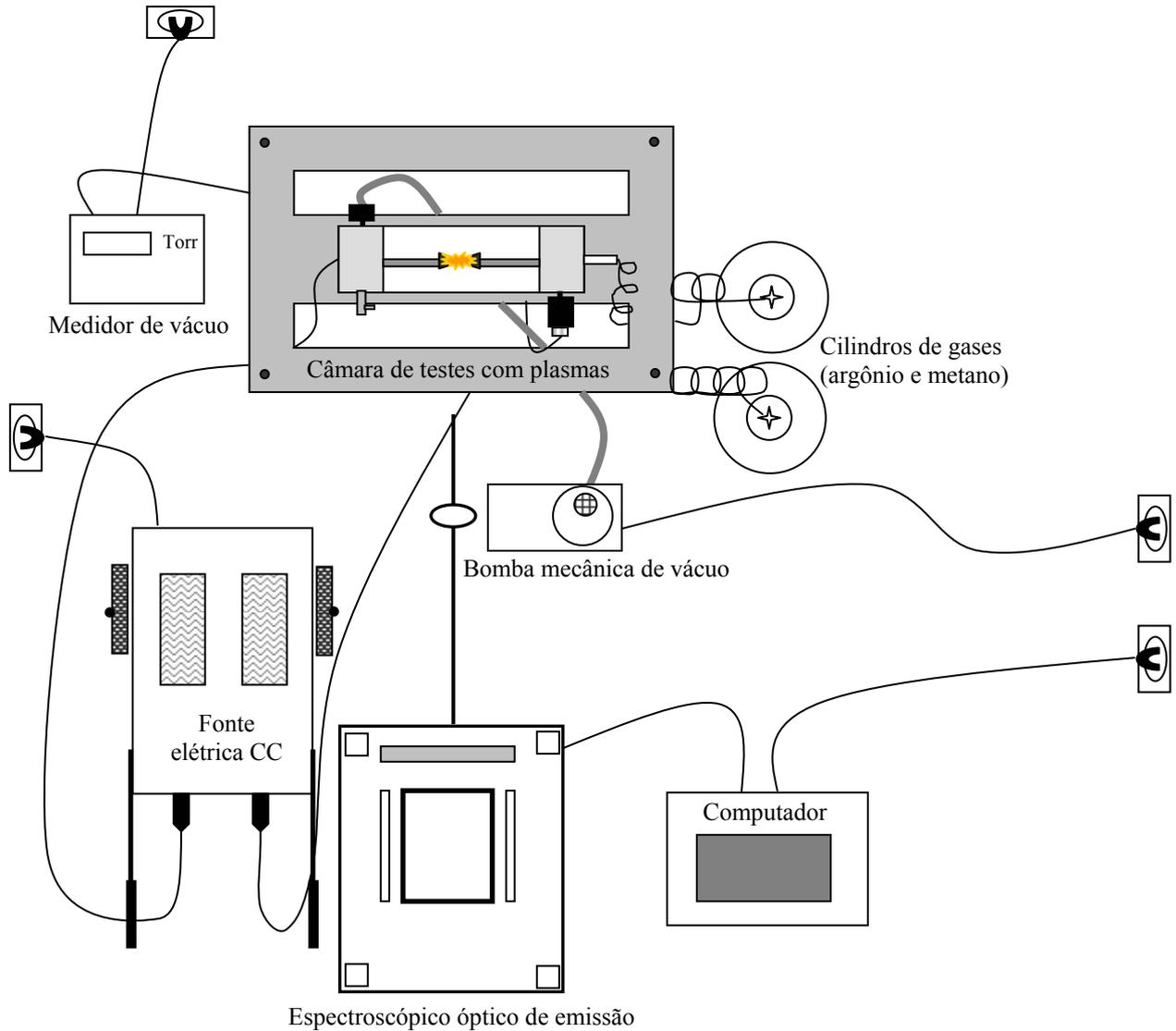
Figura 18 – Vista parcial da bancada de testes - câmara, medidor de vácuo, bomba de vácuo, cilindro de gás e acessórios.

Antes do início dos testes com plasmas, a fonte elétrica (Figura 19) foi testada, comprovando-se o seu funcionamento adequado.



Figura 19 – Fonte elétrica CC

A Figura 20 ilustra a bancada preparada para a obtenção de espectros provenientes das descargas a plasma em regime de descarga de arco elétrico.



BANCADA DE TESTES:

1. Câmara de reação e suporte da câmara
2. Fonte elétrica (CC)
3. Espectroscópio óptico
4. Bomba mecânica de vácuo
5. Medidor de vácuo
6. Computador pessoal
7. Cilindros de gases (CH_4 , Ar)
8. Auxiliares não representados na Figura:
Resistências de carga
Caixa de proteção

Figura 20 – Desenho ilustrativo da bancada preparada para observações espectroscópicas

3.1.2.2 - Adoção de nova câmara experimental

Durante a realização dos testes, chegou-se a conclusão de que seria necessário realizar testes em uma câmara ligeiramente diferente da usada até então.

Foi elaborada uma nova câmara para a geração de plasma. O projeto da nova câmara foi concebido para permitir uma maior temperatura no interior da mesma e uma injeção diferenciada dos gases no interior da câmara. A nova câmara está representada na Figura 21 e o seu desenho em corte, Figura 22, permite visualizar a geometria dos canais para injeção e de saída dos gases.

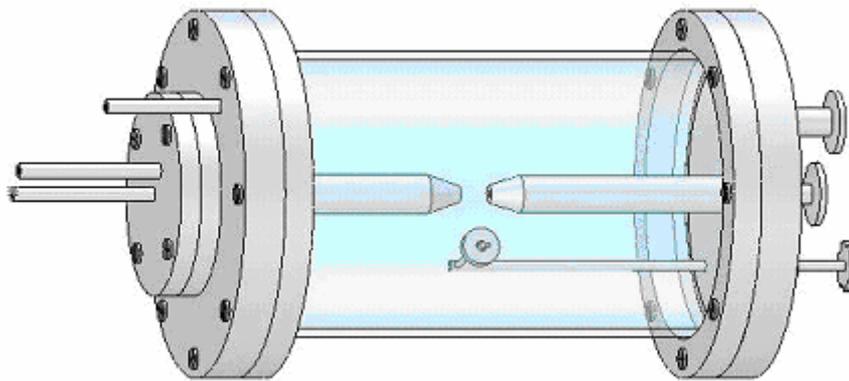


Figura 21 – Desenho da câmara de testes

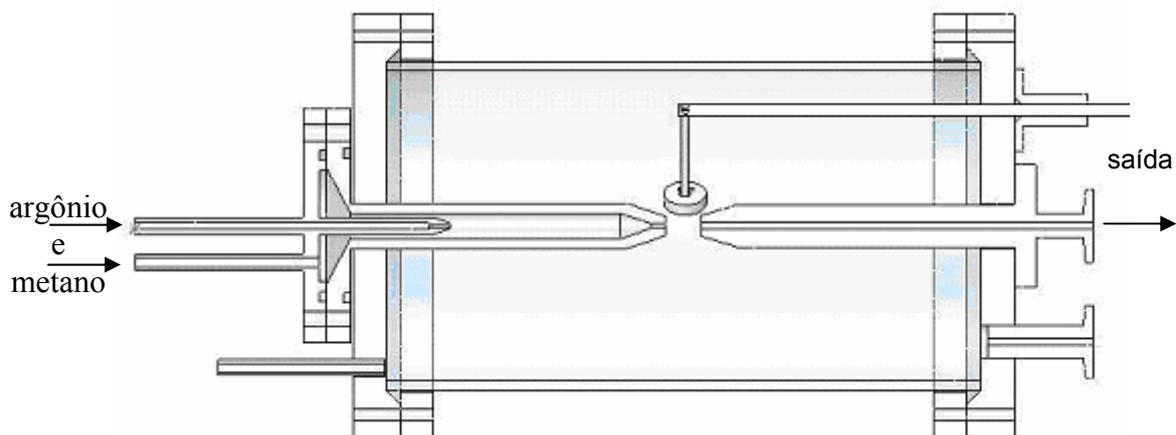


Figura 22 – Desenho em corte da câmara de testes

O esquema de experimentação é o mesmo da Figura 20, somente houve a substituição da câmara de testes.

Esta câmara apresentou uma distância entre eletrodos de 5 mm, anodo em cobre e catodo em aço inoxidável.

3.1.2.3 - Procedimento dos testes em descargas de arco elétrico a baixa pressão

Os testes em regime de descargas de arco elétrico em pressões reduzidas foram conduzidos basicamente da seguinte forma:

- i. Retirada do ar da câmara, através do uso da bomba de vácuo (pressões < 133 Pa);
- ii. Introdução do gás argônio;
- iii. Estabilização da pressão no interior da câmara, pressões entre 133 Pa e 2000 Pa;
- iv. Liga-se a fonte elétrica; foram usadas resistências de carga para a estabilização da descarga;
- v. Abertura do arco, gerando plasma a partir de gás não combustível (argônio);
- vi. Obtenção de espectro (calibração);
- vii. Desligamento da descarga;
- viii. Introdução de metano, através da válvula agulha (pressão interna entre 2100 Pa e 88 kPa);
- ix. Liga-se a fonte elétrica, obtendo-se plasma;
- x. Obtenção de espectros do plasma .

Procedimento para interrompimento do arco elétrico obtido nos testes:

- i. Desliga-se a fonte;
- ii. Fecha-se as válvulas, interrompendo a entrada do gás usado;
- iii. Desliga-se a bomba de vácuo.

3.1.2.3.1 - Parâmetros de teste

O objetivo desses testes foi, através da realização das observações espectroscópicas das descargas elétricas geradas, fornecer subsídios ao estudo da decomposição plasmática das moléculas de metano.

As observações espectroscópicas dos testes em regime de descargas de arco elétrico em pressões reduzidas, contendo o gás argônio ou mistura argônio-metano, foram registradas juntamente com os parâmetros de testes considerados mais relevantes.

Os seguintes equipamentos foram utilizados para medição de parâmetros de teste: amperímetro, voltímetro e medidor de vácuo. A regulação das válvulas, tipo

agulha, permitiram ajustar o percentual relativo entre os gases argônio e metano. Os demais parâmetros foram provenientes das condições empregadas no equipamento de espectroscopia.

Os testes foram conduzidos em diferentes etapas, usando-se diferentes materiais para os eletrodos. A partir de um determinado momento, fez-se uso do cobre como anodo e do aço inoxidável como catodo, assim que foram identificados como os que melhor reproduziam as condições do reator de pirólise a plasma.

As observações foram realizadas com dois tipos diferentes de redes de difração, usadas de acordo com o propósito da respectiva observação.

Os principais parâmetros dos testes realizados com descargas de arco elétrico a baixa pressão foram:

- Gases usados – argônio e metano, incluindo a porcentagem relativa dos mesmos;
- Pressão no interior da câmara – de 50 Torr (6,7 kPa) a 660 Torr (88 kPa);
- Corrente elétrica – cerca de 20 A;
- Tensão elétrica – de 45 a 60 V;
- Materiais dos eletrodos – cobre (anodo) e aço inoxidável (catodo)
- Espectrômetro: Redes de difração de 1200 linhas por mm (Rede 1) e de 300 linhas por milímetro (Rede 3).

Uma fotografia parcial da bancada, Figura 23, indica o posicionamento do espectroscópio ótico de emissão para o recebimento da luminosidade proveniente do plasma. A Figura 24 é uma fotografia do plasma gerado.

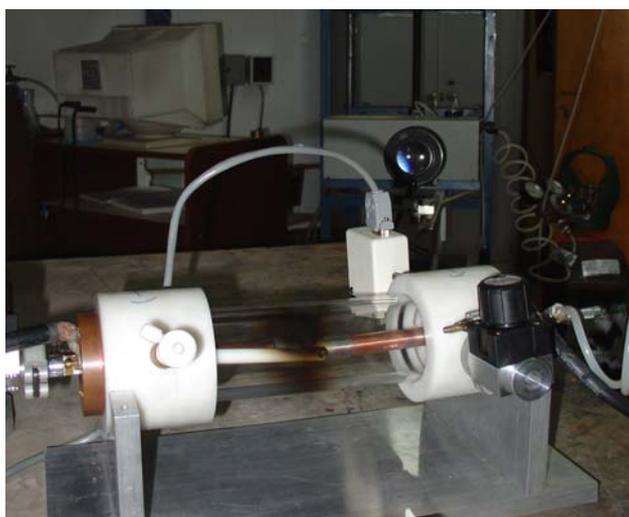


Figura 23 – Câmara em primeiro plano e espectroscópio ao fundo.

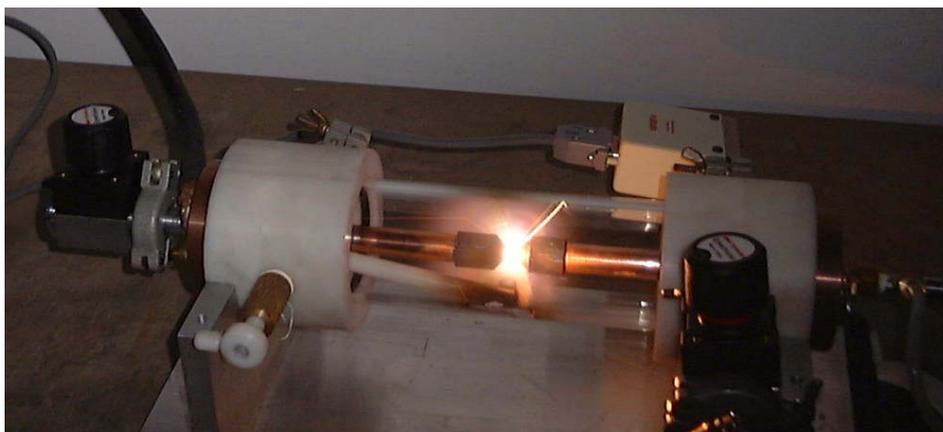


Figura 24 – Fotografia do plasma gerado

Buscou-se, nas observações espectroscópicas, investigar regiões do espectro onde seria possível obter informações sobre a decomposição do metano, como as bandas de C_2 principalmente. Seria desejável poder visualizar regiões de comprimentos de onda inferiores a 300nm, na busca por espécies moléculares de CH; que rerepresentariam uma decomposição parcial do metano, porém o vidro da câmara impede a visualização dessa faixa (vide item 2.9).

3.2 - Modelamento fluido-dinâmico para projeto do reator de pirólise

Foram realizadas simulações computacionais que auxiliaram na escolha da geometria interna do reator e portanto na elaboração do projeto do reator de pirólise a plasma do metano. Para o modelamento fluido-dinâmico computacional foi usado o programa comercial CFX versão 5.5.

Diferentes condições para a introdução dos fluxos dos gases no interior do reator foram consideradas no modelamento; que teve por objetivo investigar dentre as consideradas diferentes possibilidades aquela que seria a mais adequada ao projeto do reator.

O modelamento foi realizado considerando a geometria interna do reator e o modo de injeção dos gases. Os gases no caso são: o hidrogênio, como gás do plasma e o gás metano, gás reagente. Não foi simulada a existência do arco-plasmático e portanto, a influência que o plasma exerce sobre os fluxos gasosos.

O gás do plasma (H_2) deve ser introduzido pela parte superior do reator, Figura 25. Enquanto que o fluxo de metano pode ser introduzido no reator em diferentes regiões. Foram consideradas 4 opções diferentes para a entrada do fluxo de metano.

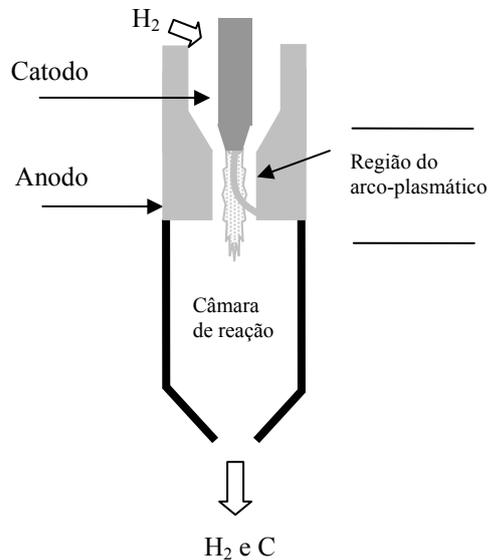


Figura 25: Representação esquemática do reator e do plasma.

As opções geométricas consideradas foram implementadas no pré-processador do programa CFX. Após a elaboração da geometria foram introduzidas as condições de contorno: vazão do gás do plasma, vazão do gás metano e temperatura de entrada dos mesmos. O processamento das informações por esse programa forneceu dados que foram manipulados no CFX-Post (pós-processador do CFX); nesse momento foram traçadas as linhas de corrente referentes aos fluxos para cada uma das opções, Figura 26.

