

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Decomposição Catalítica do Metano para Produção de Hidrogênio

AUTORES:

Natanael A. Hermes, Marla A. Lasarin, Oscar W. Perez-Lopez

INSTITUIÇÃO:

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Abstract

The methane decomposition over Co-Al based catalyst has been studied in this work. The effect of some reaction conditions, such reaction temperature, composition of feed and pretreatment of the catalyst were investigated. The catalyst was obtained by the coprecipitation method and characterization was made by TGA and TPR analysis. The activity tests were carried out in a thermobalance, between 500-700°C, during 2-3 hours, with 10mg of catalyst. The results have shown that carbon deposition rate and therefore, the hydrogen production increases with the temperature. Moreover, the reaction rate was higher for pre-activated samples. The presence of hydrogen in the feed made reaction rate decrease, until almost zero, at 10%v/v of H₂ in the feed.

Introdução

Há algum tempo, a humanidade demonstra preocupação em definir um combustível que possa substituir o petróleo, pois este é uma fonte esgotável. Nesse contexto, o hidrogênio vem despontando como uma das formas de energia mais promissoras [1], principalmente quando se trata das questões ambientais, uma vez que seu uso como combustível produz apenas água como resíduo. Este trabalho visa à produção de hidrogênio a partir da decomposição catalítica do metano, principal constituinte do gás natural. É uma rota alternativa para a produção de hidrogênio, pois não há produção de gases CO_x, sendo que os únicos produtos são hidrogênio e carbono sólido. Industrialmente, o hidrogênio é obtido por reforma a vapor do gás natural, produzindo uma mistura de H₂/CO e CO₂. O CO é convertido a CO₂ através da reação com vapor d'água (*shift*). A vantagem da decomposição catalítica sobre as rotas tradicionais é a alta pureza do hidrogênio obtido, permitindo que ele seja utilizado diretamente em células a combustível [2].

A reação de decomposição catalítica do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) é endotérmica ($\Delta H_{298} = 75.6$ kJ/mol) e o uso de catalisadores diminui consideravelmente a temperatura de reação. Os metais mais empregados são os de transição (Ni, Co, Fe) [3]. A habilidade destes metais para catalisar este tipo de reação está ligada ao fato de possuírem orbitais “d” não-preenchidos e, por esta razão, são capazes de interagir com as moléculas de metano, desestabilizando-a [4]. Além disso, a estequiometria indica aumento no número de mols, acarretando num aumento de volume, fazendo com que a reação seja preferencialmente executada sob baixas pressões, usualmente à pressão atmosférica [5]. Esta reação de decomposição do metano diretamente em hidrogênio e carbono tem despertado grande interesse por ser uma rota alternativa para produção de hidrogênio a partir do gás natural, tendo sido abordada com certa frequência em estudos científicos [6-8].

Este trabalho tem por objetivo verificar o desempenho de um catalisador de Co-Al preparado por coprecipitação contínua. Para isso, testes de atividade foram feitos em diferentes temperaturas entre 500 e 700°C, variando-se as condições de alimentação dos gases e pré-tratamento do catalisador. O catalisador em questão contém 66,6mol% de cobalto e 33,3mol% de alumínio e daqui pra frente será referenciado como Co66Al33.

Metodologia

O catalisador de Co-Al foi preparado por coprecipitação contínua, à partir dos nitratos dos metais, usando uma solução de carbonato de sódio como precipitante. A coprecipitação foi executada em reator CSTR encamisado, no qual as soluções eram continuamente adicionadas com auxílio de bombas peristálticas. A temperatura era mantida constante em 50°C e o pH em 8. O precipitado recolhido foi levado para cristalização, a 50°C sob agitação constante, por 1h. O material cristalizado foi lavado sob filtração a vácuo e posto para secar em estufa a 80°C, durante 24h. O material seco foi moído e peneirado até atingir a granulometria de interesse. Por fim, o catalisador foi calcinado a 600°C durante 6h, com ar sintético a uma vazão de 50ml/min.

