

0733 – PT5 – 059

## OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DESCARBONIZAÇÃO DE METANO SOBRE CATALISADOR CuNiAl

Taís Espíndola Machado<sup>1</sup>, Marla Azário Lansarin<sup>2</sup>, Oscar William Perez-Lopez<sup>3</sup>

1 a 3 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rua Eng. Luiz Englert s/n. CEP 90040-040 – Porto Alegre, RS – Brasil. Telefone: (0xx-51) 3316-3952 – Fax: (0xx-51) 3316-3277 – e-mail: {taisesp@enq.ufrgs.br, marla@enq.ufrgs.br, perez@enq.ufrgs.br}.

**RESUMO** – Neste 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 a 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 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Na seqüência, foi feita a descarbonização com uma mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 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 em uma termobalança a diferentes temperaturas e concentrações de metano, o que permitiu determinar sua taxa. Observou-se, também, que o carbono formado durante a reação ocorre na forma de nanotubos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Gás natural; descarbonização; catalisador co-precipitado.

**ABSTRACT** – In this work, the rate of methane catalytic decomposition over CuNiAl catalyst for the production of pure hydrogen was determined. The catalyst was separate in four diameters bands in order to determine the influence of the internal diffusion in the reaction rate. In a thermobalance, each sample was calcined at 600°C, using synthetic air. After, activation was carried out with a mixture H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Than occurred the cracking of methane with a mixture CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> at 600°C during two hours. The results show that, in the studied conditions, the diffusion effect do not influence significantly the reaction rate, having been established the adequate diameter to the objectives of this work. To follow, the reaction was carried out in a thermobalance with different temperatures and methane concentrations, determining the reaction kinetics parameters. It was also observed carbon deposits in nanotubes form.

## 1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio é considerado uma fonte de energia ideal, pois sua combustão não gera contaminantes, apenas água. Pode ser produzido a partir de gás natural, petróleo, e carvão, por exemplo. Hoje, aproximadamente a metade da produção total de hidrogênio provém do gás natural, sendo a maior parte pelo processo de reforma a vapor (Bai, 2005). A reforma a vapor de hidrocarbonetos, especialmente a reforma a vapor de metano, é geralmente a maneira mais econômica de produzir hidrogênio (Armor, 1999). Outras alternativas são a oxidação parcial de metano, óleos e carvão, reforma autotérmica e a eletrólise da água.

Este gás é o combustível mais promissor para células a combustível e, no caso das células com membrana de troca de prótons, que são as de maior potencial para uso em veículos, o CO é um veneno mesmo quando sua concentração é baixa (Chen et al., 2004). Na reforma a vapor e na oxidação parcial ocorre a formação de CO, o qual deve ser removido, tornando esta rota economicamente inviável (Takenaka et al., 2004). Além disso, pode haver emissão significativa de CO<sub>2</sub> para atmosfera, o que diminuiria o apelo ambiental do hidrogênio como combustível limpo (Muradov and Veziroglu, 2005).

Neste contexto, a decomposição catalítica do metano, representada abaixo, é uma alternativa interessante, pois o hidrogênio produzido é de alta pureza, isento de CO, podendo ser utilizado diretamente nas células a combustível (Takenaka et al., 2004).



Além disso, há registros de que o carbono é produzido na forma de nanotubos (Vilacampa 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 nanotecnologia, devido a suas propriedades excepcionais (Serp et al., 2003), podendo ser usados na produção de materiais funcionais como fibras, grafite e compósitos (Takenaka et al., 2004).

Os catalisadores 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 tem 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).

No presente trabalho, os parâmetros cinéticos da reação de decomposição catalítica de metano sobre catalisador co-precipitado de CuNiAl foram ajustados e a taxa da reação foi determinada. 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 pH constante ( $8 \pm 0,1$ ) 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 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (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 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, 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 700°C, a uma taxa de

aquecimento de 10°C/min. Foram estabelecidos patamares nas temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C, permanecendo-se 20 minutos em cada patamar.