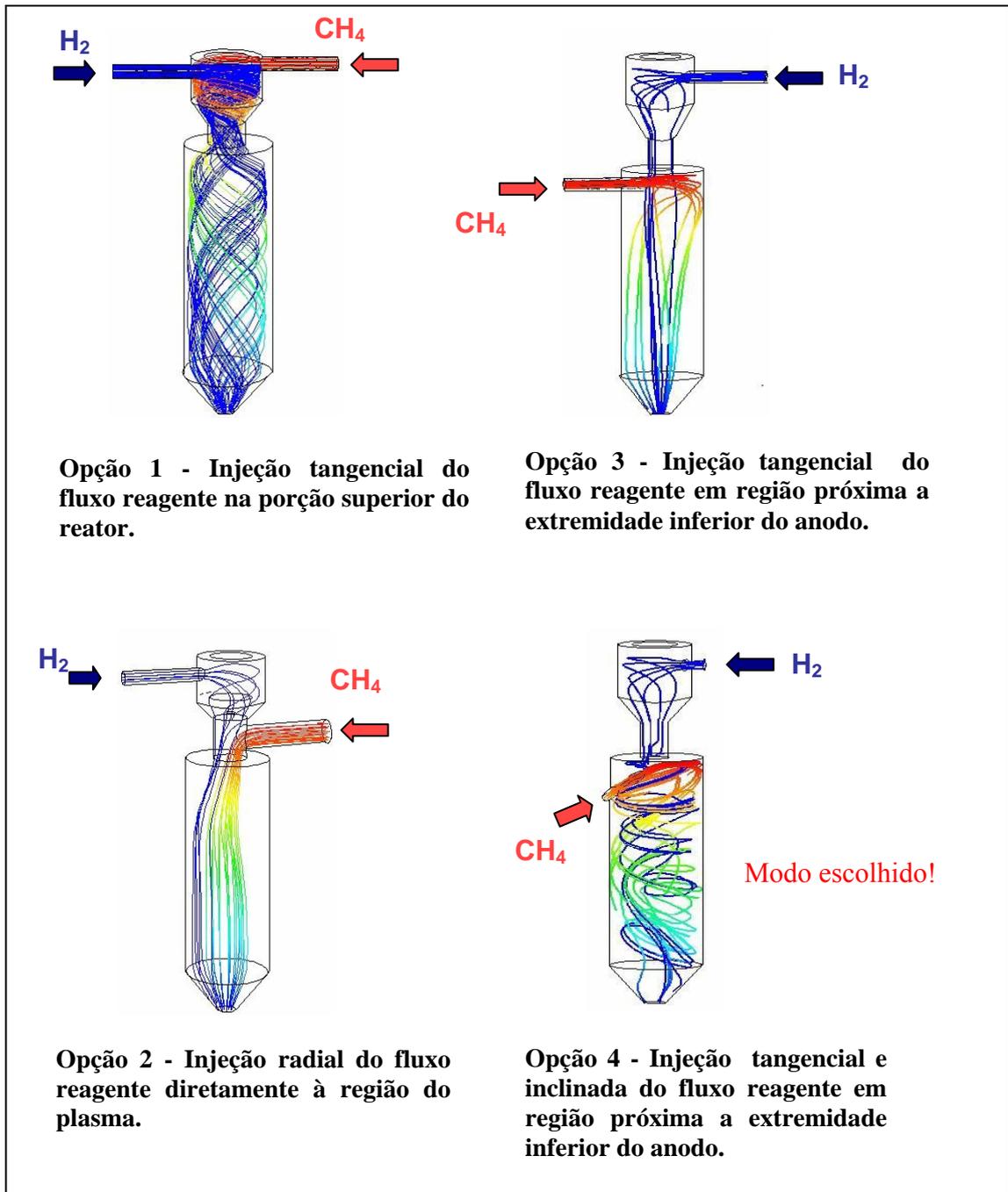


Figura 26 – Opções consideradas no modelamento computacional

Deste modo, foram observadas as trajetórias do fluxo de metano e do fluxo de hidrogênio para cada geometria considerada. Pelas trajetórias, descritas pelas linhas de corrente, foram analisadas qualitativamente as seguintes características:

- i. o inter-relacionamento entre o fluxo reagente e o fluxo de hidrogênio;
- ii. a permanência do CH_4 no reator ou em determinada região do mesmo;
- iii. a homogeneidade na distribuição das linhas de corrente dentro do reator.

Uma característica considerada importante para o projeto do reator foi a procura por uma distribuição uniforme das linhas de corrente para os fluxos e também a busca por uma boa interação entre o gás do plasma e o fluxo reagente, características fundamentais para a produção de hidrogênio.

Quanto à inter-relação entre os dois fluxos distintos, procura-se a configuração que proporcione a mistura entre os fluxos do gás do plasma e o reagente favorável para a troca de calor. Um maior turbilhonamento dos fluxos proporciona um maior tempo de residência, característica importante na taxa de metano convertido.

Espera-se que o conhecimento da trajetória das partículas de carbono (provenientes da decomposição do metano) no interior do reator contribua para o entendimento dos mecanismos de formação dos materiais carbonosos obtidos pelo processo.

Deste modo, uma vez analisados os materiais carbonosos produzidos pelo processo, será possível investigar a relação entre o tratamento térmico recebido pelo carbono e suas propriedades finais.

A fim de facilitar a compreensão da relação existente entre esse tratamento e as propriedades do carbono, foi procurada a geometria que proporcionasse uma distribuição mais uniforme para as linhas de corrente do CH_4 . A compreensão dessa relação deve viabilizar modificações no projeto com o objetivo de maximizar a obtenção de carbono de maior valor agregado, sem prejuízo da produção de hidrogênio.

Foram traçadas linhas de corrente para diferentes geometrias possíveis para o reator. O que varia de uma geometria a outra é o modo de como o fluxo de CH_4 é injetado no interior do reator e o local do reator onde isso é feito.

Na Opção 1, o fluxo de metano é considerado como injetado à mesma altura da entrada do gás hidrogênio, ambos introduzidos tangencialmente e acima da região do arco-plasmático.

A Opção 2 representa a injeção do reagente à altura do arco plasmático próximo a extremidade do catodo.

Na Opção 3 estão representadas as linhas de corrente para uma injeção tangencial do fluxo de CH_4 em região logo abaixo do arco-plasmático.

Na Opção 4 o fluxo reagente foi considerado como injetado à mesma altura da opção 3, porém a injeção se deu de maneira inclinada.

Pela observação das linhas de corrente, em cada uma das configurações consideradas, é possível concluir que a geometria mostrada na Opção 1 proporciona uma boa mistura entre o fluxo de hidrogênio e a substância a ser processada (CH_4). As linhas de corrente demonstram trajetórias simples e bem distribuídas, importante para a compreensão dos mecanismos de formação dos materiais carbonosos. Porém, neste caso o metano também seria usado como gás do plasma. Bromberg [5] considera a hipótese da utilização do metano como gás do plasma em seu reator de pirólise, porém experimentos conduzidos por Gloker [34] comprovam o desperdício energético desta aplicação. Como o metano não precisa ser ionizado apenas decomposto, desconsidera-se esta geometria, já que poderia comprometer a eficiência térmica do processo.

A geometria do reator representada na Opção 2 foi idealizada com o intuito de minimizar a ionização do metano, por isso o mesmo foi injetado em região mais abaixo do que na primeira geometria. Percebe-se que o fluxo reagente (CH_4) provocou um desvio no fluxo de hidrogênio, o que ocasionaria uma mistura não satisfatória entre o reagente e o hidrogênio. Além disso, as linhas de corrente definem trajetórias mal distribuídas, o que proporcionaria um condicionamento térmico diferenciado e indesejável.

Pela injeção indicada na Opção 3, o metano não seria ionizado e passaria rapidamente pela região de alta temperatura. A figura apresenta uma distribuição das linhas de corrente pouco uniforme. A injeção tangencial do CH_4 faz com que o seu fluxo circunde o fluxo do hidrogênio (mais quente), proporcionando uma boa troca de calor entre os fluxos. Esta Opção representa a injeção do metano em região que deverá ser propícia à sua decomposição. No entanto, é desejável que o CH_4 fique mais tempo na zona de reação para que sofra uma maior conversão em H_2 e C.

Foi com este intuito que a geometria representada pela Opção 4 foi concebida. Esta indica a injeção do fluxo reagente à mesma altura da representada na Opção 3, porém de modo inclinada para cima. A quarta opção considerada é capaz de proporcionar uma maior recirculação do CH_4 na zona de reação. Além disso, a Opção 3

apresenta uma distribuição uniforme das linhas de corrente (importante, como mencionado anteriormente, para a análise dos mecanismos de formação dos materiais carbonosos obtidos) e mistura completa entre os fluxos do hidrogênio e do reagente.

Portanto, dentre as geometrias consideradas para o projeto do reator a representada pela Opção 4 é a mais adequada. Pelos seguintes motivos:

- i. proporciona um maior tempo de permanência do CH_4 na zona de reação e também um maior tempo de residência no interior do reator, além de minimizar a ionização de moléculas de CH_4 . Característica importante para uma alta eficiência na conversão do CH_4 em C e H_2 .
- ii. apresenta uma mistura favorável entre o fluxo de CH_4 e o fluxo de hidrogênio, importante para a troca de calor entre os fluxos.
- iii. a boa distribuição das linhas de corrente aliada à boa mistura entre os fluxos é importante para proporcionar um tratamento homogêneo às partículas de carbono, confirmando a adequação dessa geometria para os fins propostos.

A Opção 4 foi escolhida para ser a geometria interna do reator; concluiu-se pelo modelamento que a fabricação do reator segundo esta geometria permitirá a boa decomposição do CH_4 e possibilitará a investigação sobre os mecanismos de formação dos materiais carbonosos, sem prejuízo da produção de hidrogênio.

3.3 - Testes a pressões atmosféricas

O processo laboratorial da pirólise a plasma do metano foi montado no Laboratório de Hidrogênio (PEMM/COPPE), localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os principais equipamentos que compõem a bancada de processo são os seguintes: fonte elétrica CC, reator, sistema de resfriamento, filtro, sistema de armazenamento dos gases gerados, fluxímetros para os fluxos dos seguintes gases: argônio, metano e hidrogênio, válvula para o fluxo de nitrogênio e computador pessoal.

A bancada foi projetada de modo a permitir testes isolados da tocha plasma e testes do reator acoplado aos equipamentos que compõem o processo de laboratório.

A parte superior do reator, também conhecida como tocha a plasma, foi testada com descargas de arco elétrico, usando como gás do plasma o argônio. O arco elétrico obtido em um arco não-transferido proporciona a tocha a plasma, a Figura 27 ilustra a configuração típica de um arco não-transferido.



Figura 27 – Ilustração da configuração de um arco não-transferido.

O teste da tocha é realizado sem a câmara de reação, ou seja, aberto à atmosfera e serve principalmente para visualização e ajustes da descarga a plasma. Após o teste da descarga a plasma, a tocha pode ser ajustada ao corpo do reator, ou seja a câmara de reação, para experimentos de decomposição do metano via plasma.

Na pirólise a plasma laboratorial se pode usar como gás do plasma o argônio ou mistura de argônio e hidrogênio, ou mesmo, o hidrogênio puro. Uma das evoluções do processo em desenvolvimento é dada pelo aumento do percentual de hidrogênio no gás do plasma, até alcançar o uso de hidrogênio puro; característica compatível com o que seria uma planta piloto da tecnologia.

3.3.1 - Testes da descarga a plasma

Inicialmente, testou-se a parte relativa à descarga a plasma, ou seja, apenas a tocha a plasma, usando argônio como gás do plasma. Esta etapa serviu para comprovar a operação eficiente da tocha a plasma de modo seguro e desenvolver um método para abertura do arco elétrico.

A tocha a plasma corresponde apenas à parte superior do reator a plasma, representada na Figura 28. Os testes da tocha são realizados com gás argônio, gás que foi usado nos experimentos no GFP como gás do plasma. Nos testes da tocha, não se pode usar o hidrogênio como gás do plasma uma vez que o plasma é gerado na presença do oxigênio do ar.

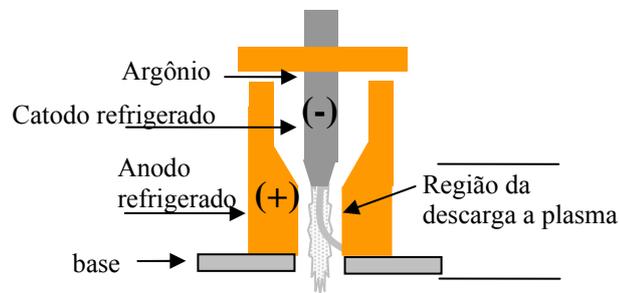


Figura 28 – Desenho esquemático da tocha a plasma

A parte superior do reator, Figura 29, é responsável pela descarga a plasma. Esta parte é formada pelos eletrodos, sistema de resfriamento a água do catodo e do anodo e conexões para injeção de gases.



Figura 29 – fotografia da parte superior do reator

A abertura do arco elétrico para geração da tocha a plasma é feita da seguinte forma:

- i. Abre-se a torneira d'água, suprindo água para o sistema de refrigeração dos eletrodos;
- ii. Abre-se a válvula para injeção do gás do plasma - argônio;
- iii. Liga-se a fonte elétrica;
- iv. Inicia-se a descarga elétrica, via curto-circuito.

Procedimento para a interrupção da descarga a plasma:

- i. Desliga-se a fonte;
- ii. Fecha-se a válvula de gás;
- iii. Fecha-se a torneira d'água.

Para o uso da fonte de alta corrente CC como única fonte de energia da tocha o arco pode ser iniciado via curto-circuito entre os eletrodos. Na Figura 30 o arco foi aberto pela introdução de um arame de aço entre os eletrodos.



Figura 30 – Fotografia da parte superior do reator, detalhe: arame de aço para abertura do arco elétrico via curto-circuito entre os eletrodos.

3.3.2 - Testes do reator de pirólise desenvolvido

O reator foi projetado de modo a permitir diferentes condições de testes para comparação de resultados e proposição de melhorias no processo.

Uma das condições que pode ser alterada é a possibilidade de introduzir o gás metano em diferentes regiões do reator. As ilustrações da Figura 31 demonstram de que modo se pode variar a introdução do metano no interior do reator desenvolvido.

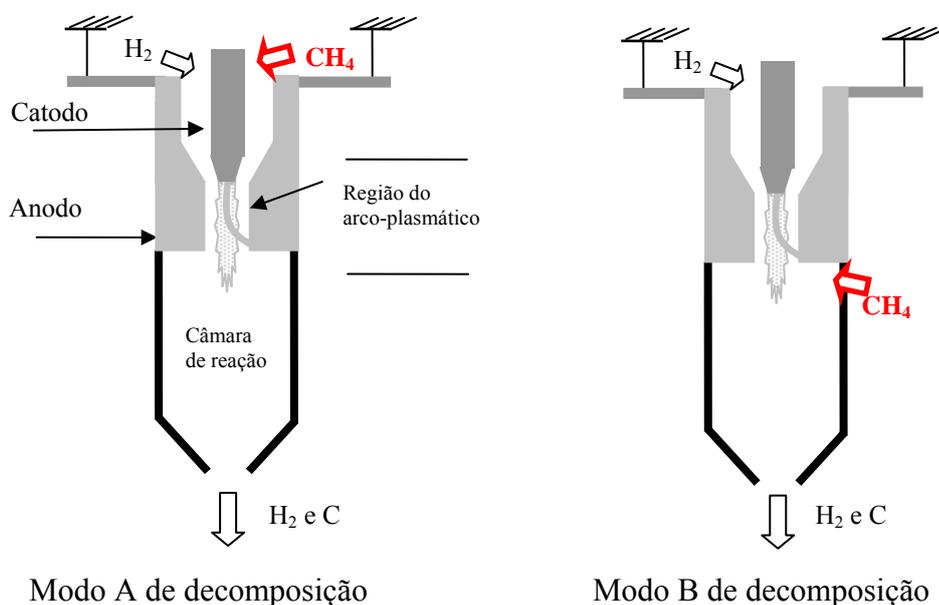


Figura 31 - Dois modos distintos de injeção do metano no reator

No Modo de decomposição B o metano é injetado pelo anodo em região próxima à descarga do plasma, o fluxo de metano entra tangencialmente no interior do reator e circunda o plasma térmico. Este modo minimiza a ionização do metano, evitando desperdícios de energia na produção de hidrogênio.

Os gases argônio e hidrogênio podem ser usados como gás do plasma. Os primeiros testes de decomposição do metano, no reator instalado no Laboratório de Hidrogênio, foram realizados usando o argônio como gás do plasma. O projeto foi concebido de modo a permitir um aumento gradativo da proporção de hidrogênio no gás do plasma, até o uso do hidrogênio como único gás do plasma.

Em operação a câmara de reação deve estar em elevada temperatura ($T > 700^\circ\text{C}$). A parede interna do reator é cilíndrica e feita em grafita (câmara de reação). O metano é

introduzido em direção ao catodo por um orifício existente no anodo. O projeto do reator busca maximizar o tempo de permanência do metano na câmara de reação (vide item 3.2.) e deste modo obter uma elevada conversão do metano.