Os ensaios de atividade foram realizados em uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600). Nesse equipamento, a reação é monitorada pelo aumento de massa do catalisador, uma vez que para cada mol de metano que reage, um mol de carbono é depositado sobre o catalisador. Com isso, é gerada uma curva que representa o aumento de massa com o tempo. A taxa de reação pode ser relacionada com a inclinação das curvas. Mais precisamente, a inclinação da reta tangente em um determinado ponto de cada curva permite calcular a taxa de deposição de carbono (molC/min). Com isso, pode-se determinar a taxa de reação ($\text{molCH}_4/\text{h} \cdot g_{\text{cat}}$). Os testes foram realizados aquecendo-se o forno até a temperatura de reação, a uma taxa de 10°C/min, mantendo-se nesta temperatura por um período pré-determinado. A alimentação era constituída de metano diluído em nitrogênio na proporção igual a 1:99ml/min ($\text{CH}_4:\text{N}_2$). Também foram feitos testes com hidrogênio presente na alimentação. Nos testes com pré-tratamento do catalisador, fez-se redução com 10ml/min de H_2 e 90ml/min de N_2 , aquecendo-se até 700°C a 10°C/min e mantendo em 700°C por 1h. Após esse período, eram ajustadas a temperatura e a alimentação para as condições de reação. A vazão dos gases foi controlada por controladores de fluxo de massa. A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 10mg.

O catalisador foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) e por redução a temperatura programada (TPR). Ambas foram também realizadas na termobalança em questão. A TGA foi feita com ar sintético a 100ml/min, até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A TPR foi feita com 10ml/min de H_2 e 90ml/min de N_2 , até 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Resultados e Discussão

Caracterização do Catalisador

A análise termogravimétrica do catalisador Co66Al33 pode ser contemplada na figura 1. Durante o teste ocorrem dois picos de perda de massa, um a 208°C e outro a 260°C. Observa-se também um pequeno pico, em torno de 400°C. Entretanto, a amostra continua perdendo massa, porém de forma mais suave, até por volta de 600°C. Estes resultados mostram que a temperatura adotada para calcinação é satisfatória.

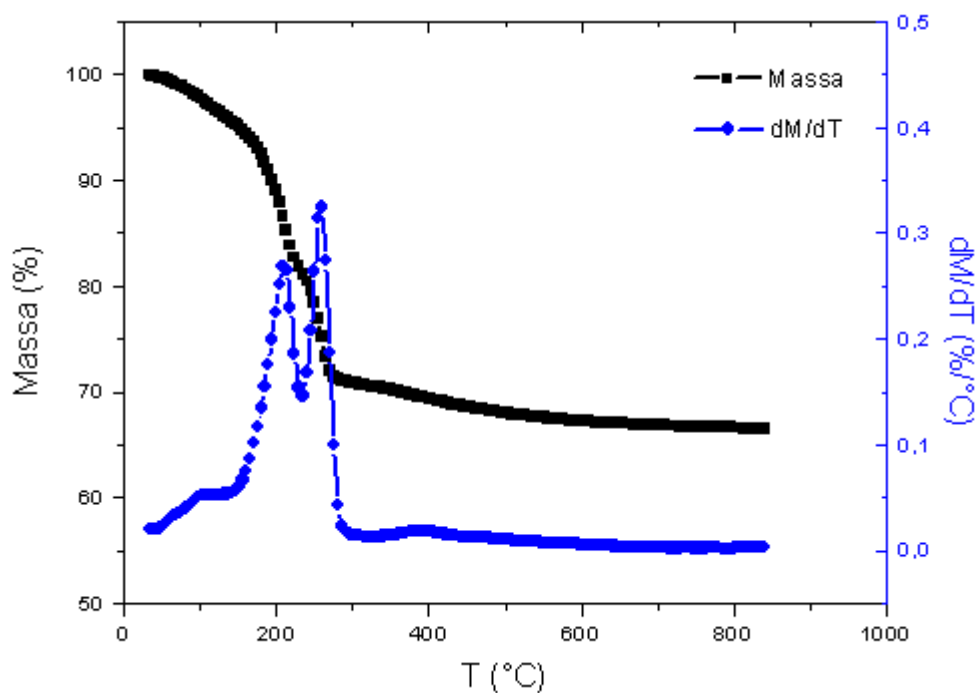


Figura 1: TGA do catalisador antes da calcinação

Na figura 2 é apresentada a curva de TPR para a amostra calcinada.