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 ensaios, 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/m<sup>3</sup>).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de redução obtidas para as diferentes faixas de granulometria. Pode-se verificar que existem dois picos, os quais correspondem a redução dos óxidos de cobre e de níquel. O primeiro pico, correspondente à redução do Cu<sup>+2</sup> para Cu<sup>0</sup>, tem máximo em 250°C e o segundo pico, correspondente à redução do Ni<sup>+2</sup> para Ni<sup>0</sup>, tem máximo em 500°C.

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 2, onde se pode ver o efeito do diâmetro da partícula na taxa de formação de carbono. Nesta Figura, o comportamento linear indica taxa constante durante as 2h de reação. Três das quatro faixas estudadas mostraram comportamento semelhante, indicando que não há influência

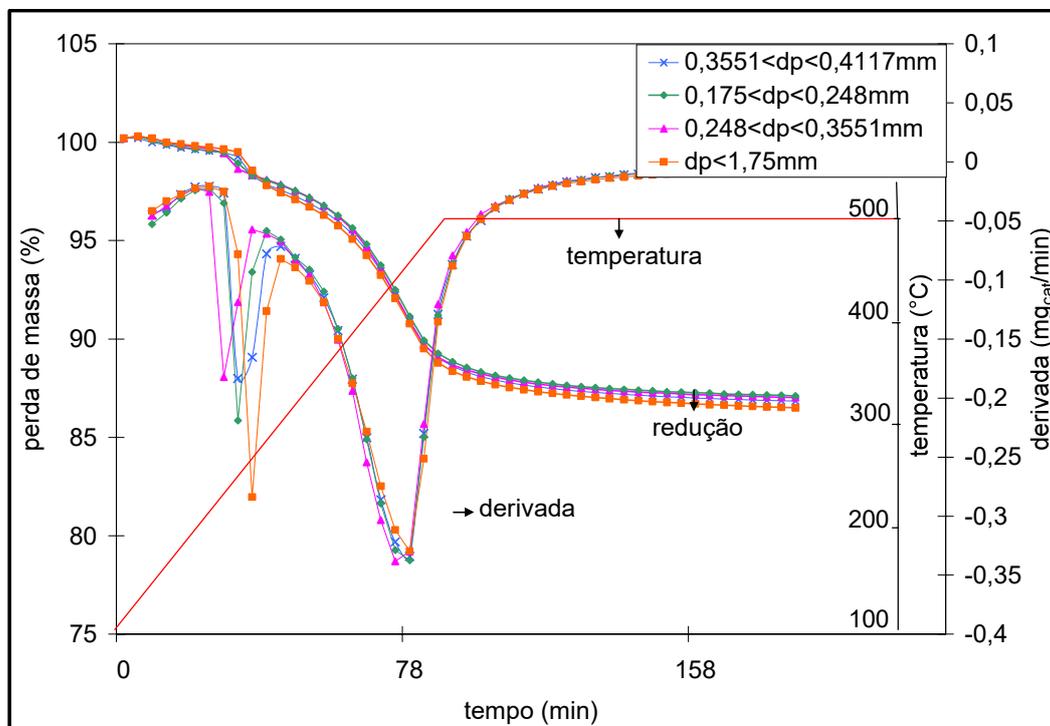


Figura 1 – Redução de amostras com diferentes granulometrias

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.

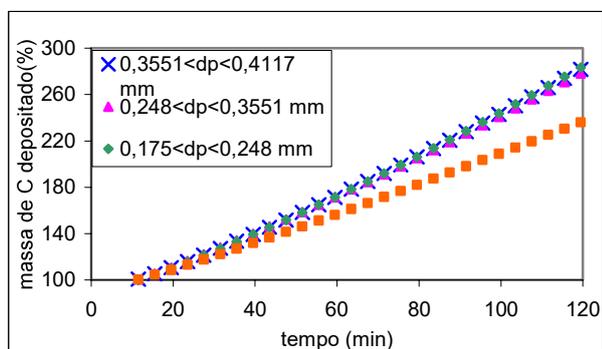


Figura 2 – Influência da granulometria na massa de carbono formado.