Para uma alta conversão do metano em carbono e hidrogênio, o gás metano deve aproveitar ao máximo o calor proveniente do plasma. Por este motivo é muito importante o modo como o fluxo do metano e o fluxo do plasma interagem, assim como a razão entre as vazões mássicas do metano e do gás do plasma

A câmara de reação é longa e isolada termicamente, o interior em grafita ajuda a manter a temperatura elevada. Após a reação, o fluxo é resfriado subitamente, usando-se nitrogênio gasoso (processo laboratorial). O fluxo de nitrogênio proporciona um resfriamento rápido e ajuda a impulsionar os produtos da reação através do filtro. O nitrogênio também ajuda na diluição dos gases explosivos e na purga do sistema. Após a filtração, o gás fica isento de material carbonoso e é armazenado em um câmara com teto deslizante (em fabricação).

Moléculas de metano podem ionizar durante o processamento do gás no reator, quando da passagem dessas moléculas pelo arco-plasmático. A existência de processos de colisão pode auxiliar cataliticamente a reação de decomposição do metano. Diversos tipos de colisão acontecem em um estado plasmático dessa natureza; a dissociação do metano e de outras moléculas (CH_3 , CH_2 e CH), pode ocorrer em consequência dos impactos entre moléculas, átomos, íons, elétrons e prótons.

A fonte de alta corrente usada nos experimentos da pirólise a plasma fornece alta energia ao plasma, porém o arco deve ser iniciado ou via curto-circuito ou através de uma fonte externa auxiliar de alta voltagem, capaz de ionizar o gás existente na região da descarga elétrica através de uma centelha ionizante do espaço entre os eletrodos.

3.3.2.1- Fonte auxiliar para abertura do arco no reator de pirólise

Uma fonte elétrica para abertura do plasma foi desenvolvida pelo engenheiro Eduardo Pavinatto, da Petrobras/CENPES e reúne as características necessárias a abertura do arco e a geração de plasma de baixa energia no reator.

Essa fonte, Figura 32, permite a abertura e o mantimento do arco do plasma, entretanto não é uma fonte de alta corrente. Esta fonte pode ser usada na geração de plasma de baixa energia (10,6 A e 28 V) e também pode ser usada em conjunto com a

fonte de alta corrente, de modo a permitir a abertura do arco do plasma e o seu mantimento a altas correntes.

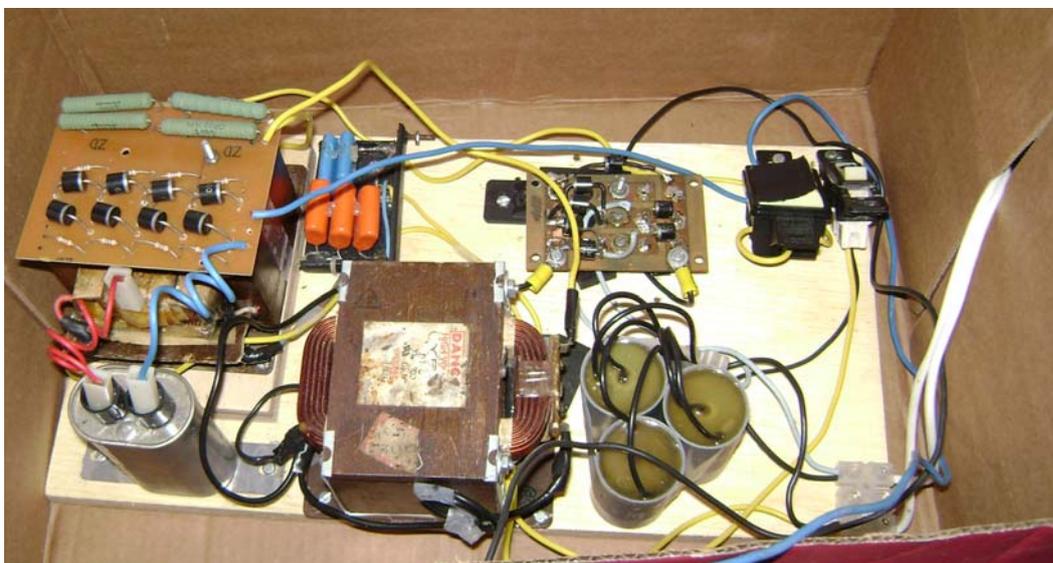


Figura 32 – Fonte auxiliar

3.3.2.2 - Purga do sistema da bancada

Antes da realização dos testes com metano (e hidrogênio) é necessário fazer uma purga do sistema que compõe o processo de laboratório. O nitrogênio e o argônio são usados como gases de purga.

3.3.2.3 - Coleta de amostras

Durante os testes de decomposição a plasma do metano se faz a coleta de amostras gasosas para cromatografia e após, o material carbonoso é recolhido. As amostras gasosas são coletadas mediante o manuseio de um sistema de válvulas de bloqueio e uma seringa acoplada à bancada em região posterior a filtração, Figura 33. Após a coleta a seringa é conduzida ao cromatógrafo, VARIAN CP – 3800, Figura 34.

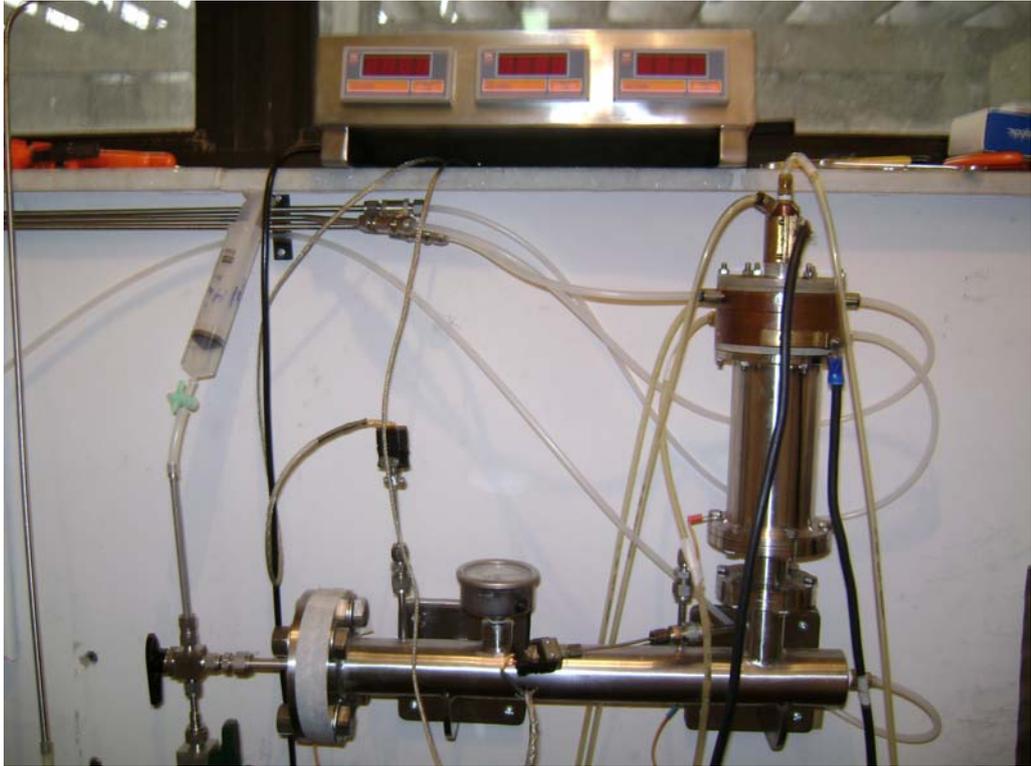


Figura 33 – Coleta de amostra gasosa



Figura 34 – Análise da amostra gasosa

3.3.2.4 – Filtração

Cada filtro é constituído por uma tela de aço sinterizado em formato plano ou em formato cilíndrico, com poros na ordem de 0,2 μm ou 0,5 μm .

Para testes com baixas vazões se faz uso de uma tela filtrante plana (0,2 μm ou 0,5 μm), instalada entre flanges e após a seção de resfriamento.

Para maiores vazões se faz uso de um vaso filtrante, onde estão alojados de 1 a 6 elementos filtrantes em formato cilíndrico (3x 0,2 μm e 3 x 0,5 μm). Abaixo do vaso filtrante existe um dreno e um recipiente para armazenamento do carbono produzido.

4 - Resultados

As observações espectroscópicas forneceram informações sobre fenômenos que ocorrem no plasma típico do reator de pirólise a plasma desenvolvido no âmbito do presente projeto de Tese.

Este capítulo cita os resultados obtidos pelas experimentações conduzidas no GFP/IFIR e os testes realizados no reator a plasma instalado no Laboratório de Hidrogênio.

4.1 - Resultados obtidos dos experimentos no regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão

No GFP/IFIR foram realizadas observações espectroscópicas a partir do plasma de argônio formado, no regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão, Figura 35. Cabe lembrar, que o argônio é usado como gás do plasma na decomposição do metano no reator de pirólise instalado no Laboratório de Hidrogênio. A observação espectral do plasma de argônio tem por objetivo registrar as espécies existentes neste plasma, antes das observações do plasma da mistura argônio-metano. Serve então, o primeiro espectro para calibração das observações subseqüentes.

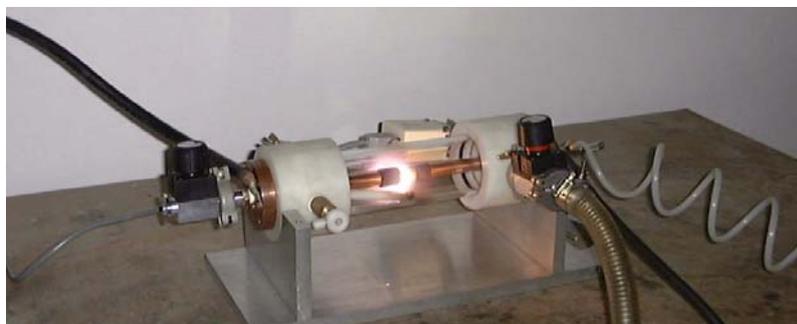


Figura 35 – Descarga de arco elétrico a baixa pressão.

4.1.1 - Observações realizadas durante a execução dos testes experimentais em baixas pressões

Dos testes realizados no Laboratório do GFP foram realizadas as seguintes observações preliminares:

- Dependendo dos eletrodos usados não se obtém a abertura do arco elétrico. O funcionamento só é possível com os eletrodos em grafita ou em cobre. O uso do aço só é possível como catodo.
- A tensão do arco oscila muito quando o metano é injetado pelo centro do eletrodo; a tensão se estabiliza quando o argônio é injetado pelo centro do eletrodo e o metano pela periferia (Vide Figura 22).
- A porcentagem máxima de metano no gás plasmógeno (argônio e metano), na qual foi possível o mantimento do arco elétrico iniciado, foi de 25%.

Foi concluído que, a grande variação da voltagem na descarga de arco elétrico (observada no voltímetro), ocorre devido a alta energia necessária a ionização das moléculas de metano. E que, a dificuldade do mantimento do arco elétrico aumenta com o percentual de metano no gás plasmógeno devido a alta estabilidade dessas moléculas. Pelos motivos apresentados, o argônio foi escolhido como o gás do plasma nos experimentos iniciais do reator de pirólise a plasma do metano em escala laboratorial.

4.1.2 – Resultados das observações espectroscópicas

Nos experimentos conduzidos no GFP-IFIR foram utilizadas as redes de difração 3 e 1.

A descarga foi obtida conforme descrito no item 3.1.2; os plasmas gerados serviram de fonte de radiação para o dispositivo óptico de medida espectroscópica, descrito no item 2.11.1.

Inicialmente se usou a rede de difração 3, com faixa espectral de cerca de 605 nm. Com esta rede foi realizada uma calibração usando descargas de argônio, Figura 36.

Após a observação do espectro de argônio gerado nas condições descritas foram realizadas observações da descarga a plasma contendo mistura argônio e metano.

Na Figura 37 se apresenta um espectro correspondente a mistura de Ar e CH₄, obtido nas mesmas condições que as utilizadas (Rede 3) para o argônio. Nela se pode observar, sobrepostas às linhas já observadas para o argônio, as bandas e linhas derivadas da inclusão do metano.

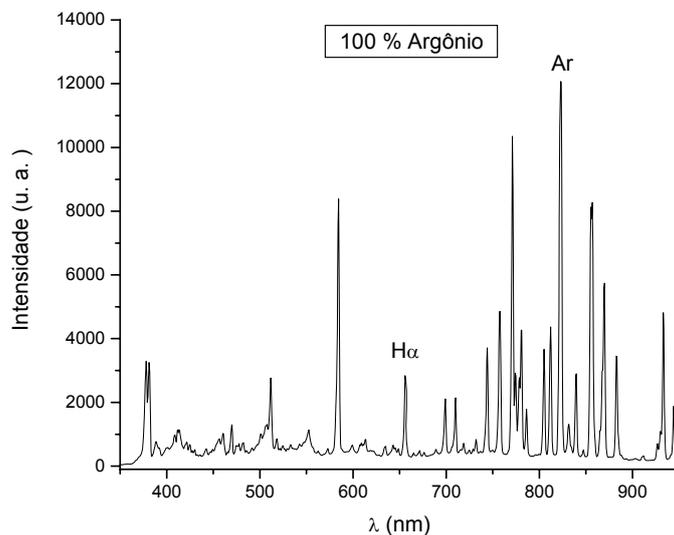


Figura 36 – Espectro da descarga de argônio

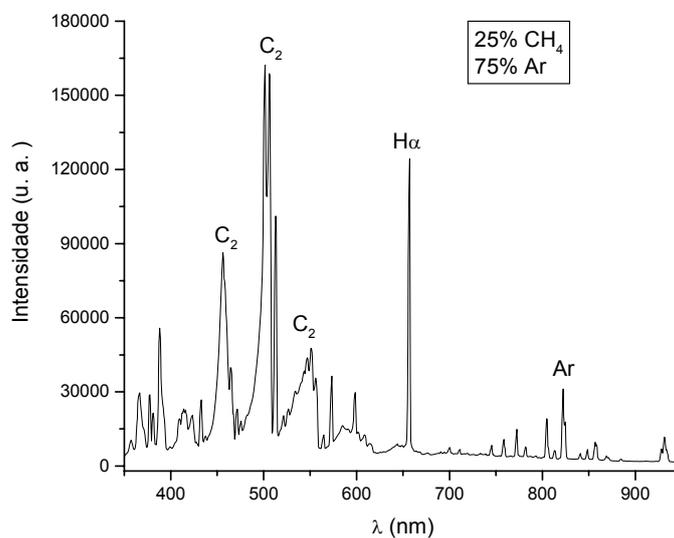


Figura 37 – Espectro da descarga da mistura argônio e metano

Na Figura 37 estão identificadas as bandas de C₂, com cabeças de banda em 563,4nm, 513,86 nm e 477 nm. Estas bandas não aparecem na Figura 36.

Podemos perceber que a linha $H\alpha$, na Figura 37, cresceu em intensidade em relação a Figura 36, isto ocorre devido o hidrogênio proveniente da molécula de CH_4 .

A linha $H\alpha$ aparece mesmo na descarga com argônio, o que significa que o argônio está contaminado com hidrogênio, o que é normal e comprovado pelos espectroscopistas.

No espectro da observação realizada foram identificadas espécies presentes no plasma, observando-se a presença de bandas de C_2 e um grande aumento na intensidade da linha $H\alpha$ de hidrogênio. Para proceder a seu estudo, se tomaram espectros com a rede de difração de mais alta resolução (Rede 1) nas regiões de interesse (ou seja, na região da linha $H\alpha$ e das bandas de C_2).

Na Figura 38 se pode observar as cabeças de bandas correspondentes ao C_2 . Em particular a região ao redor dos 510nm. Nesta se pode observar a estrutura fina do espectro correspondente aos estados rotacionais e aos estados vibracionais da molécula (biatômica) de C_2 .