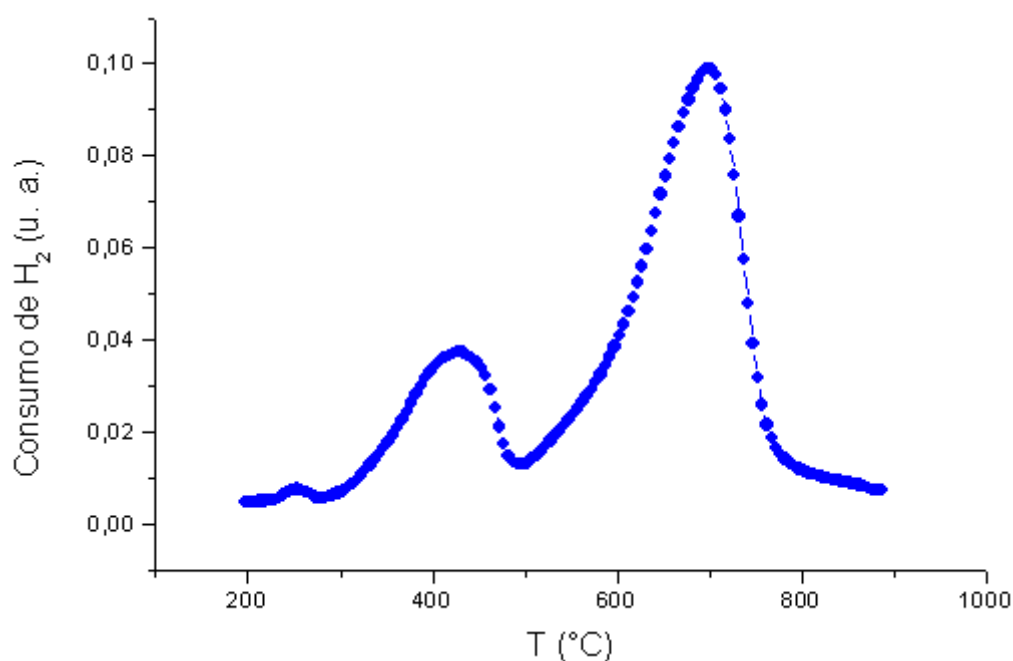


Figura 2: TPR do catalisador calcinado

Observa-se que ocorreram dois picos relativos à redução dos óxidos metálicos. O primeiro, que ocorre em torno de 430 $^{\circ}\text{C}$, corresponde à redução do CoO . Já o segundo, que ocorre em torno de 700 $^{\circ}\text{C}$, corresponde à redução do óxido misto (CoAl_2O_4), que é mais estável, portanto mais difícil de ser reduzido a Co^0 [9,10]. Baseando-se nestas informações, determinou-se que a temperatura de redução usada nos testes seria 700 $^{\circ}\text{C}$.

Ensaio de Atividade

A figura 3 apresenta os resultados para as reações sem pré-tratamento com hidrogênio, para temperaturas entre 500 e 700°C. Nestas reações houve alimentação de metano durante todo o teste. As curvas de ganho de massa representam a deposição de carbono e, portanto, o hidrogênio produzido. Em alguns ensaios houve excesso de carbono formado, levando à descontinuidade das curvas, ou ainda, à interrupção do ensaio.