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

Os resultados obtidos para reação realizada a  $600^{\circ}\text{C}$  e diferentes concentrações de metano estão ilustrados nas figuras 3 e 4. 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, correlação de aproximadamente 0,992, da formação de carbono indicaria uma taxa constante, mas a Figura 4 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; Toebes 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, Figura 5, e com 140 minutos a taxa tornou-se constante, indicando que a partir de então há apenas o crescimento e não mais a formação de novos filamentos.

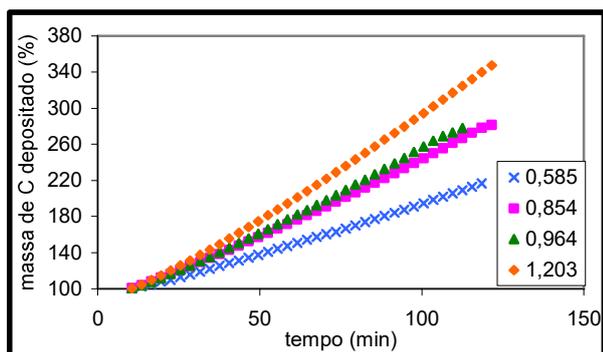


Figura 3 – Influência da concentração de metano (em  $\text{gmol/m}^3$ ) no gás reagente na massa de carbono formado.

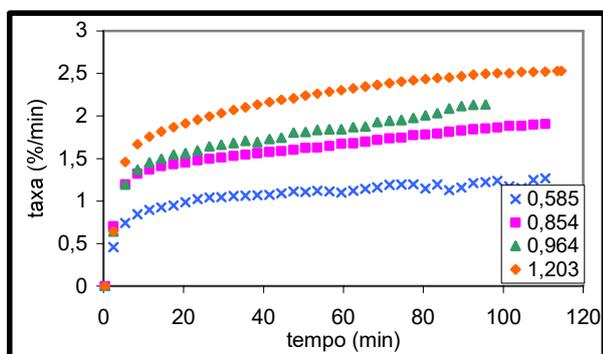


Figura 4 – Influência da concentração de metano (em  $\text{gmol/m}^3$ ) no gás reagente na taxa de formação de carbono.

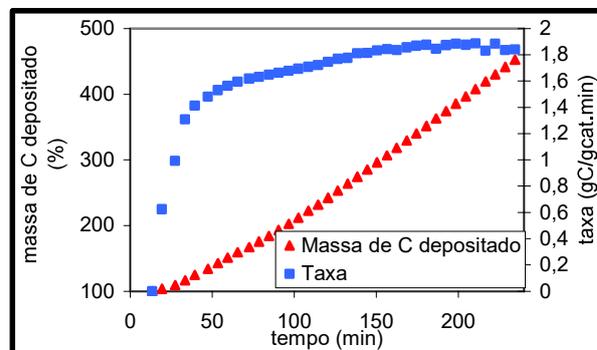


Figura 5 – Massa de carbono formado e taxa. Reação a  $600^\circ\text{C}$ ,  $3,7\text{ml/min}$  de  $\text{CH}_4$  por 4 horas.

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, pg 218):

$$r'_c = k' C_{\text{CH}_4}^n \quad (1)$$

onde:

$r'_c$ : taxa de formação de carbono

$k'$ : constante de velocidade de reação

$C_{\text{CH}_4}$ : 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. As taxas obtidas para cada concentração estão listadas na Tabela 1. Plotando  $\ln(r'_c)$  versus  $\ln(C_{\text{CH}_4})$ , obtem-se  $k'$  para  $600^\circ\text{C}$  e a ordem da reação,  $n$ .

Tabela 1. Influência da concentração na taxa da reação.