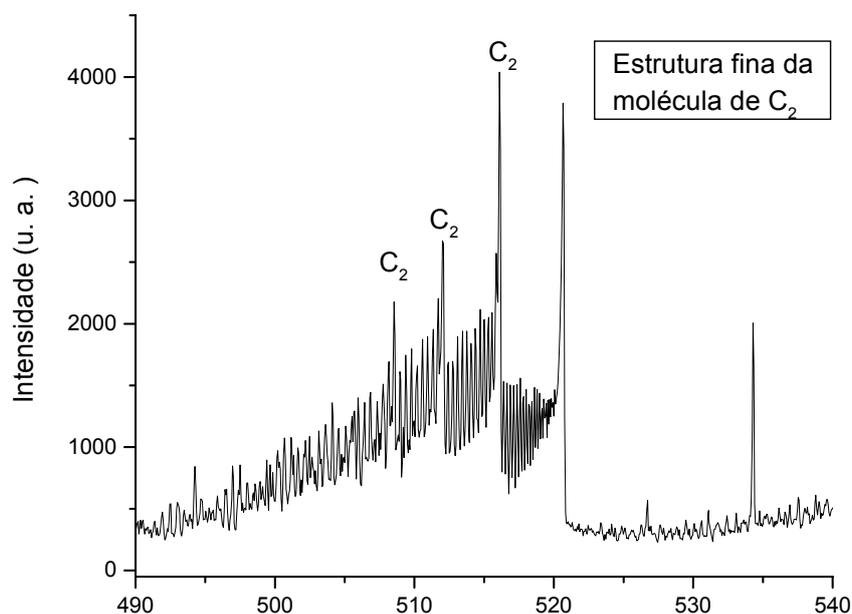


Figura 38 – Espectro da descarga da mistura argônio e metano, com a Rede1

Devido a elevada intensidade de emissão do hidrogênio na linha $H\alpha$ e com o objetivo de poder observar a estrutura do espectro em torno da mesma, na Figura 39, se pode observar ao espectro resultante da eliminação do perfil da linha $H\alpha$, permitindo a

ampliação da escala de intensidades e tornar visíveis as linhas de emissão de outros elementos em torno da mesma.

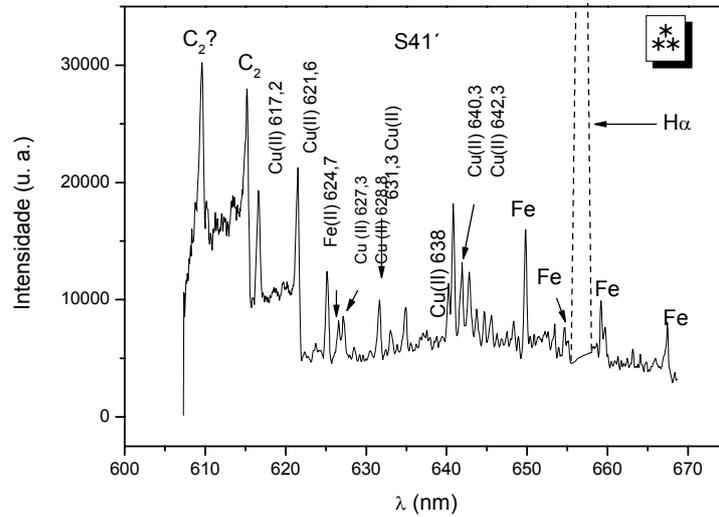


Figura 39 – Espectro resultante da eliminação da linha H α

Finalmente na Figura 40 se pode observar uma estrutura de linhas ou bandas na região de aproximadamente 433nm, que poderiam estar originadas em bandas de emissão de CH.

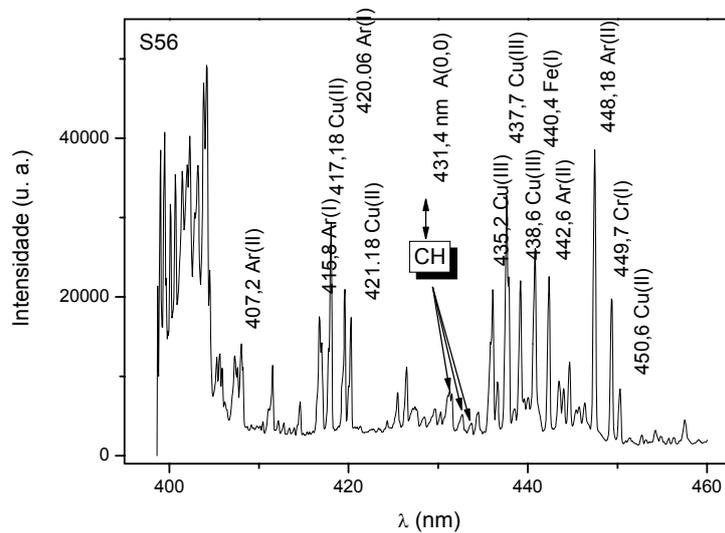


Figura 40 – Identificação das bandas de emissão de CH

Os restos das espécies identificadas indicam a presença dos metais cobre, ferro e cromo. Espectros que confirmam a volatilização dos eletrodos, tanto do catodo (aço inoxidável) como do anodo (cobre), Figuras 39, 40 e 41.

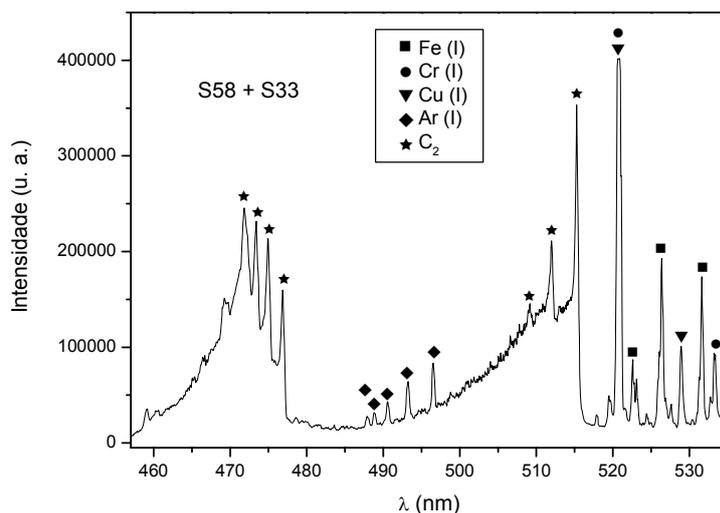


Figura 41 – Espécies presentes na descarga da mistura argônio e metano

4.2 – Bancada Laboratorial da Pirólise a Plasma do Metano

A bancada de pirólise a plasma do metano foi instalada no Laboratório de Hidrogênio (PEMM/COPPE). Os principais equipamentos que compõem a bancada de processo são os seguintes: fonte elétrica, reator, sistema de resfriamento, filtro, sistema de armazenamento dos gases gerados, fluxímetros para os fluxos dos seguintes gases: argônio, metano e hidrogênio, válvula para o fluxo de nitrogênio e computador pessoal.

No próximo item será abordado o projeto do reator de pirólise a plasma de hidrocarbonetos leves; o presente trabalho pesquisa apenas a decomposição do metano, principal gás constituinte do gás natural.

4.2.1 - Projeto do Reator de Pirólise a Plasma

O reator é composto da tocha a plasma e da câmara de reação. A tocha, parte superior do reator, contém os eletrodos resfriados a água. Pela parte superior do reator os gases são injetados.

A Figura 42 é uma ilustração do reator de pirólise a plasma. O reator é constituído das seguintes peças:

Catodo em cobre com ponta de W toriado – possui sistema de resfriamento a água;

Anodo em cobre – possui sistema de resfriamento a água;

Tampa em aço inoxidável;

Peça para isolamento elétrico da parte superior do reator em termolite;

Duas entradas para o gás do plasma (argônio e hidrogênio) e outra para o metano;

Câmara de reação em grafita;

Peça para isolamento térmico em alumina;

Corpo externo em aço inoxidável;

Disco de ruptura como dispositivo de segurança;

Indicador de temperatura e termopar na saída da câmara de reação.

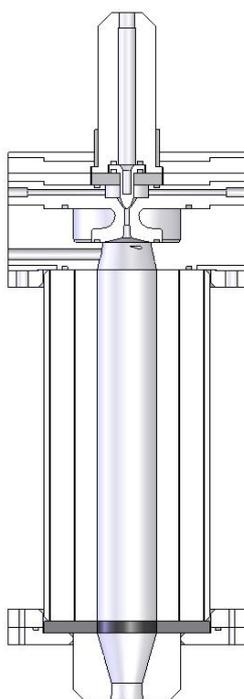


Figura 42 – Desenho do reator de pirólise a plasma laboratorial

A câmara de reação é uma peça cilíndrica em grafita; o interior da câmara deve permanecer a uma elevada temperatura (acima de 700°C). A câmara é isolada termicamente do exterior por uma peça em alumina, envolvendo a camada isolante se tem o corpo externo do reator em aço inoxidável.

Fluxímetros são responsáveis pelo controle no fornecimento (fluxo) dos gases argônio, hidrogênio e metano, Figura 43.



Figura 43 – Fluxímetros (Ar, CH₄ e H₂)

Após a passagem pela câmara de reação o fluxo resultante é resfriado rapidamente pela injeção de gás nitrogênio em câmara conhecida como sistema de resfriamento rápido.

4.2.2 - Sistema de resfriamento

O fluxo que reagiu no reator é resfriado rapidamente pela injeção de nitrogênio gasoso. O gradiente de temperatura resultante do resfriamento dos produtos é acompanhado através de termopares e indicadores de temperatura.

4.2.3 - Filtração

Após a filtração as partículas sólidas são retidas em um filtro em aço sinterizado. Inicialmente, faz-se uso de uma tela filtrante e para grandes vazões, usa-se o vaso filtrante.

4.2.4 - Gasômetro

Um gasômetro está sendo fabricado e deverá ser instalado na saída do vaso filtrante. O gasômetro foi concebido para operação com grandes vazões, por isso sua instalação depende vazão e da instalação do vaso filtrante. A instalação do gasômetro não pertence ao presente projeto. Este equipamento possuirá teto deslizante para o aumento de sua capacidade volumétrica durante o funcionamento da pirólise a plasma.

4.2.5 - Resultados dos testes da bancada do reator a plasma

Os testes do reator de pirólise foram divididos em duas etapas: testes da descarga a plasma (ou da tocha a plasma) e testes do reator na pirólise a plasma do metano.

4.2.5.1 - Testes da descarga a plasma

A descarga a plasma é testada separadamente do restante da bancada, conforme descrito no item 3.3.1. A parte superior do reator é o local onde a descarga a plasma é gerada e ejetada para baixo, segundo a orientação dada a todo o sistema. Esta ejeção tem a forma de um dardo de plasma entre 20mm e 50 mm de comprimento, sendo por este motivo denominada tocha a plasma.

A figura 44 é uma fotografia da parte superior do reator no momento em que se está testado a descarga a plasma. Para abertura do arco elétrico, desta imagem, foi necessário realizar um curto-circuito para iniciar a ionização do gás argônio. O curto circuito consiste na introdução de um arame no orifício de saída de maneira a efetuar um contato elétrico (curto circuito) entre as paredes do anodo e a ponta de W toriado do catodo. Desta forma, começa a circulação da corrente através deste curto circuito. Imediatamente se retira o arame, continuando a descarga mediante um arco elétrico que é o promotor da geração do plasma. O fluxo dos gases produz logo um efeito de “soprado” para o exterior (para baixo segundo a distribuição dos elementos neste reator), gerando o “dardo” de plasma.

Usando-se apenas a fonte elétrica CC de alta corrente não é possível abrir o arco da descarga da tocha a plasma. As tensões necessárias para manter a descarga uma vez

estabelecida são de algumas dezenas de volts, porém estas condições não permitem a ruptura dielétrica do gás, somente, uma vez gerada por outro meio, permite sua manutenção. Para gerar a descarga mediante a aplicação de uma voltagem é necessário aplicar uma elevação da voltagem, de maneira que se dêem as condições de ruptura dielétrica. Em tais condições o modo de abertura do arco é mediante a aplicação transitória de uma voltagem elevada (de ruptura dielétrica) e uma vez estabelecida, a descarga pode ser mantida em um modo de baixa tensão e alta corrente e inclusive ter sua potência aumentada.



Figura 44 – Fotografia da descarga a arco elétrico de plasma formado a partir do gás argônio

A descarga a plasma, demonstrada na fotografia, foi mantida durante um intervalo de tempo de aproximadamente 30 segundos. A fotografia da figura, foi captada no momento em que se ocorria o plasma de argônio a pressão atmosférica. Condições da descarga: pressão de entrada do argônio = $0,5 \text{ kgfcm}^{-2}$, $V = 35 \text{ V}$ e corrente = 60 A . Os eletrodos não apresentaram desgastes em virtude do tempo de duração, aparentemente sistema de resfriamento adequado. A Figura 45 é uma fotografia de eletrodos utilizados nos testes da descarga a plasma.



Figura 45 - Eletrodos

Nesta fotografia são apresentados os eletrodos usados nesta etapa. Dois eletrodos em cobre com inserto em tungstênio toriado (2% de thória) e dois eletrodos em aço inoxidável. O desgaste apresentado se deve principalmente ao modo como foi iniciada as descargas elétricas. Como foi mencionado, nos primeiros testes da descarga, o arco elétrico foi iniciado via curto-circuito, conforme ilustra a Figura 30.

Percebe-se, na figura, o menor desgaste sofrido pelos eletrodos em cobre com insertos de tungstênio toriado. Indicando ser este o catodo mais apropriado para a realização dos testes subsequentes, e que de fato foram usados nos testes posteriores.

A razão da volatilização sofrida se deve pela maior condutividade térmica do cobre, que permite que o sistema de refrigeração por água seja mais eficiente e não permita que se chegue a temperatura de fusão do Cu. Quanto ao aço inoxidável, sua baixa condutividade elétrica não permite a rápida remoção do calor. Além disso, influenciado pelo baixo fluxo de gases durante o começo da descarga, que faz com que a mesma se desencadeie nas regiões laterais do catodo (Cu o aço inoxidável). Uma vez estabelecida a descarga e com um alto fluxo, a mesma se translada ao extremo do W que além de estar bem refrigerado, suporta temperaturas muito mais altas sem se fundir. Uma solução definitiva é a construção do catodo em forma completa de W toriado. O elevado custo de fabricação em W toriado fez que as primeiras provas fossem com cobre e aço inoxidável.

4.2.5.2 - Testes do reator de pirólise a plasma

Após os testes da descarga a plasma, a parte superior do reator foi acoplada ao corpo do mesmo. A partir deste momento foram usadas apenas catodos em cobre com insertos de tungstênio com 2% em thória.

Foram incluídas na parte superior do reator dois visores para visualização do arco no interior do reator.

A bancada do reator a plasma permite duas condições distintas para os testes. Estas condições dizem respeito a quantidade de metano processada. Assim como foi realizado nos experimentos no regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão, a vazão de metano foi aumentada gradativamente. Deste modo, nos primeiros experimentos do reator de pirólise o vaso filtrante foi substituído por uma tela filtrante, já que a vazão de metano é relativamente baixa.

Com o vaso filtrante, o volume interno do sistema é bem superior ao volume do sistema dotado apenas da tela como elemento de filtração. Para a operação do processo de laboratório da pirólise a plasma com o vaso filtrante será integrado a bancada um gasômetro para armazenamento dos gases resultantes do processo, o que deverá ocorrer somente após a defesa desta Tese de doutorado.

4.2.5.2.1 - Análise dos produtos do processo

As amostras colhidas foram enviadas para a análise cromatográfica, realizada no cromatógrafo da Figura 34 (VARIAN CP – 3800).

Discussão

O capítulo 5 apresenta uma discussão técnica sobre o desenvolvimento do projeto da Tese e faz uma análise econômica da tecnologia da pirólise a plasma do gás natural. Deste modo, visa proporcionar uma discussão técnico-econômica da tecnologia em desenvolvimento.

5.1 – Experimentos com plasmas a baixa pressão

Além das observações espectroscópicas, os experimentos realizados no GFP serviram de aprendizado no manuseio do gás metano em descargas elétricas. Proporcionaram confiança à equipe para o emprego de descargas elétricas na decomposição atmosférica do metano.

A quantidade de metano foi, no decorrer do desenvolvimento, aumentada gradativamente. O primeiro teste foi realizado a uma pressão de 3,6 Torr (480 Pa), descrito no item 3.1.1. Posteriormente, no regime de descargas de arco elétrico a baixa pressão, item 3.1.2, a pressão foi elevada até 660 Torr (88 kPa), próxima a atmosférica. Nestes experimentos foi usada uma caixa de proteção para cobrir a câmara durante os testes com descargas elétricas e metano. Esta caixa teve por objetivo reter estilhaços do vidro da câmara em uma eventual explosão. Felizmente, não houve qualquer incidente dessa natureza. Outra característica importante foi a aprendizagem na realização da purga da câmara antes da introdução do gás metano.

As observações espectroscópicas serviram para análise dos fenômenos decorrentes no plasma típico do reator de pirólise a plasma desenvolvido. Aumentando o entendimento sobre o assunto e fornecendo subsídios à proposição de melhorias do projeto do reator.

A formação de espécies moleculares C_2 indica a possibilidade da obtenção de materiais nanoestruturados em átomos de carbono, ou seja, existe a possibilidade de obtenção, pelo processo, de materiais carbonosos de alto valor agregado. Sabe-se que o C_2 é precursor da grafeno/grafita, material constituído por uma rede de átomos de carbono interligados em forma de hexágonos regulares, estes hexágonos, por sua vez, estão presentes nas estruturas dos nanomateriais de carbono, como nanotubos e nanofibras.