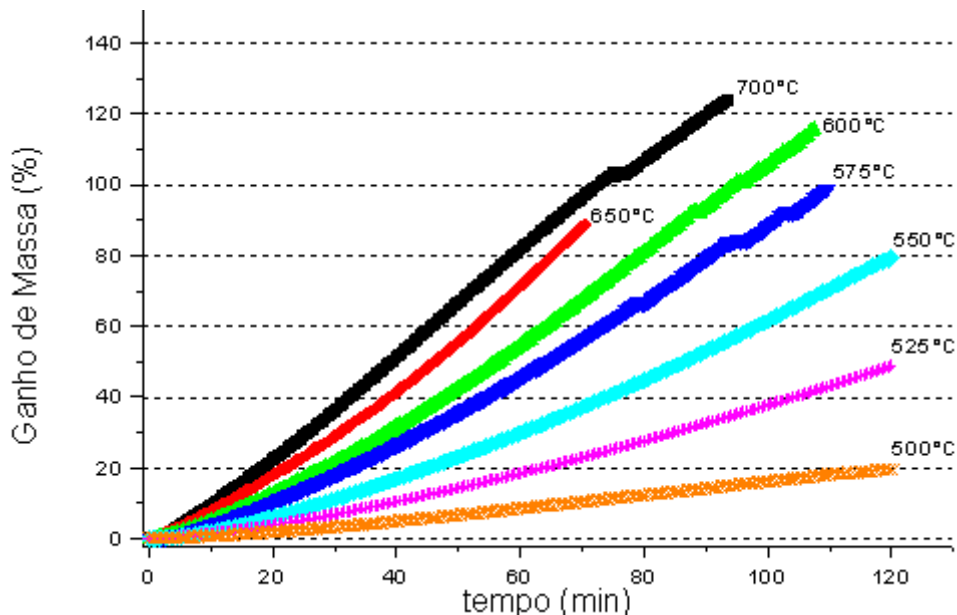


Figura 3: Influência da temperatura para reações sem pré-tratamento

Para cada temperatura, observa-se uma inclinação diferente, sendo que quanto maior a inclinação, maior é a taxa de reação e, conseqüentemente, maior a produção de hidrogênio. Como era de se esperar, a taxa de reação foi maior para 700°C e menor para 500°C.

A figura 4 apresenta os resultados para reações com pré-tratamento com hidrogênio (redução), para temperaturas entre 500 e 650°C.

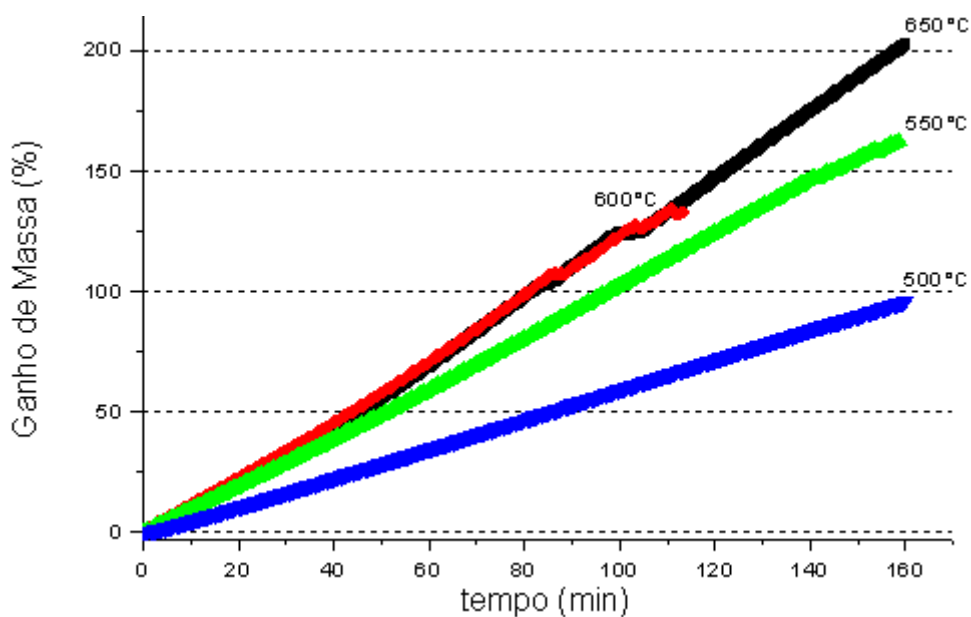


Figura 4: Influência da temperatura para reações com pré-redução

Novamente, a taxa de deposição de carbono aumenta com a temperatura. Entretanto, é praticamente a mesma para 600 e 650°C. Os gráficos das figuras 3 e 4 mostram que a taxa de deposição de carbono comporta-se quase como uma reta. Por isso, para efeito de comparação, foi calculada uma taxa média de reação para cada temperatura. A figura 5 mostra um gráfico com as taxas médias de reação ($-r_{CH_4}$), calculadas para cada temperatura de reação, tanto para o catalisador pré-ativado em H_2 , quanto para o catalisador sem ativação (autoativação).