$C_{CH_4}$ ( $gmol/m^3$ )	$r_c'$ ( $gmol/g_{cat}.min$ )	$\ln(r_c')$	$\ln(C_{CH_4})$
0,585	0,105	-2,254	-0,537
0,854	0,158	-1,843	-0,158
0,964	0,178	-1,724	-0,036
1,203	0,211	-1,557	0,185

A reta obtida apresentou  $R^2=0,992$ , e os parâmetros cinéticos encontrados foram

$$k'_{600^\circ C} = 0,181 \frac{m^3}{g_{cat}.min}$$

$$n = 1$$

O gráfico da Figura 6 mostra a reação realizada de 500 a 700°C. 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 7 e 8.

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:

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

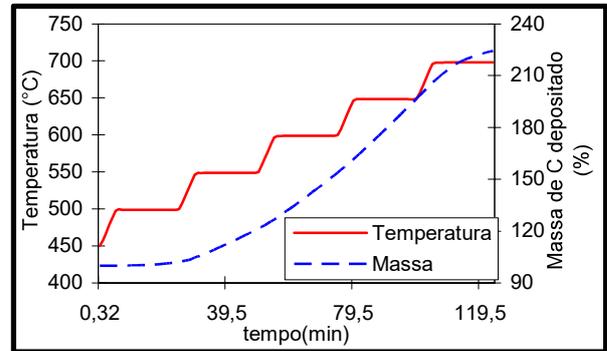


Figura 6 – Influência da temperatura na massa de carbono formado.

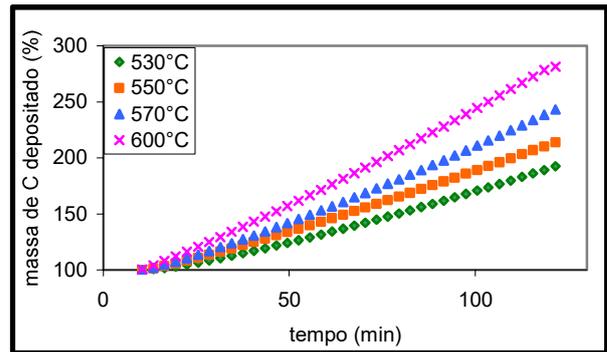


Figura 7 – Influência da temperatura na massa de carbono formado.

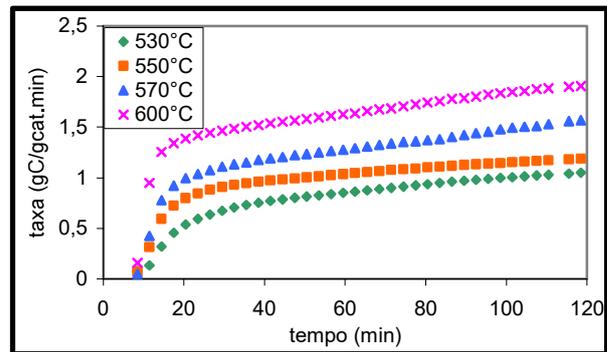


Figura 8 – Influência da temperatura na taxa de formação de carbono.

O  $k'$  para cada temperatura é calculado pela equação 2 e, da reta  $\ln(k')$  versus  $1/T$ ,

obtem-se o fator de frequência,  $k_0$ , e a energia de ativação,  $E_a$ . Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Influência da temperatura na taxa da reação.