O reator desenvolvido permite a introdução de catalisadores, que podem ser experimentados na produção de nanomateriais de carbono. O emprego dos catalisadores adequados pode proporcionar uma organização (estruturação nanométrica) das moléculas de carbono, na medida em que se depositam de forma ordenada sobre os catalisadores.

As observações indicaram limitações do projeto, como por exemplo, a volatilização dos eletrodos. Indicaram também, fenômenos de colisão entre partículas do plasma e espécies provenientes da dissociação do metano. Estas colisões podem agregar um efeito catalítico do plasma na decomposição térmica do metano.

5.2 - Experimentos com plasmas a pressão atmosférica

Os primeiros testes da bancada de pirólise a plasma realizados não envolveram o manuseio de gases explosivos; nesta fase os principais riscos envolvidos foram relativos às descargas elétricas e técnicas simples foram suficientes para a condução segura dos testes.

Após os testes da tocha a plasma, item 3.3.1, foram realizados os testes do reator de pirólise, item 3.3.2. Assim como nos testes à baixa pressão, ocorreram, durante os experimentos do reator de pirólise, pequenos incrementos no potencial de risco, que podem ser descritos pelo aumento gradual da vazão de metano e pelo aumento gradual do percentual de hidrogênio no gás do plasma.

Uma dificuldade foi a abertura do arco elétrico. Nos experimentos a baixa pressão, o plasma foi iniciado via contato dos eletrodos; no entanto, esta é uma ação inconveniente ao reator, devido o grande desgaste que provoca nos eletrodos e também devido à dificuldade da realização desse contato no interior do reator “fechado”. Pelo motivo apresentado, usa-se a fonte auxiliar nos testes iniciais de decomposição a plasma do metano no reator instalado no Laboratório de Hidrogênio.

A fonte auxiliar proporciona uma baixa potência ao plasma (cerca de 300 W). Por este motivo, deve ser usada como auxiliar da fonte de alta corrente na abertura do arco. Também pode ser usada isoladamente, no modo de decomposição A, item 3.3.2, Figura 31. Este modo tem como característica a utilização do metano como um dos gases do plasma - aspecto que pode ser interessante na investigação da formação de materiais carbonosos de maior qualidade. No entanto, a porcentagem de metano no gás

do plasma, neste modo de decomposição, é limitada, pois, caso contrário, a descarga plasmática pode ser interrompida.

Obedecendo ao aumento gradativo do risco envolvido, foram estabelecidas etapas no desenvolvimento experimental do reator de pirólise a plasma. As etapas foram as seguintes:

- i. Modo de operação A, conforme item 3.3.2 - metano e argônio como gases do plasma, gerado pela fonte auxiliar - foi usada uma tela filtrante em aço para retenção das partículas sólidas no lugar do vaso filtrante (motivo: vazão abaixo da vazão de projeto do vaso filtrante);
- ii. Modo de operação A, metano e hidrogênio como gases do plasma, gerado com a fonte auxiliar - foi usada uma tela filtrante em aço para retenção das partículas sólidas no lugar do vaso filtrante;
- iii. Modo de operação B, conforme item 3.3.2. – uso da associação das duas fontes e do vaso filtrante. Aumento gradativo da vazão do gás metano e da potência do arco. Plasma de Argônio.
- iv. Uso do metano no modo de operação B – uso da associação das duas fontes e do vaso filtrante. Aumento gradativo da vazão do gás metano e da potência do arco. Argônio e hidrogênio como gases do plasma, mudando-se gradativamente a porcentagem de hidrogênio no gás do plasma até alcançar 100% de hidrogênio.

O vaso filtrante possui elementos filtrantes de características semelhantes à tela usada e deve ser utilizado juntamente com o gasômetro (para grandes vazões – fluxo de metano até 21 litros por minuto). Quando o gasômetro for integrado ao reator de pirólise, ter-se-á o processo de pirólise a plasma em escala laboratorial completo e pronto para testes em condições mais severas, maiores vazões e potência no arco elétrico.

5.3. Análise econômica da produção de hidrogênio com seqüestro de carbono pela pirólise a plasma do gás natural

Como foi dito anteriormente, o sucesso da pirólise a plasma depende principalmente da viabilidade econômica. E por isso, o presente item apresenta uma análise econômica do processo de pirólise a plasma do gás natural. A análise considera uma eficiência do processo na produção de hidrogênio igual a 52,0 %, pouco inferior àquela apresentada no Item 2.7.2.2, igual a 53,8%.

Como também mencionado, a pirólise a plasma não emite CO₂ e produz carbono sólido como produto de valor comercial. Entretanto, a eficiência do processo proposto na produção de hidrogênio é menor do que a eficiência de processos convencionais de produção de hidrogênio, tal como a reforma a vapor do gás natural.

No presente item foram atribuídos valores monetários ao material carbonoso obtido pelo processo de pirólise a plasma do gás natural, baseando-se nos valores praticados na atualidade no mercado de negro-de-fumo. A receita que pode ser obtida com a venda do carbono reduziria o custo de produção do hidrogênio.

Na pirólise a plasma do gás natural, a energia necessária à reação é fornecida aos reagentes na câmara de reação do reator, através de uma descarga elétrica de alta energia. A descarga elétrica a pressão atmosférica gera um plasma térmico, com temperaturas elevadíssimas, que podem dissociar completamente as moléculas de metano. A decomposição molecular na ausência do oxigênio gera hidrogênio e carbono. Catalisadores não são requeridos nesse método e não há a formação de CO e CO₂.

O consumo de eletricidade, necessária ao plasma, consiste na maior dificuldade à viabilidade técnico-econômica do processo de produção de hidrogênio a partir de combustível fóssil, sem a emissão de CO₂. Por dois motivos: devido às altas tarifas de energia elétrica e, também, porque a não emissão de CO₂ depende principalmente da fonte geradora de energia elétrica.

Entretanto, como a oferta de energia elétrica no Brasil é predominantemente renovável, proveniente da hidroeletricidade, torna-se possível no Brasil a geração de hidrogênio pela pirólise a plasma do gás natural, sem ou com uma emissão muito reduzida de CO₂, consistindo, portanto, em uma tecnologia que pode auxiliar na tentativa da mitigação do efeito estufa.

O alto estado energético do plasma fornece energia suficiente à decomposição das moléculas do gás, apresentando um efeito catalítico e eliminando a necessidade de catalisadores.

Negro-de-fumo é um nome genérico de produtos comerciais constituídos por partículas de carbono e seus agregados. O negro-de-fumo é manufacturado pela decomposição ou pela combustão incompleta de compostos de hidrogênio e carbono [35].

O processo mais usado na produção de carbono se baseia na combustão incompleta de aromáticos pesados em uma chama da mistura de ar e gás natural. [36]. Caracteriza-se o processo por ser altamente poluente e intensivo no uso de combustíveis fósseis, emitindo CO, CO₂, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos voláteis e aromáticos [29,37].

Em relação aos processos convencionais de produção de negro-de-fumo, a pirólise do gás natural reduz substancialmente a emissão de poluentes; a formação de CO₂ ocorre quando há a regeneração superficial dos catalisadores. Já a pirólise a plasma do gás natural, que dispensa o uso de catalisadores, pode evitar completamente a emissão de CO₂, sendo portanto mais limpa do que a decomposição catalítica e a reforma a vapor.

O negro-de-fumo é usado como agente de reforço em borrachas, pigmento em plásticos e em uma variedade de outras aplicações [38]. Existe a possibilidade de alcançar novos mercados, como por exemplo, na indústria metalúrgica [3]. A grande maioria do negro-de-fumo produzido é usado na indústria de pneus: cerca de 70%, de acordo com Gaudernack and Lynum [2].

A demanda mundial de negro-de-fumo em 2004 foi da ordem de 7,75 milhões de toneladas. Estima-se que o mercado global do negro-de-fumo atingirá a marca de 9,6 milhões de toneladas em 2008.[39], com preços na ordem de vários milhares de dólares americanos por tonelada, variando com a qualidade [16]. Por exemplo, o preço de um negro-de-fumo de boa qualidade pode variar entre US\$1.000,00 e US\$ 4.000,00 a tonelada [1].

5.3.1. Método usado na análise econômica

A análise econômica considera uma eficiência do processo na produção de hidrogênio igual a 52,0 %. Considera também o capital que se pode obter com a venda do carbono produzido.

A estimativa econômica foi feita considerando os custos de investimento, consumo de energia elétrica, consumo de gás natural, custos operacionais e de manutenção.

O custo dos equipamentos para uma planta piloto de pirólise a plasma do metano foi levado em consideração, assim como a expectativa de vida útil do reator e um retorno para o capital investido. Os custos da energia elétrica e despesas com o gás natural obedeceram às tarifas existentes na cidade do Rio de Janeiro, no ano de 2006. Os custos de O&M, incluem os custos com pessoal, manutenção e peças sobressalentes. A análise incluiu também custos de aluguel associado à ocupação da terra e o seguro da planta.

O valor comercial do carbono é muito importante ao uso econômico da pirólise a plasma do metano e depende da qualidade do material carbonoso obtido. Estima-se que mais de 50 tipos comerciais de negro-de-fumo estão disponíveis comercialmente e que os tipos podem ser classificados de acordo com o seu processo de fabricação [40]. Na presente avaliação, o valor do carbono produzido pela pirólise a plasma não é conhecido. Por este motivo, foram considerados na análise valores hipotéticos, porém reais no mercado do negro-de-fumo, atribuídos ao material carbonoso obtível pelo processo.

A análise econômica foi baseada em uma eficiência térmica de 52% na produção de hidrogênio (PCS - Poder Calorífico Superior) e um conteúdo de 90% de metano no gás natural. Foram realizadas estimativas do custo produtivo de hidrogênio sob duas diferentes taxas de retorno do investimento (TRI): 10% ao ano e 25% ao ano. Em todas as hipóteses, considerou-se uma vida útil para o reator de 15 anos.

Os custos das instalações foram considerados como sendo 120% dos custos dos equipamentos principais (reator e sistema de purificação). Custos não esperados, de valor igual a 20% dos custos dos equipamentos principais, foram considerados para a fase de construção, como contingenciamento.

A análise foi feita para plantas de diferentes capacidades de produção; na avaliação da redução do custo com o aumento de escala da planta de produção, foram

considerados fatores de escalas, de acordo com a equação 8. Para os custos com os equipamentos principais, usou-se um fator de escala de 0,6. Para os custos de manutenção, foi usado um fator de escala de 0,5. E para o aluguel e custos com o seguro, um fator de escala de 0,5. Dentro dos custos de O&M, considerou-se um corpo de empregados composto por 7 operadores a um custo médio unitário de US\$ 3.600,00 por mês.

O ajuste de escala foi baseado na seguinte fórmula:

$$\text{Custo 2} = \text{Custo 1} \times [\text{Capacidade2}/\text{Capacidade1}]^{\text{fator de escala}} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde: “1” designa a capacidade da planta inicial e o seu custo estimado,
 “2” designa a capacidade da planta aumentada e o seu custo estimado.

Capacidade faz referência à capacidade de produção do processo em quilogramas de hidrogênio por dia.

5.3.2. Resultados da análise econômica

Os custos são estimados para plantas com diferentes capacidades de produção. O ponto inicial foi baseado em uma capacidade de produção de 100 kg de hidrogênio por dia (4,17 kg/h). Para plantas com maiores capacidades, foram usados fatores de escala como mencionados anteriormente. A tabela 2 apresenta uma estimativa econômica para uma planta piloto de pirólise a plasma, com produção horária de 4,17 kg de hidrogênio e 12,5 kg de carbono sólido.

Tabela 2- Custo de produção de hidrogênio pela pirólise a plasma do GN (TRI = 10aa.).

Custos de Investimento (capacidade: 4,17 kg/hora)		
Equipamentos (reator and purificação)		US\$ 281.106,52
Instalações e equipamentos adicionais		US\$ 337.327,82
Contingenciamento		US\$ 56.221,30
Custos com insumos(Feedstock Costs)		
		Custos Anuais (US\$):
Energia elétrica	214.00 US\$/MWh	100.298,04
Gás Natural	0.3541 US\$/Nm ³	65.087,30
Custos de O&M		
Manutenção		52.173,91
Operação (Labor), aluguel e seguro		367.617,40
Produção anual (fator de capacidade: 90%)		
Hidrogênio		32,876 kg
Carbono		98,629 kg
Custos de produção (por quilograma a pressão atmosférica)		
Hidrogenio (Sem venda do carbono)		US\$ 20,50

A Tabela 2 apresenta uma estimativa de custo da produção de hidrogênio pela pirólise a plasma do metano em uma pequena planta e não leva em consideração a possibilidade de venda do carbono obtido. A adoção de um hipotético valor de US\$ 0,587 por quilograma de carbono na análise mencionada na tabela 2, reduziria o custo estimado de produção do hidrogênio pelo processo proposto, que passaria a ser de US\$ 18,73 por quilograma. O valor considerado para o carbono é razoável; de acordo com o *2005 Annual Report from the Brazilian Chemical Industry* [41], em 2004 o Brasil importou 69.000,80 toneladas de negro-de-fumo a um preço médio por quilograma de US\$ 0,593.

O custo de produção do hidrogênio é reduzido em função de um aumento na capacidade de produção da planta e também depende do valor do carbono produzido. A Tabela 3 apresenta uma nova situação; uma capacidade de produção 10 vezes maior do que a planta piloto, apresentada na Tabela 2 e o mesmo valor hipotético para o carbono sólido, de US\$ 0,587 por quilograma.

Tabela 3 – Custo de produção do hidrogênio pela pirólise a plasma do metano, considerando-se a venda do carbono. Capacidade de produção de 41,67 kg de H₂ por hora. TRI = 10% aa.

Custos de Investimento (capacidade: 41,67 kg/hora)		
Equipamentos		US\$ 1.119.105,20
Instalações e equipamentos adicionais		US\$ 1.342.926,20
Contingenciamento		US\$ 223.821,04
Custos com insumos		
		Custos Anuais (US\$):
Energia elétrica *	214.00 US\$/MWh	1.002.970,40
Gás Natural **	0.2849 US\$/Nm ³	523.167,17
Custos de O&M		
Manutenção		164.988,40
Operação (Labor), aluguel e seguro		508.635,50
Produção Anual (fator de capacidade: 90%)		
Hidrogênio		328.526 kg
Carbono		985.500 kg
Custos de produção (por quilograma)		
Hidrogênio		US\$ 6,01
Carbono		US\$ 0,587

* O preço da energia elétrica no Brasil ao consumidor industrial considerado foi de US\$ 0,213996 por kilowatt-hora para todas as opções consideradas neste trabalho [42].

**O preço do gás natural, ao consumidor industrial, varia no Brasil de acordo com o nível de consumo. Note que, na Tabela 3, o preço do gás natural é menor do que o valor usado na Tabela 2 [43].

O real valor do carbono produzido pelo processo é muito importante à viabilidade econômica da pirólise a plasma. De acordo com a *North American Price List Rubber Carbon Blacks*, de 01 de outubro de 2005, os preços dos negros-de-fumo da *Columbian Chemicals* variavam entre US\$ 0,7100 e US\$ 1,1475 por libra [44]. Se for considerado, para a mesma situação citada na Tabela 3, um novo valor para o carbono, baseando-se no valor da *North American Price List*, igual a US\$ 1,56 por quilograma de carbono (US\$ 0,7100 por libra), o custo de produção do hidrogênio seria cerca de US\$ 3,07 por quilograma de hidrogênio (a pressão atmosférica).

A Tabela 4 apresenta valores para uma Planta com capacidade de produção de 4.000 kg de hidrogênio por dia (166,67 kg/h). E calcula o custo de produção do hidrogênio, considerando a venda do carbono sólido pelo preço de US\$ 1,56 por quilograma.

Tabela 4 – Custo de produção do hidrogênio pela pirólise a plasma do gás natural com venda de carbono. Planta com capacidade de produção de 166,67 kg de H₂ por hora. TRI = 10% aa.

Custos de Investimento (capacidade: 41,67 kg/hora)		
Equipamentos		US\$ 2.571.028,60
Instalações e equipamentos adicionais		US\$ 3.085.234,30
Contingenciamento		US\$ 514.205,72
Custos com insumos		
		Custos Anuais (US\$):
Energia elétrica *	214.00 US\$/MWh	4.011.884,40
Gás Natural **	0.24248 US\$/Nm ³	1.781.223,90
Custo de O&M		
Manutenção		329.976,80
Operação (Labor), aluguel e seguro		714.871,00
Produção Anual (fator de capacidade: 90%)		
Hidrogênio		1.314.000 kg
Carbono		3.942.000 kg
Custos de Produção (por quilograma)		
Hidrogênio		US\$ 1,13
Carbono		US\$ 1,565

Os custos podem ser divididos em quatro categorias: Equipamentos e instalações, energia elétrica, gás natural e custos de O&M. A Figura 46 apresenta uma análise relativa das quatro categorias de custos anuais considerados no capítulo. Na figura é possível identificar a importância de cada categoria de custos, de acordo com a capacidade da planta.

