



OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DESCARBONIZAÇÃO DE METANO SOBRE CATALISADOR CuNiAl

Taís Espíndola Machado¹, Marla Azário Lansarin¹, Oscar William Perez-Lopez¹

¹Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: {taisesp, marla, pere z }@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: Gás natural; descarbonização; catalisador co-precipitado; hidrogênio.

Resumo: O hidrogênio é considerado uma fonte de energia ideal, pois sua combustão não gera contaminantes, apenas água. Dentre os processos disponíveis para produção de hidrogênio, destaca-se a decomposição catalítica do metano pois, ao contrário do que ocorre na reforma à vapor e na oxidação parcial, nessa rota não há produção de CO. No presente trabalho, a taxa da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisador CuNiAl para obtenção de hidrogênio puro, foi determinada. O catalisador, preparado por co-precipitação, foi separado em quatro faixas de granulometria a fim de se determinar a influência da difusão interna à partícula na velocidade da reação. Em uma termobalança, cada amostra foi calcinada a 600°C, utilizando-se ar sintético. Após, foi realizada a ativação com uma mistura H₂/N₂. Na seqüência, foi feita a descarbonização com uma mistura CH₄/N₂ a 600°C durante duas horas. Os resultados obtidos mostram que, nas condições estudadas, os efeitos difusivos não influenciam significativamente a velocidade da reação, tendo ficado estabelecida a granulometria adequada aos objetivos deste trabalho. A seguir, a reação foi realizada sob diferentes temperaturas e concentrações de metano, o que permitiu determinar sua taxa. Observou-se, também, que o carbono formado durante a reação apresenta a forma de nanotubos.

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado uma fonte de energia ideal, pois sua combustão não gera contaminantes, apenas água. Aproximadamente metade da produção total de hidrogênio provém do gás natural, sendo a maior parte através do processo de Reforma à Vapor (Bai, 2005). Além da Reforma à vapor, é possível produzir hidrogênio pela Reforma à seco, pela Oxidação Parcial, pela Decomposição Catalítica do Metano entre outros. Dentre esses processos, destaca-se a decomposição catalítica do metano, representada abaixo:



Nesta rota não há produção de CO, ao contrário do que ocorre na reforma a vapor e na oxidação parcial. Assim, o hidrogênio obtido é de alta pureza, podendo ser utilizado diretamente em células a combustível (Takenaka et al., 2004).

Além disso, há registros de que o carbono, produto da reação, se deposita sobre o catalisador na forma de nanotubos (Villacampa et al., 2003, Perez-Lopez, 2005 e Perez-Lopez e Senger, 2004). Os nanotubos de carbono têm se tornado um dos campos mais ativos na nanociência e



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

nanotecnologia, devido às suas propriedades excepcionais (Serp et al., 2003).

Os catalisadores usados para esta reação são, muitas vezes, baseados em metais de transição como Ni, Fe, Co etc., os quais mostram boa atividade (Bai et al., 2005). Em particular, os catalisadores que contêm Ni têm atraído a atenção da maioria dos pesquisadores devido a sua alta atividade catalítica e capacidade de produzir nanotubos de carbono em temperaturas moderadas, 500-700°C (Aiello et al, 2000). A adição de outros metais como Cu e Pd em catalisadores de Ni leva a um crescimento da sua estabilidade, além da formação de nanotubos com diferentes estruturas (Takenaka et al., 2003).

Um dos problemas da produção de hidrogênio por decomposição catalítica é a desativação do catalisador pela deposição do carbono formado na sua superfície. Muitos autores estudaram a regeneração do catalisador através da gaseificação deste carbono com vapor, CO₂ ou O₂ (Otsuka et al., 2004, Villacampa et al., 2003, Takenaka et al., 2004 e Aiello et al., 2000).