T (°C)	$r_c'$ (gmol <sub>c</sub> /g <sub>cat</sub> .min)	$k'$ (m <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> .min)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln( $k'$ )
600	0,158	0,185	1,145	-1,685
570	0,128	0,149	1,186	-1,902
550	0,103	0,120	1,215	-2,12
530	0,088	0,102	1,245	-2,278

Os parâmetros cinéticos encontrados a partir da reta ( $R^2=0,997$ ) foram:

$$k_0 = 194 \frac{m^3}{g_{cat} \cdot min}$$

$$E_a = 50401 \frac{J}{mol}$$

Villacampa et al. (2003), obtiveram energia de ativação para formação de carbono semelhante para catalisador Ni-Al co-precipitado. Taxas de reação constante (por 400 minutos de reação) para catalisadores de níquel suportados em alumina foram observadas por Li et al. (1997), mas com valores dez vezes menores. Já Piao et al. (2002), também com catalisador níquel-alumina, obtiveram valores de velocidade máxima de reação na mesma ordem de grandeza. Nos três trabalhos os testes foram realizados em termobalança.

#### 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 período de reação estudado, foi crescente, atingindo um patamar constante a partir de 140 min. O catalisador mostrou-se bastante estável no período estudado (até quatro 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  $\ln(C_{CH_4})$ , com correlação 0,992, obteve-se que a reação é de primeira ordem. O fator de frequência e a energia de ativação obtidos da reta  $\ln(k')$  versus  $1/T$  ( $R^2=0,995$ ) foram respectivamente  $194 \text{ m}^3/\text{g}_{cat} \cdot \text{min}$  e  $50401 \text{ J/mol}$ .

#### 5. AGRADECIMENTOS

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

#### 6. REFERÊNCIAS

- AIELLO, R.; FISCUS, J.E.; LOYE, H.C.Z.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration. *Appl. Catal.* v.192, p. 227-234, 2000.
- ALSTRUP, I; TAVARES, M. T. Kinetics of Carbon Formation from CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu catalysts. *J. Catal.* v. 139, p. 513-524, 1993.
- ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of hydrogen. *Appl. Catal.* v.176, p. 159-176, 1999.

- BAI, Z.; CHEN, H.; LI, W.; LI, B. Catalytic decomposition of methane over activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 73, p. 335-341, 2005.
- CHEN, J.; LI, Y.; LI, Z.; ZHANG, X. Production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalyst. *Appl. Catal.* v.269, p. 179-186, 2004.
- FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.
- LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from eitknecht compound precursor. *Appl. Catal.* v.163, p. 45-57, 1997.
- MURADOV, N. Z.; VEZIROGLU, T. N. From hydrogen-carbon to hydrogen economy. *Hydrogen Energy*. v. 30, p. 225-237, 2005.
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; FAGGION, P.; LANSARIN, M.A. Influence of the catalyst activation on the production of carbon nanotubes by methane decomposition. *III Congresso Brasileiro de Carbono*. Rio de Janeiro, 7 a 11 de novembro 2005.
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A. Estudo da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da decomposição catalítica do metano. *XV COBEQ*. Curitiba, Paraná, 26 a 29 de setembro 2004.
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A. Obtenção de materiais nanoestruturados por decomposição catalítica. *XV COBEQ*. Curitiba, Paraná, 26 a 29 de setembro 2004.
- PIAO, L.; LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L.; LIN, J. Y. S. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst. *Catal. Today*. v. 74, p. 154-155, 2002.
- SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal.* v.253, p. 337-358, 2003.
- SNOECK, J. W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth. *J. Catal.* v.169, p. 240-249, 1997.
- TAKENAKA, S., TOMIKUBO, Y., KATO, E., OTSUKA, K. Sequential production of H<sub>2</sub> and CO over supported Ni catalysts. *Fuel*. v.83, p. 47-57, 2004.
- TAKENAKA, S., SHIGETA, Y., TANABE, E., OTSUKA, K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts. *J. Catal.* v.220, p. 468-477, 2003.
- TOEBES, M. L.; BITTER, J. H.; VAN DILLEN, A. J.; DE JONG, K. P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catal. Today*. v. 76, p. 33-42, 2002.
- VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies. *Appl. Catal.* v.252, p.363-383, 2003.
- ZHANG, Y.; SMITH, K. J. A kinetic model of CH<sub>4</sub> decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts. *J. Catal.* v.231, p. 354-364, 2005.