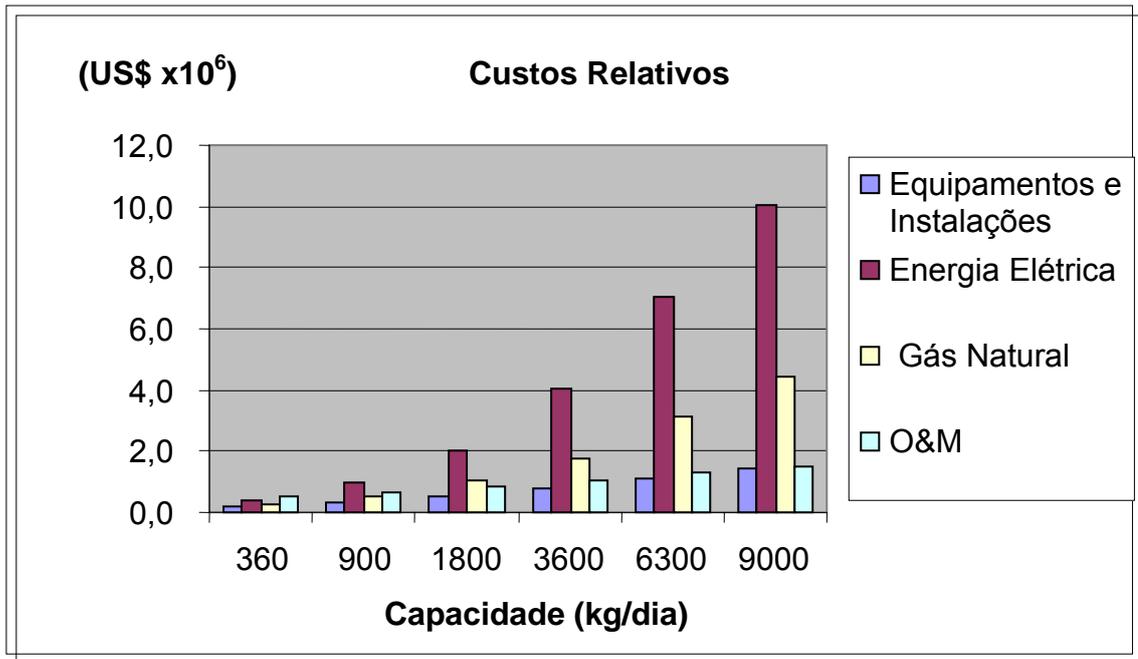


Figura 46 – Custos relativos anuais de acordo com a capacidade da planta

A Figura 47 apresenta uma relação entre o custo de produção de hidrogênio e a capacidade da planta, considerando três situações diferentes: sem venda do carbono, venda do carbono a US\$ 0,587 por quilograma e venda do mesmo a um valor de US\$ 1,56 por kg. Taxa de retorno do investimento igual a 10% ao ano.

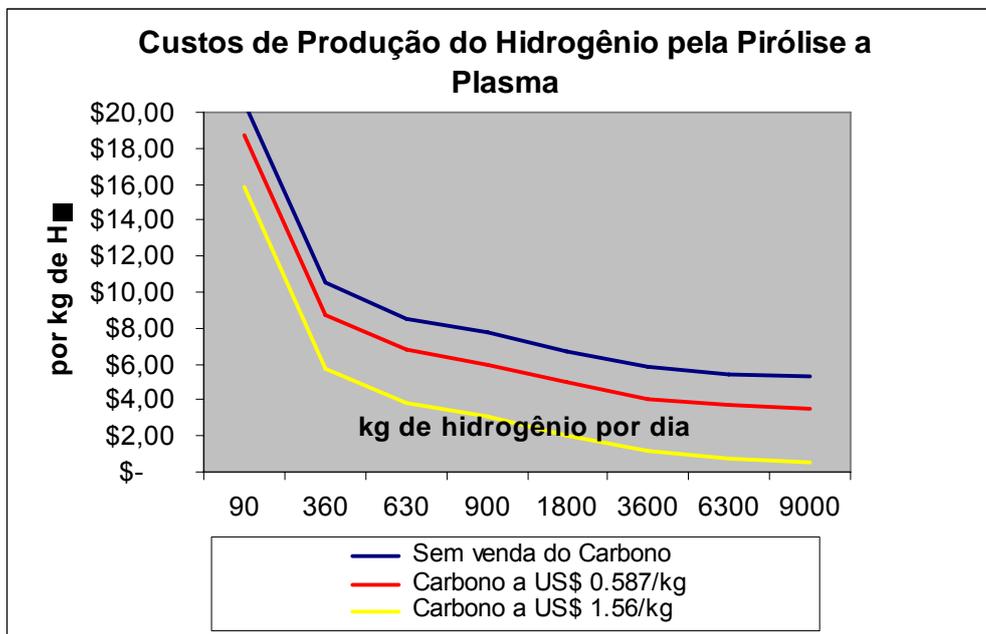


Figura 47 - Custo de produção do hidrogênio versus capacidade de produção (T.R.I. = 10%)

As estimativas que se seguem representadas no gráfico da Figura 48 deste subitem, fazem referência a uma taxa de retorno de investimento igual a 25% ao ano. Este

gráfico possui as mesmas informações do gráfico apresentado na Figura 47, com exceção da taxa de retorno do investimento (T.R.I.).

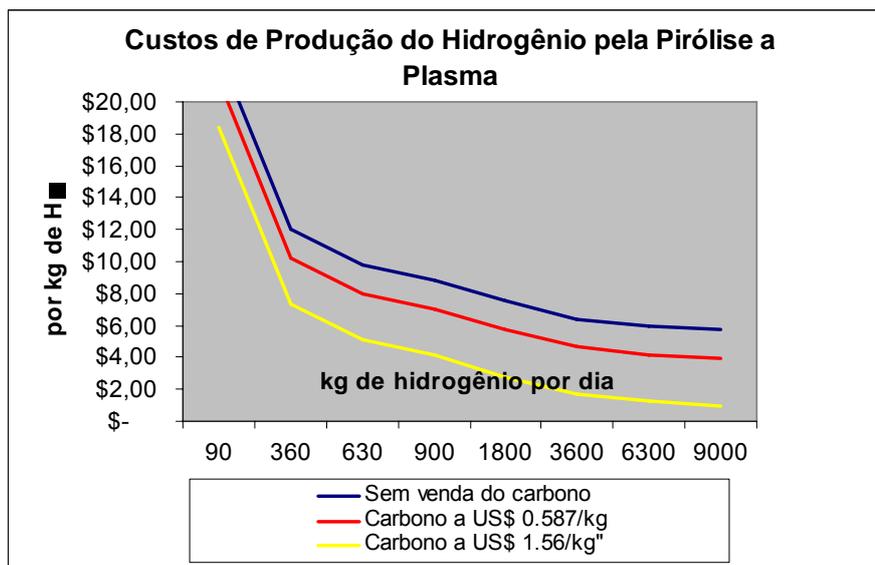


Figura 48 – Custo de produção do hidrogênio versus capacidade de produção (T.R.I. =25%)

A Figura 48 sugere que para uma planta com capacidade diária de produção de 9.000 kg de hidrogênio e 27.000 kg de carbono, e considerando a venda de todo o carbono produzido, pelo valor de US\$ 1,56/kg, o hidrogênio poderá custar cerca de US\$1,00 por kg. (pressão atmosférica).

5.3.3. Discussão econômica do processo de pirólise a plasma do gás natural

Para uma melhor avaliação seria necessário saber o real valor de material carbonoso produzido pela pirólise a plasma do metano. Entretanto, os valores considerados neste capítulo servem para fornecer uma idéia sobre o potencial do processo de pirólise a plasma. As curvas intermediárias, nas Figuras 47 e 48, apresentam um valor mais conservativo para o carbono e podem ser usadas como uma primeira análise econômica da pirólise a plasma do metano.

A capacidade de produção de uma planta de pirólise a plasma do gás natural é muito importante para o seu emprego comercial. O material carbonoso (carbono) deve ser vendido e o hidrogênio pode ser usado em várias aplicações, tais como, insumo para hidrotratamento de combustíveis pesados em refinarias, combustível para veículos ou em sistemas de pilhas a combustível ou até mesmo no fornecimento comercial de

cilindros de hidrogênio gasoso. Dependendo da aplicação, se poderá fazer obrigatória a compressão do gás.

A pirólise a plasma do metano em escalas reduzidas pode ser interessante sob o ponto de vista científico, no estudo sobre a obtenção de materiais carbonosos de alto valor e também em unidades demonstrativas da tecnologia, como exemplo do aproveitamento de combustível fóssil sem emissões poluentes. As plantas com baixas capacidades de produção não favorecem em termos econômicos o processo de produção de hidrogênio, justificando-se apenas para fins científicos e acadêmicos, como unidades de demonstração ou no desenvolvimento de novas pesquisas, neste caso, objetivando a obtenção de carbono de alto valor.

Em grandes plantas, os custos com a eletricidade e o gás natural (insumos) possuem uma influência muito maior do que outros custos (equipamentos, instalações e O&M). Podemos observar que a eletricidade é responsável pela maior despesa da tecnologia e o aumento da escala de produção é favorável ao custo de produção de hidrogênio. Isto ocorre devido principalmente à redução do preço do gás natural no Brasil com o aumento do nível de consumo do gás natural, que ainda apresenta bons preços para grandes demandas.

O valor do carbono irá variar de acordo com suas características; diferentes tipos de materiais carbonosos podem ser obtidos ao se variar parâmetros do processo. Por isso, é muito importante que o produtor saiba controlar as condições de reação, tendo como objetivo produzir o tipo desejável de grades de negro-de-fumo.

De acordo com o *2002 SRI Chemical Economics Handbook* o custo da produção cativa de hidrogênio pela reforma a vapor de gás natural, considerando-se uma taxa de retorno do investimento de 25% ao ano, é de cerca de US\$ 1,4 a US\$ 1,16 por quilograma [45]. O custo do hidrogênio obtido pela pirólise a plasma do metano sem a venda do carbono é superior, em todas as considerações feitas, ao apresentado pela reforma a vapor. Porém, dependendo da capacidade de produção e do valor de mercado do carbono, o custo de produção de hidrogênio pode ser equivalente ao custo da reforma a vapor. Como sugerem valores encontrados na curva amarela da Figura 48.

Mesmo sem a venda do carbono, o processo pode ser mais conveniente do que comprar hidrogênio comprimido que, segundo a mesma fonte, teve, em 2002, um custo de cerca de \$11,00 por quilograma. Este valor não considera custos de entrega ao consumidor [46]. Os valores da curva azul da Figura 48, sugerem custos inferiores ao da compra de hidrogênio comprimido, o que depende da capacidade de produção.

O mercado global de negro-de-fumo está crescendo rapidamente, e os modos produtivos são altamente poluentes e intensivos no uso de combustíveis fósseis. A necessidade do uso de tecnologias mais limpas, devido ao efeito estufa, pode favorecer a pirólise a plasma. Neste caso, a origem da energia elétrica consumida no processo é importante e melhores prospectos podem existir, incluindo incentivos ao uso comercial da tecnologia.

Outras iniciativas à mitigação da emissão de gases do efeito estufa no uso de combustíveis fósseis estão sendo investigadas. Alternativas em estudo incluem a possibilidade de capturar e seqüestrar o CO₂ em formações geológicas ou oceanos [9].

A pirólise a plasma do gás natural pode ser comparada, em termos de eficiência energética, com a reforma a vapor de gás natural com captura e seqüestro de CO₂. A eficiência da reforma a vapor na produção de hidrogênio é de cerca de 75%, mas considerando a energia que seria necessária à captura e seqüestro de CO₂ produzido, a eficiência global deste sistema na produção de hidrogênio cairia para 60% [7]; valor próximo à eficiência na produção de hidrogênio pela pirólise a plasma, que é de cerca de 54% [19].

Percebe-se que a qualidade do material carbonoso produzido pela pirólise a plasma do gás natural é extremamente importante à viabilidade econômica do processo, como mostrado nas Figuras 47 e 48, quando diferentes valores para o carbono foram considerados. O reator desenvolvido pode ser analisado na manufatura de negros-de-fumo novos, especiais e de nanomateriais de carbono

5.4 – Discussão sobre a importância do hidrogênio energético

O hidrogênio é geralmente obtido a partir de combustíveis fósseis. Unidades geradoras de hidrogênio são comuns em refinarias de petróleo e o hidrogênio gerado se destina ao hidrotratamento de combustíveis.

Geralmente, a reforma busca maximizar a quantidade do gás hidrogênio no fluxo gasoso gerado, conhecido como gás de síntese ou gás rico em hidrogênio.

Embora ocorra a formação de CO₂ e CO na reforma de combustíveis, o uso energético do hidrogênio pode proporcionar melhorias substanciais na qualidade do ar, pois, apresenta significativas vantagens ambientais em relação à simples combustão de combustíveis fósseis (hidrocarbonetos em motores mecânicos).

Pelo aproveitamento energético do hidrogênio em pilhas a combustível, seja em veículos ou em unidades estacionárias de geração, emite-se menos CO₂ por unidade de energia gerada, aspecto importante na busca pela melhoria atmosférica. O uso energético do hidrogênio pode proporcionar um maior aproveitamento do combustível original (aquele que foi reformado), representando uma economia do combustível.

O ganho ambiental que pode ser atribuído à substituição da combustão de combustíveis fósseis em motores mecânicos pelo uso energético do hidrogênio em pilhas, mesmo quando proveniente dos combustíveis fósseis, pode ser distinguido em local e global. Entenda-se por uso energético do hidrogênio, a rota desde a etapa de produção do hidrogênio até a sua conversão energética em pilha a combustível (ou mesmo em motor de combustão interna). Sendo assim, a emissão de poluentes associada a uma determinada rota energética do hidrogênio depende da substância hidrogenada a ser processada, do processo de reforma empregado, das características do sistema de armazenamento do hidrogênio (caso haja) e, por fim, do tipo de dispositivo e o modo usado na conversão da energia contida no gás hidrogênio em energia útil.

Em sistemas providos de pilhas a combustível, veículos ou unidades estacionárias de geração, pode-se evitar completamente a emissão de material particulado, de SO_x e de NO_x, poluentes comuns aos motores de combustão, o que pode representar a melhoria da qualidade do ar atmosférico. Em função disso, a utilização do hidrogênio como energético alternativo às formas convencionais de energia tem forte apelo no setor de transportes, responsável por grande parte da poluição existente nos grandes centros urbanos. A utilização do hidrogênio neste setor representaria principalmente um ganho ambiental local.

Uma unidade de geração estacionária produz energia elétrica ou energia elétrica mais energia térmica (a cogeração proporciona um maior aproveitamento do combustível). Para o abastecimento de veículos com hidrogênio, faz-se necessário haver postos de abastecimento em hidrogênio. Um posto do tipo necessita de pelo menos uma unidade de produção de hidrogênio, um sistema de compressão e armazenamento de hidrogênio e sistema de abastecimento do veículo. Esse veículo elétrico, por sua vez, deverá conter uma PaC e emitirá durante suas viagens apenas o vapor d'água. O uso de PaC's veiculares poderia reduzir significativamente a poluição dos grandes centros urbanos provocada pelos veículos mecânicos; os elétricos, de uma forma geral, emitem menos poluição.

A geração elétrica em pilha a combustível apresenta elevada eficiência. Se a PaC participa de um sistema cogenerativo, o sistema proporcionará um excelente aproveitamento energético do hidrogênio. O calor e o vapor, provenientes das reações na PaC, podem ser aproveitados de diversas formas: em sistemas de refrigeração, vapor para calefação, saunas, piscinas aquecidas etc. Desta forma, tem-se um melhor aproveitamento do combustível, semelhante ao que ocorre nas usinas termelétricas a gás em sistemas de cogeração ou em ciclo combinado, quando turbinas a gás estão associadas a caldeiras de recuperação de calor. O calor recuperado pode ser aproveitado de diversas formas, aumentando a eficiência energética da usina.

O uso energético do hidrogênio exige uma rota complexa, cara, que além da necessidade de novos equipamentos, exige uma etapa de produção do combustível; etapa inexistente no uso direto do combustível fóssil, como ocorre nas termelétricas a gás natural.

O hidrogênio também pode ser usado em turbina a gás desenvolvida ou adaptada para esse fim. A aplicação de gás rico em hidrogênio em turbinas a gás pode ser interessante economicamente, caso haja a disponibilidade de gás residual rico em hidrogênio, resultante de algum processo próximo à usina geradora.

A comparação pode ser feita entre sistemas de motores de combustão interna (principalmente, turbinas a gás) e sistemas a pilhas a combustível. As vantagens e desvantagens de cada sistema dependeriam de uma análise profunda das características de cada um dos sistemas envolvidos. Entretanto, a escolha entre as tecnologias essencialmente mecânicas (motores) e outras envolvendo pilhas a combustível, depende sistematicamente dos custos envolvidos.