No presente trabalho foram determinados os parâmetros cinéticos da descarbonização do metano sobre catalisador co-precipitado de CuNiAl e a melhor condição para a sua regeneração. Este catalisador foi desenvolvido no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tendo sido objeto de outras publicações (Perez-Lopez, 2005 e Perez-Lopez e Senger, 2004).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes catalíticos foram realizados em uma termobalança modelo SDT Q600, TA instruments. A seguir são descritos os materiais e métodos utilizados na preparação do catalisador e nos testes de atividade.

2.1 Preparação do Catalisador

O catalisador CuNiAl (11/55/33, molar) foi preparado por um método de co-precipitação contínua, a partir de soluções de nitratos dos metais e de carbonato de potássio como agente precipitante. A co-precipitação foi realizada em um reator contínuo encamisado a 60°C, com agitação, mantendo-se pH constante (8±0,1) através do ajuste da vazão das soluções. O material precipitado foi cristalizado por 1 h, filtrado a vácuo e seco por 24 h

a 90°C. A massa de catalisador obtida foi moída e separada em quatro faixas de granulometria: 0,3551<dp<0,4117 mm, 0,248<dp<0,3551 mm, 0,175<dp<0,247 mm e fundo (dp<1,75 mm).

2.2 Testes Catalíticos

Testes preliminares para avaliar a influência da transferência de massa interna à partícula foram realizados em uma termobalança. As amostras de catalisador, separadas em quatro faixas granulométricas, foram primeiramente submetidas a tratamento térmico com ar sintético a 600°C por 6h (taxa de aquecimento 10°C/min). A seguir, foram ativadas com uma mistura N₂/H₂ (80/20) a 500°C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As condições sob as quais deve ser realizada a ativação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de redução e composição do gás redutor) ficaram estabelecidas em trabalho precedente (Perez-Lopez, 2005). Na seqüência, a reação foi realizada com uma mistura CH₄/N₂, em diferentes proporções, a 600°C. O tempo de reação foi limitado em duas horas.

Tendo sido escolhida a faixa granulométrica adequada aos objetivos deste trabalho, foi necessário estabelecer o intervalo de temperatura no qual deveriam ser realizados os ensaios para a determinação da taxa da reação. Assim, um ensaio de varredura foi realizado. Neste, uma amostra do catalisador, calcinado e ativado, foi utilizada para realizar a reação entre 500 e 750°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram fixados patamares nas temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C, permanecendo-se 20 minutos em cada patamar.

Os testes para determinação da taxa da reação de decomposição do metano foram feitos em uma termobalança. O equipamento mostrou uma boa repetibilidade, com desvio de 1,5%, e todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em duplicata. Nestes testes, amostras do catalisador calcinado, na faixa de granulometria escolhida, foram ativadas nas condições já descritas. Inicialmente a concentração de metano foi mantida constante, variando-se a temperatura (500-600°C). Na seqüência, a temperatura foi mantida constante (600°C) e variou-se a concentração de metano (0,5-1,25 gmol/m³).

Ciclos de reação-regeneração foram avaliados com diferentes temperaturas e tempos de regeneração. Após duas horas de reação, a 600°C e concentração



17,18 e 19 de outubro de 2006

de CH_4 $1,25 \text{ gmol/m}^3$, o metano era removido da linha por purga com nitrogênio e o ar sintético adicionado para oxidação do carbono. Esta seqüência reação-regeneração foi repetida várias vezes. A regeneração foi realizada em diferentes temperaturas e tempos. Para cada condição foram feitos no mínimo, três ciclos de reação-regeneração. Na condição ótima escolhida, foi realizado um teste inserindo uma etapa de redução com N_2/H_2 após cada regeneração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação da velocidade da reação é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, quando a difusão interna controla o processo. Para avaliar essa possível influência, foi construída a Figura 1, onde se pode ver o efeito do diâmetro da partícula na taxa de formação de carbono. Três das quatro faixas estudadas mostraram comportamento semelhante, indicando que não há influência significativa da difusão interna à partícula na taxa de formação de carbono. A amostra do fundo, de menor diâmetro, não apresentou boa repetibilidade e sua taxa foi diferente das demais. Isto ocorreu, possivelmente, por que nestes diâmetros a amostra pode sinterizar mais facilmente.