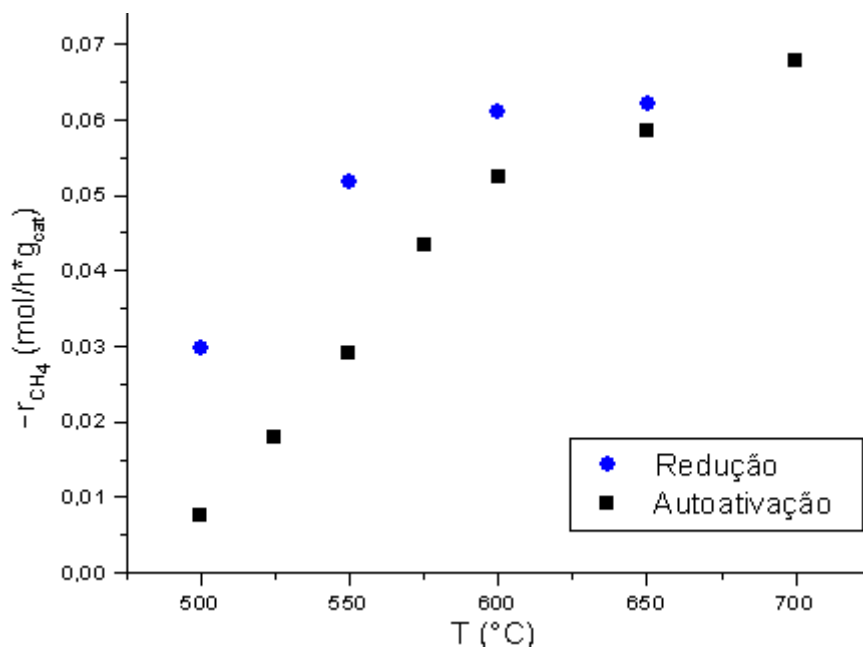


Figura 5: Taxas médias de reação

Observando a figura 5, pode-se notar a influência do pré-tratamento sobre a taxa de reação, sendo esta maior para os testes com pré-redução. No entanto, nota-se que a diferença diminui quando aumenta a temperatura da reação.

A fim de avaliar melhor o efeito do pré-tratamento, na figura 6 é apresentada uma comparação para os resultados obtidos a 550°C.

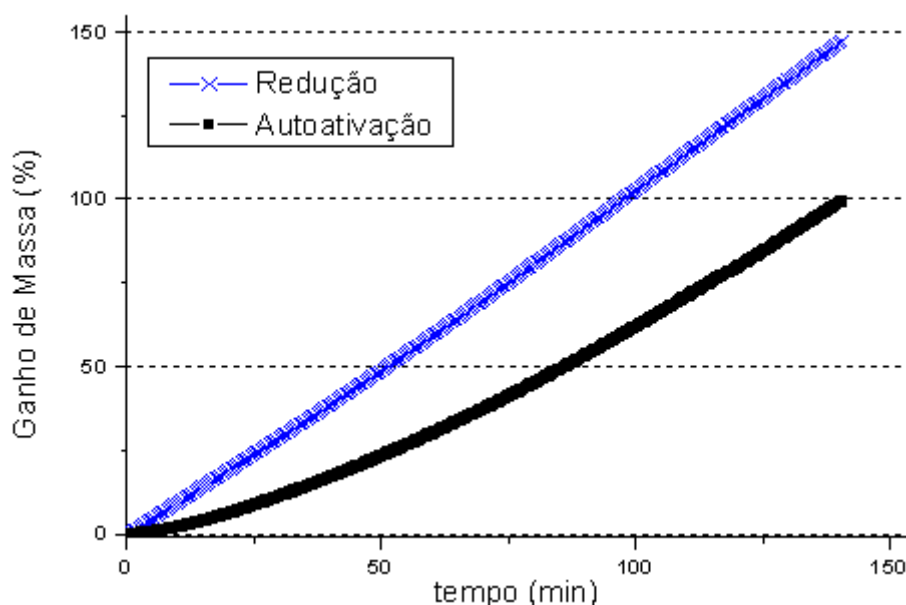


Figura 6: Efeito do pré-tratamento para a reação a 550°C

A figura 6 mostra que além de a taxa de reação ser maior para o catalisador pré-ativado com hidrogênio, observa-se que a taxa de reação se manteve constante ao longo do ensaio, o que não aconteceu para a amostra sem pré-redução. A curva de deposição de carbono da amostra não reduzida (autoativada) mostra que a taxa de reação aumenta até aproximadamente 90 minutos de reação, após o qual, se mantém constante, tendo em vista que a partir deste ponto, a curva de deposição de carbono apresenta um comportamento linear. Este resultado mostra que a autoativação ocorre gradualmente e termina aproximadamente 90 minutos após iniciada a reação (a 550°C).