Quanto à emissão de CO₂, problema de escala global, a relação entre a quantidade de energia aproveitada e a quantidade de CO₂ produzida é o indicador que determina qual rota energética é menos poluente neste sentido.

Embora parte da energia do combustível primário (tratamos aqui apenas de combustíveis fósseis) seja desperdiçada na produção de hidrogênio pela reforma, a aplicação energética do hidrogênio em PaCs apresenta, em relação aos motores de combustão, uma maior eficiência de conversão da energia disponível em energia útil.

Considerando, então, toda a emissão de CO₂ desde o combustível primário (combustível fóssil) até a geração de energia útil, a escolha de um sistema de pilha a combustível adequado deverá gerar menos CO₂ do que um sistema equivalente com

motor de combustão, o que é o mesmo que dizer que proporcionará um maior aproveitamento do combustível primário.

Um aspecto importante é a possibilidade de se obter hidrogênio a partir de recursos renováveis, como, por exemplo, do etanol, devido à iminente escassez de combustíveis fósseis e a importância ambiental dos bio-combustíveis. É importante ressaltar que, o uso do etanol, assim como de outras fontes renováveis, não contribui para o problema de aquecimento global, pois o CO₂ emitido é absorvido pelo vegetal durante seu estágio de crescimento. Para que isto seja verdade, tem importância o modo como se desenvolve a agricultura da cana-de-açúcar (caso brasileiro).

Caso haja a consolidação do uso energético do hidrogênio em escala mundial, é provável que os países desenvolvidos continuem na vanguarda do mercado nas tecnologias de aproveitamento do hidrogênio, tais como, pilhas a combustível e sistemas de armazenamento do gás. Muitos desses países possuem projetos importantes na área, como carros e ônibus a hidrogênio, pilhas a combustível e alguns postos de abastecimento em hidrogênio.

O uso do hidrogênio faz sentido quando toda a rota, desde a produção ao aproveitamento do hidrogênio, é realizada de forma coerente. Ambientalmente, não adianta processar carvão para produzir hidrogênio. Como a busca por combustíveis limpos é desejável à humanidade, o hidrogênio deve ser produzido da forma mais limpa possível, devendo-se investir em métodos que possam ser tornar economicamente viáveis.

O Brasil, potencialmente rico em fontes renováveis, poderia se destacar na produção de hidrogênio com impacto ambiental mínimo, podendo, inclusive, obter importante papel no mercado mundial no fornecimento do gás, em uma possível “Economia do Hidrogênio”.

O gás rico em hidrogênio, obtido pela reforma de HC's, é purificado de acordo com a finalidade do combustível; quanto maior a pureza, maior é o custo de produção do hidrogênio. Existem diferentes tipos de PaC's; umas das principais diferenças entre as pilhas é a capacidade de tolerar, ou não, os gases CO e/ou o CO₂.

O CO₂ é o principal gás do efeito estufa; a emissão desse gás está associada principalmente ao uso de combustíveis fósseis e ao desmatamento de florestas. Essa emissão ocorre em todas as técnicas de aproveitamento energético de combustíveis fósseis, utilizadas em larga escala até o momento.

A crescente concentração de dióxido de carbono na atmosfera, promovida pelo homem, caracteriza-se como principal agravante do efeito estufa. O interrompimento deste processo depende unicamente de quem o criou. Logo, faz-se necessário a geração de energia mais limpa ao uso humano.

A importância do hidrogênio como combustível limpo varia com a forma como o mesmo foi obtido. Para saber a contribuição ambiental do emprego de uma determinada rota de aproveitamento energético do hidrogênio é necessário analisar o ciclo de vida do hidrogênio ao longo dessa própria rota.

Entretanto, o sucesso de tecnologias que participam ou estão envolvidas no aproveitamento energético do hidrogênio depende, principalmente, do retorno econômico da própria tecnologia. Por enquanto, a adoção de políticas ecológicas não parece ser o suficiente ao uso em larga escala e em médio prazo de tecnologias mais limpas necessárias à redução do efeito estufa. Uma mudança rápida e radical no comportamento humano em seu uso indiscriminado de fontes energéticas, requer vantagens econômicas, aspecto fundamental à sobrevivência de alguma tecnologia na atualidade. Devido este entendimento, o presente trabalho incluiu uma análise econômica do processo abordado pela Tese, com o objetivo de fornecer informações consideradas de extrema importância aos investimentos financeiros. Emprega valores reais e atuais para estimar o custo de produção do hidrogênio, com seqüestro de carbono, pela pirólise a plasma do gás natural.

5.5 - Discussão sobre a importância do Projeto de Tese

O processo proposto pelo presente trabalho, a pirólise a plasma do metano, não produz CO nem CO₂, pois o carbono existente na molécula de CH₄ não reage com o elemento oxigênio. O que ocorre no processo é quebra da molécula, resultando em carbono isolado em sua forma sólida. Têm-se como produtos desse processo a molécula de hidrogênio (H₂) e o carbono sólido (C). O processo possibilita uma purificação simples do hidrogênio, já que o carbono sólido pode ser extraído do fluxo por separação física. Em relação à reforma a vapor, poderá ser mais eficiente na contribuição da mitigação do efeito estufa, o que depende de como a energia (calor) necessária ao craqueamento do hidrocarboneto foi obtida e do modo como o carbono será aproveitado.

A produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pelo processo de pirólise a plasma proporciona hidrogênio isento de CO e de CO₂, gases gerados pelos processos de reforma; característica que facilita a purificação do gás hidrogênio e reduz o tamanho (volume) dos equipamentos necessários à produção e purificação do hidrogênio.

O trabalho estuda a pirólise a plasma do gás natural (metano) como tecnologia que pode ser usada no auxílio à mitigação da emissão de gases de efeito estufa. Tecnologia que possibilita o uso energético de combustível fóssil sem a emissão do CO₂. A pirólise a plasma de hidrocarbonetos pode ser compreendida como uma técnica de descarbonização de combustíveis, separando o carbono antes que o CO₂ seja produzido.

Por outro lado, o carbono produzido pode viabilizar economicamente o processo de produção de hidrogênio pela pirólise a plasma de hidrocarbonetos.

O carbono obtido a partir da decomposição de hidrocarbonetos pode apresentar diferentes morfologias. As características do carbono dependem de vários fatores, como o processo usado e o tipo de carga processada.

A produção convencional de carbono - negro-de-fumo como é conhecido comercialmente - é responsável pela emissão de substâncias altamente poluentes. Existem diversas qualidades diferentes de negro-de-fumo, e estas variam muito em preço. A produção de carbono via plasma permite que o mesmo seja produzido de forma limpa, ou seja, um método limpo alternativo à produção convencional de carbono.

O tipo de plasma usado no processo em desenvolvimento possui temperaturas bem superiores às possíveis de ser obter nos processos convencionais de produção de carbono. Deste modo, fornece condições diferentes de produção, possibilitando a obtenção de novos materiais.

A análise econômica apresentada na presente Tese é considerada um dos pontos mais importantes do trabalho, já que a implementação de uma nova tecnologia depende do interesse que a mesma pode apresentar economicamente.

A apresentação de valores quantitativos para representação da tecnologia em estudo pode ser do interesse de investidores, que pode ser aguçado pela possibilidade da obtenção de lucros no mercado de crédito de carbono.

Na análise econômica são utilizados valores reais na estimativa do custo de produção de hidrogênio pela pirólise a plasma do gás natural. O custo de produção é apresentado de duas formas: primeiramente, sem levar em conta o capital que pode ser

obtido pela venda do carbono produzido e depois considerando valores para a venda do carbono; valores reais e atuais usados no mercado do negro-de-fumo. O negro-de-fumo tem diversas aplicações. A maior delas é o seu amplo emprego na indústria de pneus.

Além da produção de negro-de-fumo pelo processo proposto, existe a possibilidade de se obter materiais carbonosos de maior valor agregado, como negros-de-fumo especiais, fulerenos, nanotubos e nanofibras, interessantes em diversas aplicações e ao desenvolvimento de diversas pesquisas. A obtenção de materiais carbonosos de maior valor exige um domínio maior da pirólise a plasma e não foi objetivo da presente Tese.

A importância da pirólise a plasma como mecanismo de descarbonização de combustíveis fósseis não fica comprometida pelo uso da oferta de energia elétrica existente no Brasil, predominantemente proveniente da hidreletricidade. Portanto, a oferta de energia elétrica no Brasil é favorável à adoção da pirólise a plasma de hidrocarbonetos como método limpo de produção de carbono e hidrogênio.

A não geração do CO possibilita métodos mais simples do que os que são usados em uma unidade de reforma a vapor na purificação do fluxo de hidrogênio. O que pode representar uma redução de custos na etapa de purificação do hidrogênio.

Pela pirólise a plasma é possível o uso realmente limpo de combustível fóssil. O hidrogênio produzido pode, por exemplo, ser usado em veículos providos de pilha a combustível ou em unidades de geração elétrica cogenerativas e o carbono, que apresenta valor comercial mesmo como negro-de-fumo, poderá auxiliar economicamente o processo de produção de hidrogênio pela pirólise a plasma de hidrocarbonetos.

O produto carbono possui grande demanda. As fábricas de negro-de-fumo vêm aumentando a capacidade de produção, e aplicações do carbono são comuns na indústria de pneus, tintas, cosméticos etc. Novos nichos de aplicação estão surgindo, como o uso na metalurgia. A análise econômica levou em consideração preços do carbono no mercado do negro-de-fumo, mercadoria constituída por átomos de carbono agregados de forma aleatória. Os materiais carbonosos (constituídos por átomos de carbono) podem apresentar relativa ou mesmo grande organização estrutural e assim maior valor econômico.

A produção de carbono via plasma abre a possibilidade de obtenção de agregados de carbono com novas estruturas, novos materiais. Com o plasma é possível a obtenção de carbono em temperaturas muito superiores àquelas empregadas nos métodos convencionais de produção de negro-de-fumo. A exploração das diferentes

condições possíveis de produção de materiais carbonosos via plasma possibilita novos materiais, tais como, novos tipos de negro-de-fumo, negro-de-fumo especiais ou mesmo nanomateriais carbonosos. As propriedades do material carbonoso dependerá principalmente do modo como o metano foi processado no interior do reator.

Um veículo pode abrigar um reator de pirólise a plasma. Neste caso, o veículo armazenaria o combustível primário (por exemplo, o butano) e o hidrogênio produzido pelo reator de pirólise a plasma seria utilizado na pilha a combustível, ambos embarcados, fornecendo eletricidade ao plasma e energia para a movimentação do veículo. Neste veículo a hidrogênio, se armazenaria hidrocarbonetos ao invés de hidrogênio, o que é muito mais simples.

No presente estudo, a sugestão de uma tecnologia limpa na produção de hidrogênio e carbono se faz mediante o estudo técnico-econômico do processo a plasma e do desenvolvimento de tecnologia própria na produção estacionária desses produtos. Não se pode deixar de lembrar que o combustível usado no processo pirólise a plasma deixaria de contribuir com o efeito estufa, pois de outro modo seria consumido em um processo emissor de CO_2 e outros poluentes. Cabe ainda resaltar que, para a não emissão de CO_2 , o carbono que se produz pela pirólise a plasma não pode sofrer combustão.

No processo em desenvolvimento, a eletricidade necessária ao plasma será providenciada a partir da rede de distribuição de energia elétrica. Desta maneira se terá uma maior produção líquida de hidrogênio a um menor custo. Esta opção, proposta na Tese, também se explica pelo fato de que a produção estacionária se constitui em etapa fundamental a qualquer outra aplicação do reator, sendo exemplo o seu emprego embarcado em veículo.

O carbono produzido em um processo de pirólise a plasma pode variar em qualidade de acordo com a flexibilidade operacional do reator e com as tendências do mercado, impostas pela demanda de cada produto gerado. Essa flexibilidade pode contribuir portanto, na viabilização econômica do uso realmente limpo de combustível fóssil.

A venda de material carbonoso obtível pela técnica poderia sustentar economicamente a produção de hidrogênio pela pirólise a plasma do gás natural. Mesmo se considerarmos a produção de carbono de baixo valor agregado pelo processo e dependendo da aplicação do hidrogênio produzido, o processo pode ser conveniente. Os custos mais importantes são referentes aos custos com insumos (eletricidade e gás

natural), principalmente no caso de plantas de grandes capacidades. Neste trabalho, os valores usados para os custos com os insumos são reais, o valor do carbono se baseia em valores aplicados na atualidade no mercado de negro-de-fumo e no valor da Planta se considera um aumento de escala de uma unidade pequena desenvolvida.

A análise econômica considerou somente a decomposição do metano. No entanto, os outros hidrocarbonetos existentes no gás natural são também decompostos pelo calor. Isto significa que as estimativas ignoraram a produção de hidrogênio proveniente dos outros hidrocarbonetos (10%) existentes no gás natural.

Conclusões

Foi realizado estudo detalhado das descargas elétricas para a decomposição de moléculas de gases, com ênfase na decomposição plasmática do metano, tendo-se projetado, fabricado e testado em laboratório reator de pirólise a plasma do metano. Este serviu a decomposição do metano para a produção de hidrogênio e material carbonoso sólido.

Foi realizado modelamento computacional para a concepção da geometria interna do reator de pirólise a plasma do metano, com ênfase no modo de injeção e distribuição interna dos fluxos gasosos. Isso permitiu otimizar a interação do gás reagente com o arco plasmático, garantir maior tempo de residência do metano na câmara de reação e aumentar a taxa de decomposição do metano em hidrogênio gasoso e em material carbonoso sólido homogêneo.

A espectroscopia óptica mostrou utilidade na determinação das espécies existentes na descarga e seus estados de excitação e/ou ionização. Este feito permitiu determinar a produção de hidrogênio através da observação da linha $H\alpha$ e a produção de espécies carbonosas moleculares C_2 , pela presença das bandas espectrais de C_2 em três regiões distintas do espectro. Ao mesmo tempo, como era esperado, não foram observadas bandas de CO e nem de CO_2 . Isto ratificou a ausência de contaminação dos gases resultantes com esses compostos não desejados. Uma análise das observações espectroscópicas realizadas permite inferir que o reator a plasma desenvolvido pode ser usado na produção de materiais carbonosos nanoestruturados, pela introdução no interior do reator a plasma de catalisadores que ativem a produção de nanomateriais de carbono (nanotubos, fulerenos e nanofibras).

A bancada de testes desenvolvida apresentou a estanqueidade necessária ao oxigênio. Foi estabelecido um modo para execução da purga do sistema, ação que deve anteceder cada teste. Deste modo, foi obtido um procedimento seguro para os testes a plasma com metano.

Uma análise econômica demonstrou que a pirólise a plasma do gás natural pode ser viável economicamente e que o custo do hidrogênio produzido dependerá principalmente da qualidade do material carbonoso obtenível pela tecnologia.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados espectroscópicos mostraram também a possibilidade de determinar a temperatura do plasma. Um dos métodos comumente usados na medição da temperatura do plasma se baseia na existência do equilíbrio de excitação roto-vibracional entre níveis eletrônicos das espécies moleculares no plasma (Ar, C₂, H etc.) provocado pelas colisões com as partículas pesadas do plasma (Fe, Cr, Ni, Cu etc.). No estado de equilíbrio termodinâmico local é possível a determinação da temperatura do gás. Isto é possível realizando a representação do diagrama de Boltzmann para as populações dos níveis moleculares de C₂ excitados frente à energia de excitação, de modo que, se possa considerar a temperatura do gás igual a temperatura rotacional obtida a partir desses níveis. Entretanto, e apesar da observação da estrutura fina das bandas de C₂, a resolução espectral permitida pelo sistema óptico em questão é insuficiente para realizar este trabalho. Para isto, seria necessário, simplesmente, incorporar ao espectrômetro uma rede de difração de ao menos 2400 linhas por mm. Esta melhoria na resolução espectral permitiria também buscar a determinação de outros parâmetros importantes do plasma, como por exemplo, a determinação da densidade eletrônica n_e . Que poderia ser realizada mediante a relação existente entre o alargamento Stark da banda à meia altura das linhas espectrais (em nosso caso, a linha H-alfa do hidrogênio) com a densidade eletrônica. Uma melhoria na resolução espectral da linha H α permitiria estudar a sua forma e realizar finalmente a determinação da largura da linha à metade de sua altura.

As observações espectroscópicas indicaram a formação de moléculas de C₂ na região do plasma. Estima-se que seja possível obter uma organização estrutural dessas moléculas pela introdução no interior do reator desenvolvido, de micro-esferas catalíticas como precursoras na formação de nanomateriais em carbono, fato ainda não investigado. A bancada laboratorial permite a introdução no reator de catalisadores, característica importante que pode ser usada na pesquisa da produção de materiais carbonosos nanoestruturados com o reator desenvolvido. Indicaram também a volatilização dos eletrodos. Para redução da volatilização dos eletrodos se pode fazer uso de um campo magnético para alinhar as espécies carregadas da descarga da tocha a plasma. Cabe estudar e introduzir no reator um confinamento magnético adequado.