Como consequência destes ensaios ficou estabelecida a faixa granulométrica adequada aos experimentos: $0,248 < dp < 0,3551 \text{ mm}$.

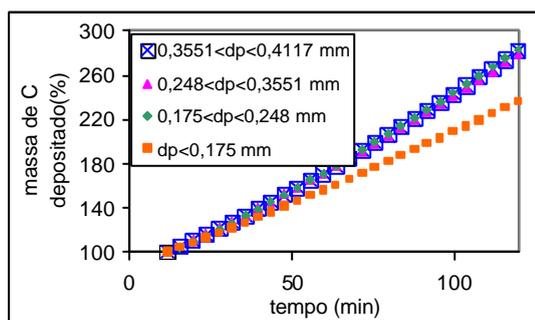


Figura 1 – Influência da granulometria na massa de carbono formado.

Os resultados obtidos para reação realizada a 600°C e diferentes concentrações de metano estão ilustrados nas figuras 2 e 3. O aumento na concentração de metano é acompanhado por um aumento na massa de carbono formado e na velocidade da reação. As curvas das taxas de formação de carbono foram obtidas a partir da derivada numérica da massa de carbono formado. O comportamento aparentemente linear, observado na

Figura 2, com correlação de aproximadamente 0,998, indicaria uma taxa constante, mas a Figura 3 mostra que as derivadas (taxas) crescem durante as duas horas de reação. Nos primeiros 10 minutos a taxa cresce rapidamente, é o chamado período de nucleação, quando a taxa acelera até que todas as partículas sejam capazes de formar filamentos (Alstrup and Tavares, 1993, Snoeck et al., 1997; Toebe et al., 2002). A partir daí, a taxa de formação de filamentos de carbono deveria ser constante (Villacampa et al., 2003 e Snoeck et al., 1997). No entanto nota-se que a taxa continua crescendo, mesmo que lentamente, após este período inicial, indicando que ainda há formação de novos núcleos. Isso pode ser explicado pelo fato do catalisador continuar ativando, o que leva a nucleação de novos sítios, que se somam aos já formados. Comportamento semelhante foi observado por Snoeck et al. (1997) e Zhang e Smith (2005). Um teste com quatro horas de reação foi realizado, e neste, aos 140 minutos, a taxa da reação tornou-se constante, indicando que a partir de então há apenas o crescimento e não mais a formação de novos filamentos.

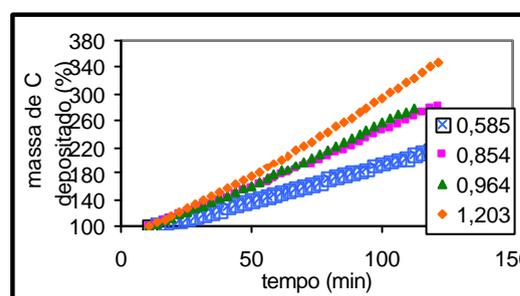


Figura 2 – Influência da concentração de metano (em gmol/m^3) no gás reagente na massa de carbono formado.

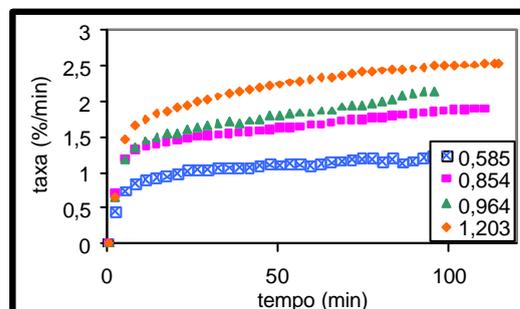


Figura 3 – Influência da concentração de metano (em gmol/m^3) no gás reagente na taxa de formação de carbono.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
V-Oktober Fórum – PPGEQ