Os resultados dos ensaios realizados com atmosferas contendo entre 0 e 10% de H_2 na alimentação são apresentados na figura 7. Para estes ensaios as amostras foram previamente reduzidas a 700°C.

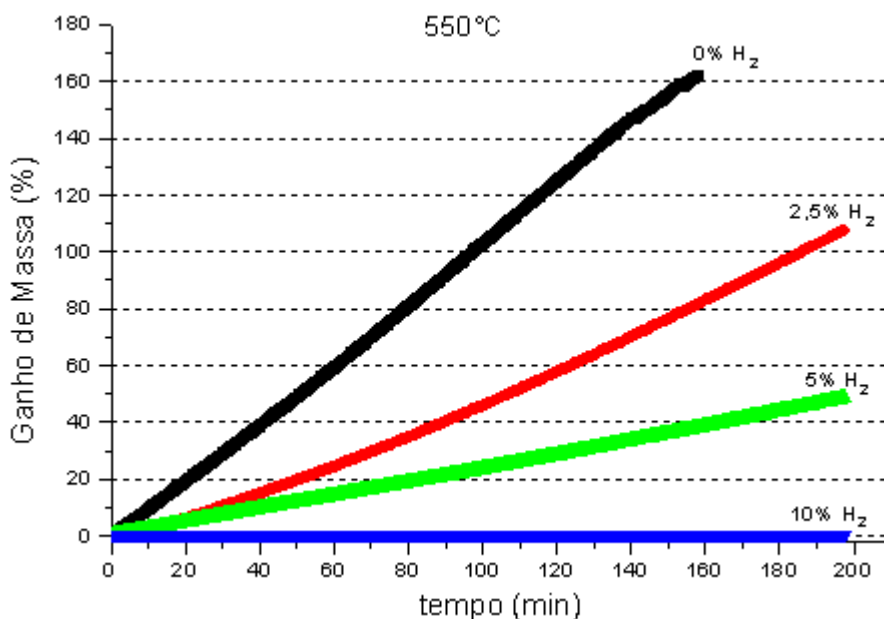


Figura 7: Efeito da presença de H_2 na alimentação (550°C)

Observa-se que o aumento do teor de H_2 na alimentação diminui significativamente a taxa de deposição de carbono e, conseqüentemente, a conversão de metano. Para uma concentração de 10% de H_2 , a taxa de reação é praticamente nula. Estes resultados mostram o efeito inibidor do hidrogênio, deslocando o equilíbrio da reação, o que permitiria controlar a velocidade da reação, visando aumentar o tempo de campanha do catalisador.

Conclusões

A taxa de deposição de carbono e, conseqüentemente, a taxa de produção de H_2 , aumentam com a temperatura, independentemente da forma de ativação.

A ativação em atmosfera redutora aumenta a taxa de produção de H_2 , para uma mesma temperatura.

A autoativação ocorre gradualmente e paralelamente com a reação.

A diferença na taxa de produção de H_2 entre catalisadores ativados e sem ativação diminui com a temperatura de reação.

A taxa de reação é fortemente afetada pela concentração de H_2 na corrente de alimentação.

Agradecimentos

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. S. Penner. *Energy* 31, 33–43, 2006
2. J. Li, K. J. Smith, *Applied Catalysis A: General* 349, 116–124, 2008
3. A. Konieczny et al., *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 264 – 272, 2008
4. A.-C. Dupuis, *Progress in Materials Science* 50, 929–961, 2005
5. M. Inoue et al., *Diamond & Related Materials* 17, 1471–1475, 2008
6. J.I. Villacampa et al., *Applied Catalysis A: General* 252, 363–383, 2003
7. O. W. Perez-Lopez, A. Senger, *Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2004
8. J. Ashok et al., *Catalysis Communications* 9, 164–169, 2008
9. P. Benito et al., *Chemical Engineering Journal* 149, 455–462, 2009
10. L. Zardin, M. Lansarin, O. W. Perez-Lopez, *Anais do XIV Congresso Brasileiro de Catálise*, 2007