Sugere-se ainda a inclusão na bancada de um controlador automático da temperatura no interior da câmara de reação.

Referências

- [1] Muradov, N.; Thermocatalytic CO₂ – Free Production of Hydrogen From Hydrocarbon Fuels. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, 2000.
- [2] Gaudernack, B.; Lynum S.. Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 23, N° 12, pp.1087 -1093, 1998.
- [3] Steimberg, M; Cheng, H. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, N° 11, pp.797-820, 1989.
- [4] Muradov, N. Z.; CO₂ – free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuels for transportation, Proceedings of 12th World Hydrogen Energy Conference, pp.523 - 531, Argentina, 1998.
- [5] Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A. et al..Plasma reforming of methane. Energy & Fuels, Vol. 12, N° 1, pp11-18, 1998.
- [6] Bakken, J. A.; Jesen R.;Monsen B. et al.. Thermal plasma process development in Norway. Pure & Appl. Chem., Vol. 70, N° 6, pp. 1223-1228, 1998.
- [7] Steimberg, M.. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999.
- [8] Benson, S.M.; Chandlu, W.; Edmonds, J. et al.. Assessment of basic research needs for greenhouse gas control technologies. Office of Energy Research, Department of Energy of USA, 1998.
- [9] Poirier, M.; Sapundzhiev, C..Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 22, N° 4, pp.429 –433, 1997.
- [10] <http://web.mit.edu/newsoffice/nr/1997/plasmatron.html> , 2007.
- [11] Mutaf-Yardimci O.; Saveliev, A. V.; Fridman, A. A. et al.. Employing plasma as catalyst in hydrogen production, vol. 23, n° 12, pp.1109 - 1111 ,1998.
- [12] Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A. et al.. Plasma catalytic reforming of methane. International Journal of Hydrogen Energy, Vol 24, pp 1131-1137, 1999.
- [13] Bromberg, L., Rabinovich, A. et al..Plasma reforming of diesel fuel. American Chemical Society Meeting, March 1999.
- [14] <http://www.hydrogen.org/Knowledge/w-i-energiew-eng3.html#3.2>, 2007.
- [15] Muradov, N. Z.; How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 18, N° 3, pp.211 –215, 1993.
- [16] Fulcheri, L; Schwob, Y.. From methane to hydrogen, carbon black and water. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 20, N° 3, pp.197 –202, 1995.

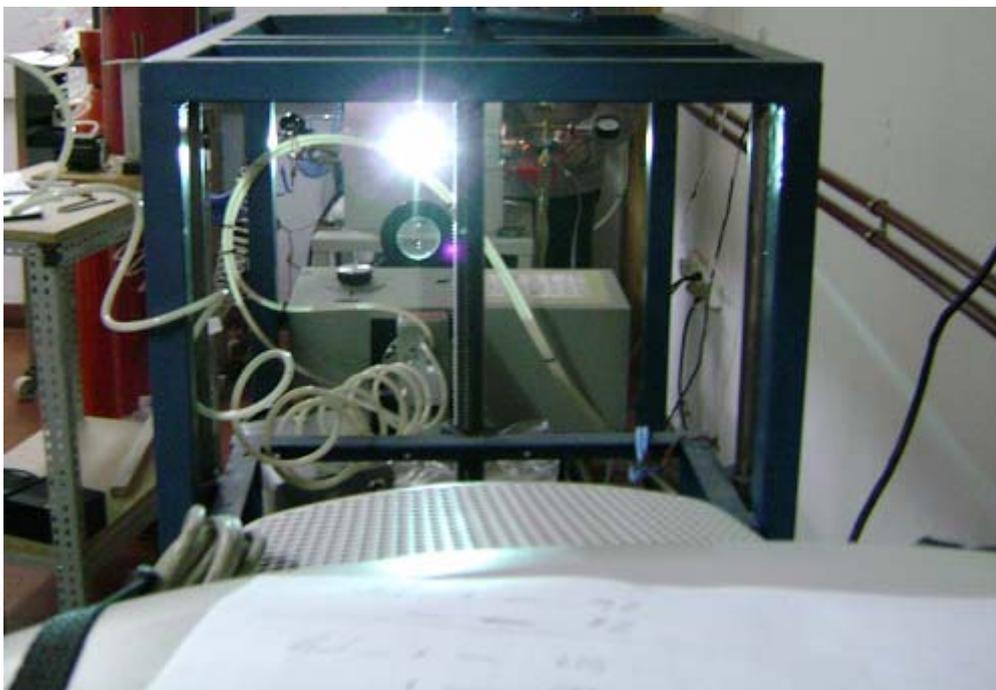
- [17] Bromberg, L.; Cohn, D. R. and Rabinovich, A.. Plasma reformer-fuel cell system for decentralized power applications. Int. J. Hydrogen Energy, Vol 22, N° 1, pp.83 – 94, 1997.
- [18] http://www.mme.gov.br/sen/dadhist/Tsinop_p.htm, 2001.
- [19] <http://www.hceco.com/summary.html>, 2007.
- [20] <http://www.bellona.no/data/dump/0/04/34/5.html>, 2001.
- [21] <http://www.sintef.no/units/matek/2420/242021/Activities/Plasma/carbon.htm>, 2007.
- [22] Lynum, S.; Hildrum, R. ; Hox, K. et al.. Kvaerner based technologies for enviromentally friendly energy and hydrogen production. Proceedings of 12th World Hydrogen Energy Conference, p.637-645, Argentina,1998.
- [23] ROTH, J. R.; Industrial Plasma Engineering. Volume 1: Principles, 1º Edição, Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, 1995.
- [24] TROTTA, B. P.; Barreiras de Difusão para o Hidrogênio em Aço API 5LX-65 Criadas por Nitretação Iônica por Plasma Pulsado. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.
- [25] Naches, J. L.; Nitruración iónica de aceros. Estudio espectroscópico de la región de caída de cátodo en distintas condiciones. Trabajo Especial de Licenciatura en Física, IFIR/UNR, Argentina, 2000.
- [26] Thorne, A.; Litzén, U.; Johansson, S. Spectrophysics: Principles and Applications. 1 Edição, Springer, 1999.
- [27] http://www.reo.co.uk/kbase_article/24, 2006.
- [28] Delcroix J. L., Introducción a la teoría de gases ionizados, Editorial Alhambra S.A., 1968.
- [29] Fulcheri, L; Schwob, Y; Flamant, G.; Comparison Between New Carbon Nanostructures Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades. J. Phys. III France, 7, pp.491 –503,1997.
- [30] G.Grigioni, Espectroscopia optica de enision en equipos PF, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Rosario, FCEIA ,1995.
- [31] Reader, J.; Corliss, C. H.; Wiese, G. L. and Martin, G. A.; Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions, Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities, Natl. Stand. Ref. Data Ser.; Natl. Bur. Stand. U.S., 1980.
- [32] Reader, J. and Corliss, C. H. Line Spectra of the Elements, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, U.S., 1979.
- [33] web site: [http:// physcis.nist.gov](http://physcis.nist.gov), 2007.

- [34] Gloker, B., Nentwig, G., Messerschmid, E., 1-40 kW steam respectively multi gas thermal plasma torch system, Vacuum 59, pp 35-46, 2000.
- [35] International Union of Pure and Applied Chemistry. Recommended Terminology For The Description of Carbon as a Solid. IUPAC Recommendations, 1995.
- [36]<http://www.cabotcorp.com/cws/businesses.nsf/CWSID/cwsBUS02072001032345PM7229?OpenDocument&bc=Products+%26+Markets/Technical+Papers&bcn=23/3034&entry=product> ,2005.
- [37]. Zielinski, T.; Kijenski, J. (2005). Plasma carbon black the new additive for plastics. Composites: Part A 36, pp. 467-471.
- [38]
http://www.columbianchemicals.com/Markets_Applications/IndustrialCarbonBlack/ ,2006.
- [39] http://www.the-infoshop.com/press/fd29486_en.shtml, 2006.
- [40] Montenegro, R.; Koo Pan, S. Complexo Químico – Negro de Fumo . BNDS, Informe Setorial, nº09,1998.
- [41] ABIQUIM. Anuário da Indústria Química Brasileira, 2005.
- [42] <http://www.lightempresas.com.br/atendimento/tarifas/tevalor.shtml>, 2006.
- [43]<http://portal.gasnatural.com/servlet/ContentServer?gnpag=4-60-¢ralassetname=4-60-1-1-7-0> , 2006.
- [44] Columbian Chemicals Company (2005). North American Price List Rubber Carbon Blacks. October, 2001.
- [45] *SRI Chemical Economics Handbook*, 2002
- [46] http://www.solartoday.org/2004/may_june04/h2_afford_it.htm , 2006.
- [47] http://www.the-infoshop.com/study/fd29486_carbon_black.html, 2006.

EXPERIMENTOS NO GFP/IFIR

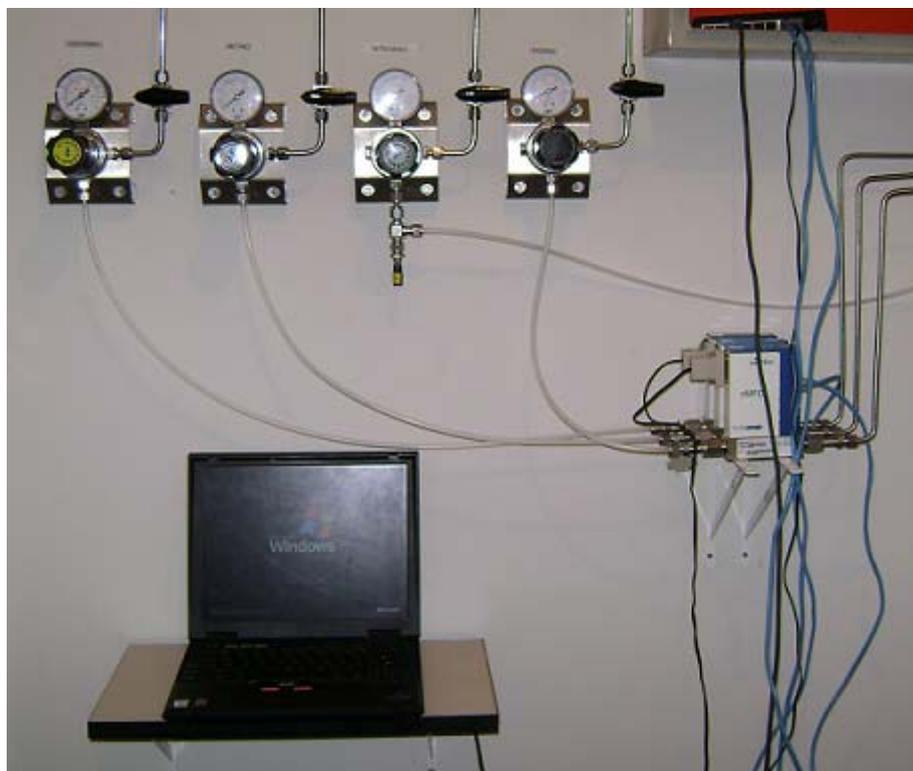


Fotografia A1– Vista da caixa de Proteção

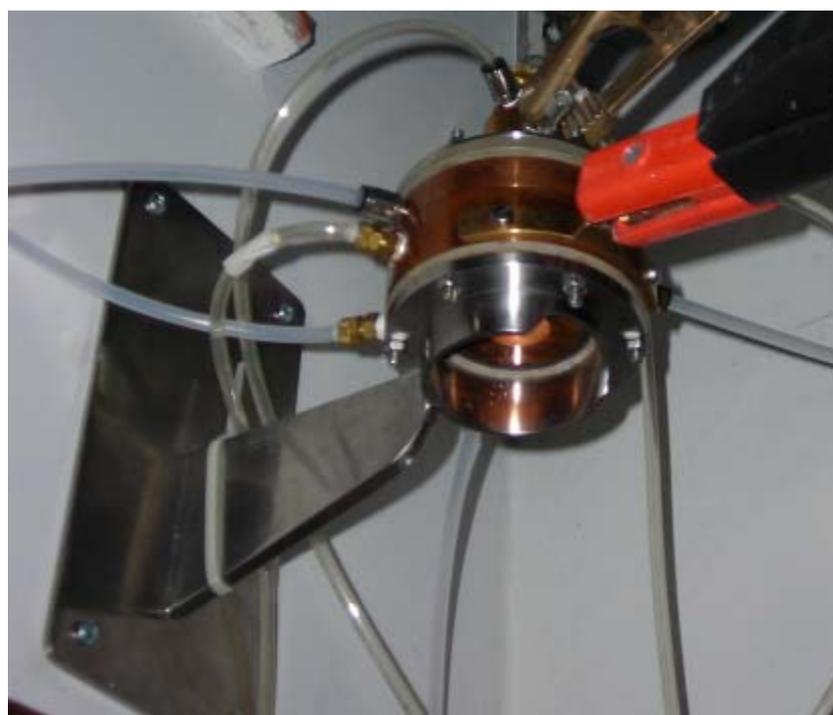


Fotografia A2– Vista parcial do espectrôscópio e do plasma no momento em que se realizava uma observação espectroscópica.

**BANCADA LABORATORIAL DA PIRÓLISE A PLASMA DO METANO
(LABORATÓRIO DE HIDROGÊNIO – UFRJ/COPPE)**

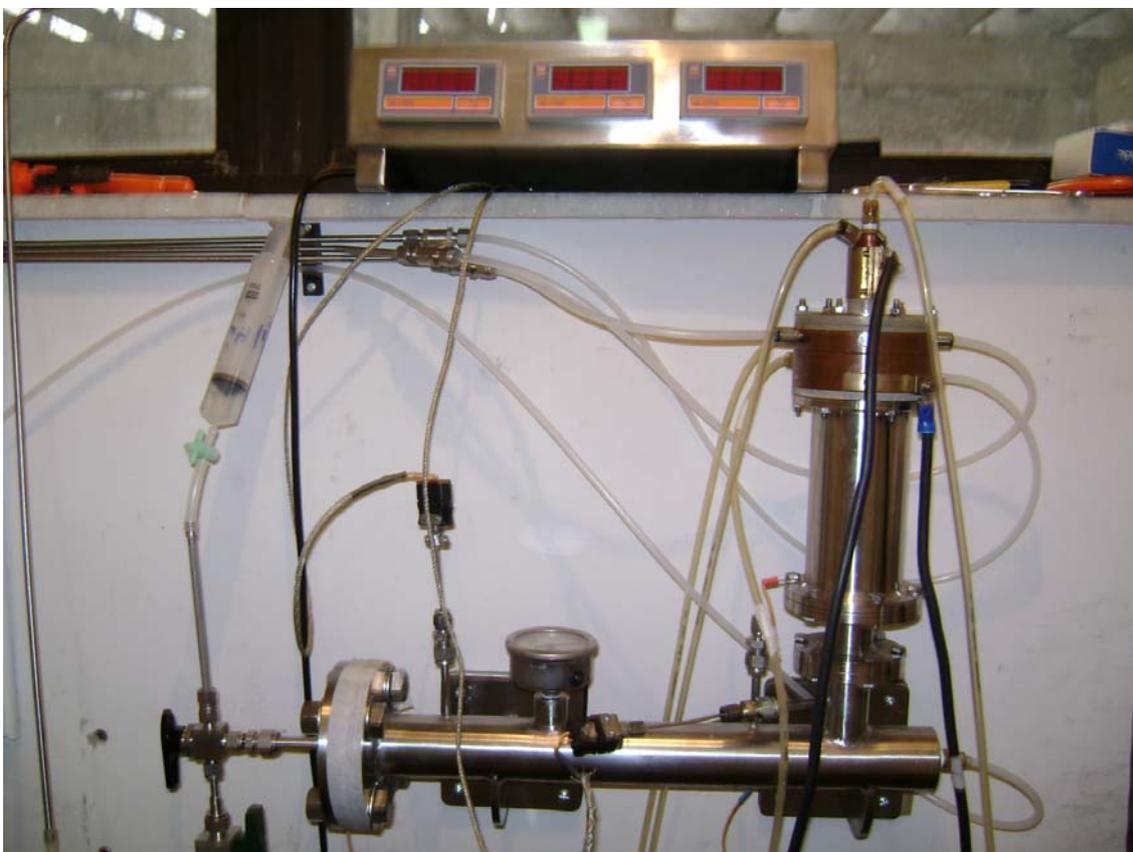


Fotografia B1 – Controle do fluxo de gases – Fluxímetros, computador pessoal e válvula agulha (fluxo de nitrogênio)



Fotografia B2 – Vista da parte superior do reator (tocha a plasma)

(CONTINUAÇÃO)



Fotografia B3 – Reator de pirólise, seção de resfriamento, tela filtrante e sistema para coleta de amostras gasosas.

REATOR DE PIRÓLISE A PLASMA - PILOTO



Fotografia D1 – Reator a plasma em escala piloto



Fotografia D2 – Reator a plasma em escala piloto