17,18 e 19 de outubro de 2006

No cadinho de uma termobalança, a temperatura e a concentração do reagente são aproximadamente constantes ao longo do leito de catalisador e a conversão do reagente é muito baixa. Assim sendo, pode-se aplicar o tratamento dado a um reator diferencial, tal como descrito na literatura (FOGLER, 1999):

$$r'_c = k' C_{CH_4}^n \quad (1)$$

onde:

r'_c : taxa de formação de carbono

k' : constante de velocidade de reação

C_{CH_4} : concentração de metano no gás reagente

n : ordem da reação

A diferença entre a taxa constante e a obtida ao final de duas horas de reação foi pequena, assim a última foi utilizada nos cálculos. Plotando-se $\ln(r'_c)$ versus $\ln(C_{CH_4})$, obtem-se k' para 600°C e a ordem da reação, n . A reta obtida apresentou $R^2=0,995$, e os parâmetros cinéticos encontrados foram:

$$k'_{600^\circ C} = 0,00181 \frac{m^3}{g_{cat} \cdot min}$$

$$n = 0,94$$

Para definir a faixa de temperatura adequada para os testes, foi realizado um ensaio com a reação ocorrendo de 500 a 750°C. Observou-se que a taxa de formação de carbono cresce com a temperatura até atingir 700°C, quando começa a cair. Piao et.al (2002) estudaram a reação de descarbonização do metano, em termobalança, sobre catalisador de Ni suportado em Al_2O_3 e obtiveram resultado semelhante, com a perda da atividade começando em 600°C. Nos testes realizados com temperaturas acima de 600°C, a reação ocorreu muito rapidamente, transbordando o cadinho e dificultando a obtenção da taxa. Por isso, a faixa de temperatura escolhida para teste foi de 500 a 600°C. Os resultados da descarbonização do metano em quatro diferentes temperaturas são mostrados nas figuras 4 e 5.

O aumento da temperatura foi acompanhado por crescimento na velocidade da reação. Sendo a reação de primeira ordem, a equação 1 fica:

$$r'_c = k' C_{CH_4} \quad (2)$$

Onde:

$$k' = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

O k' para cada temperatura é calculado pela equação 2 e, da reta $\ln(k')$ versus $1/T$, com $R^2=0,998$, obtem-se o fator de frequência, k_0 , e a energia de ativação, E_a :

$$k_0 = 2,0 \frac{m^3}{g_{cat} \cdot min}$$

$$E_a = 50655 \frac{J}{mol}$$

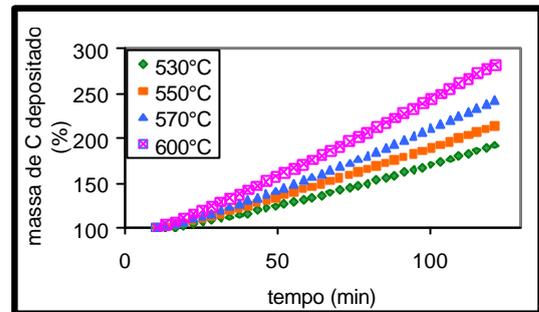


Figura 4 – Influência da temperatura na massa de carbono formado.

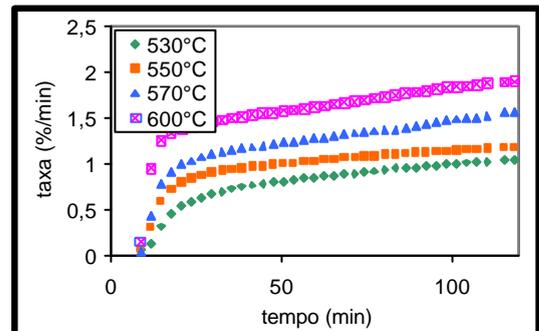


Figura 5 – Influência da temperatura na taxa de formação de carbono.

Villacampa et al. (2003) obtiveram uma energia de ativação para formação de carbono sobre catalisador Ni-Al co-precipitado de 48150J/mol, portanto semelhante àquela obtida no presente trabalho. Taxas de reação constantes (por 400 minutos de reação) para catalisadores de níquel suportados em alumina foram observadas por Li et al. (1997), mas com valores dez vezes maiores (0,17 $mg_C/mg_{cat} \cdot min$). Já Piao et al. (2002), também obtiveram um patamar constante de taxa de reação



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
V-Oktober Fórum – PPGEQ



17,18 e 19 de outubro de 2006

com catalisador níquel-alumina, mas por apenas 10 min, quando o catalisador começou a desativar. As taxas máximas obtidas variaram de 0,17 à 1,0 $\text{mg}_C/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$. Nestes três trabalhos os ensaios foram realizados em termobalança.

Zavarukhin and Kuvshinov estudaram a descarbonização do metano sobre catalisador NiAl co-precipitado usando um microreator de leito fluidizado. As taxas inicialmente atingiram um máximo e depois caíram rapidamente até desativação completa em uma hora de reação, no melhor caso. Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos (Villacampa et al., 2003; Pião et al., 2002; Otsuka et al., 2004).

O catalisador foi submetido a consecutivos ciclos de reação-regeneração, sendo a reação realizada em condição severa, maior concentração de metano ($1,203\text{g mol}^{-3}$). A regeneração por oxidação do carbono formado foi realizada variando-se a temperatura e o tempo de regeneração.

As figuras 6 e 7 mostram os resultados para os diversos ciclos reação-regeneração na condição ótima obtida, 560°C e 30 min.

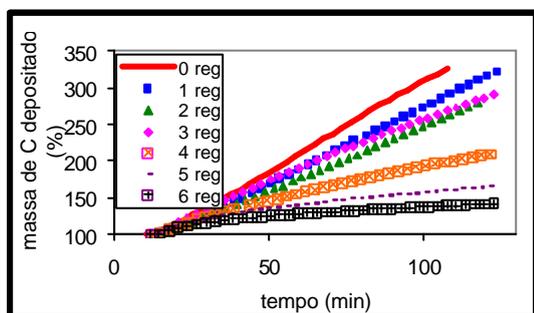


Figura 6 – Influência do número de regenerações na massa de carbono formado.

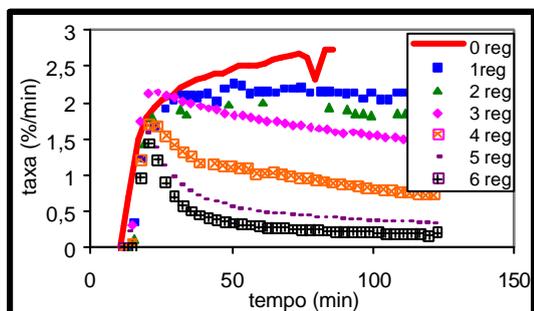


Figura 7 – Influência do número de regenerações na taxa de formação de carbono.

Observa-se que com até três regenerações a perda de atividade é pequena e que a partir da primeira regeneração a taxa, após o período inicial de nucleação, não é crescente. Com uma única regeneração a taxa é aproximadamente constante e, a partir de então, existe um máximo, evidenciando a perda de estabilidade do catalisador. Com o aumento do número de regenerações esse comportamento é acentuado. Essa diminuição na taxa da reação pode ser devida a um aumento de tamanho dos cristais de níquel durante o estágio de regeneração (Villacampa et al., 2003).

Na regeneração com O_2 , o Ni metálico pode ser parcial ou totalmente convertido à forma de óxido, o que requer uma nova etapa de redução após cada regeneração. Neste caso, a etapa de redução não foi feita, sendo o catalisador ativado com o próprio metano, nos primeiros minutos da reação.

Um teste foi realizado com etapa de redução utilizando uma mistura H_2/N_2 após cada regeneração nas condições ótimas de regeneração determinadas anteriormente. Este teste indicou que a inclusão de uma etapa de redução, após a regeneração, melhora a atividade do catalisador. Uma publicação sobre a regeneração está sendo preparada.

4 CONCLUSÕES

A descarbonização direta do metano sobre catalisador CuNiAl (11/55/33, molar) é uma rota alternativa para produção de hidrogênio a partir de gás natural. Nas condições estudadas, os efeitos difusivos não influenciam a velocidade da reação, podendo ser desconsiderados, e os parâmetros cinéticos determinados.

O catalisador CuNiAl co-precipitado mostrou-se ativo para temperaturas acima de 500°C , e começa a perder atividade a 700°C .

A taxa, no intervalo de temperatura e concentração estudado, foi crescente, atingindo um patamar constante a partir de 140min. O catalisador mostrou-se bastante estável em ensaio com nove horas de reação.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos de forma satisfatória a partir da temperatura da reação e da composição do gás reagente. Da reta $\ln(r_c')$ versus $\ln(C_{\text{CH}_4})$, com correlação 0,998, obteve-se que a reação é de primeira ordem. O fator de frequência e a energia de ativação obtidos da reta $\ln(k')$ versus



V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

1/T ($R^2=0,995$) foram respectivamente $2\text{m}^3/\text{g}_{\text{cat}}.\text{min}$ e 50655 J/mol .

A melhor condição de regeneração foi a 560°C por 30 min. Nestas condições o catalisador pode ser regenerado mais vezes e com menor perda da atividade quando a etapa de redução foi feita após cada regeneração.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro do CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AIELLO, Rita; FISCUS, Jeffrey E.; LOYE, Hans-Conrad zur; AMIRIDIS, Michael D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. *Applied Catalysis*, v.192, p. 227-234, 2000.
- ALSTRUP, Ib; TAVARES, M. Tereza. Kinetics of Carbon Formation from CH₄ + H₂ on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 139, p. 513-524, 1993.
- BAI, Zongqing; CHEN, Haokan; LI, Baoqing; LI, Wen. Catalytic decomposition of methane over activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 73, p. 335-341, 2005.
- FOGLER, H. Scott. Elementos de engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.
- LI, Yongdan; CHEN, Jiuling; Chang, Liu. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from eitknecht compound precursor. *Applied Catalysis*, v.163, p. 45-57, 1997.
- OTSUKA, Kiyoshi; TAKENAKA, Sakae; OHTSUKI, Hiroshi. Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported-Ni-based catalysts. *Applied Catalysis*, v.273, p. 113-124, 2004.
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; FAGGION, P.; LANSARIN, M.A. Influence of the catalyst activation on the production of carbon nanotubes by methane decomposition. Trabalho apresentado no 3. Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro, 2005.
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A. Estudo da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da decomposição catalítica do metano. Trabalho apresentado no 15. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.
- _____. A. Obtenção de materiais nanoestruturados por decomposição catalítica. Trabalho apresentado no 15. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.
- PIAO, Lingyu; LI, Yongdan; CHEN, Jiuling; CHANG, Liu; LIN, Jerry Y.S. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst. *Catalysis Today*, v. 74, p. 154-155, 2002.
- SERP, Philippe; CORRIAS, Massimiliano; KALCK, Philippe. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis*, v.253, p. 337-358, 2003.
- SNOECK, J. W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst. *Journal of Catalysis*, v.169, p. 250-262, 1997.
- TAKENAKA, Sakae; TOMIKUBO, Yo; KATO, Emi; OTSUKA, Kiyoshi. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. *Fuel* v.83, p. 47-57, 2004.
- TAKENAKA, Sakae; SHIGETA, Yukio; TANABE, Eishi; OTSUKA, Kiyoshi. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v.220, p. 468-477, 2003.
- VILLACAMPA, J. I; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis*, v.252, p.363-383, 2003.
- ZAVARUKHIN, Sergei G.; KUVSHINOV, Gennady G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalysis*, v.272, p.219-227, 2004.
- ZHANG, Yi; SMITH, Kevin J. CH₄ decomposition on Co catalysts: effect of temperature, dispersion, and the presence of H₂ or CO in the feed. *Catalysis Today*, v. 77, p. 257-268, 2002.