

OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO DE METANO SOBRE CATALISADORES Fe-Al E Co-Al.

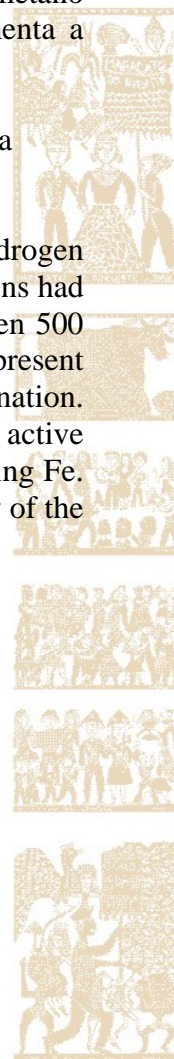
L. G. Zardin¹; M. A. Lansarin¹; O. W. Perez-Lopez¹

¹Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Luiz Englert s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (xx-51) 3308-3953 – Fax: (xx-51) 3308-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO – Estudou-se a decomposição catalítica de metano para a produção de hidrogênio, utilizando-se catalisadores contendo ferro, cobalto e alumínio. Os ensaios foram realizados em reator tubular de quartzo com variação de temperatura entre 500 e 750°C. Os resultados obtidos mostram que os catalisadores preparados por coprecipitação apresentam uma maior conversão de metano do que os catalisadores preparados por impregnação. Dentre as amostras preparadas por coprecipitação, os catalisadores contendo Co como fase ativa apresentam uma maior conversão de metano do que as amostras contendo Fe. Por outro lado, a redução com metano aumenta a estabilidade dos catalisadores com alto teor de Co.

PALAVRAS-CHAVE: Produção de hidrogênio; Metano; Decomposição Catalítica

ABSTRACT – It was studied the catalytic methane decomposition for hydrogen production, using catalysts containing iron, cobalt and aluminum. The catalytic runs had been carried out in a tubular quartz reactor with variation of temperature between 500 and 750°C. The results show that the catalysts prepared by coprecipitation present larger methane conversion when compared to the ones prepared by impregnation. Amongst the samples prepared by coprecipitation, the catalysts containing Co as active phase presented a more significant methane conversion than the samples containing Fe. On the other hand, the reduction under methane atmosphere increases the stability of the catalyst having high Co loading.



1. INTRODUÇÃO.

O hidrogênio é considerado uma alternativa de energia limpa promissora, já que quando usado como combustível produz como resíduo apenas vapor de água. Uma das aplicações mais importantes para o hidrogênio seria a utilização em células a combustível.

Industrialmente, o hidrogênio é produzido pela reforma a vapor de metano. Neste processo é produzida uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, denominada gás de síntese. Para a obtenção de hidrogênio puro, necessário nas células a combustível, é preciso um posterior tratamento para remoção do monóxido de carbono [Aiello et al, 2000].

O craqueamento direto do metano através de catalisadores metálicos tem recentemente recebido atenção como uma rota alternativa para a produção de hidrogênio partindo-se do gás natural. Diferentemente da reforma a vapor de metano, este processo produz apenas hidrogênio e carbono sólido, não havendo necessidade de separação.

Estudos por nós realizados constataram a eficiência dos catalisadores Ni-Al e Co-Al para a produção de H₂ [Perez-Lopez *et al*, 2003; Perez-Lopez e Senger, 2004; Pereira *et al*, 2006; Lauxen *et al*, 2006].

O presente trabalho tem como objetivo estudar a decomposição catalítica do metano a partir de catalisadores coprecipitados de Fe e Co e também catalisadores suportados em Al₂O₃ impregnados com os metais Fe e Co

2. EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados por co-precipitação contínua dos nitratos dos metais, usando como agente precipitante uma

solução de carbonato de sódio. A co-precipitação foi realizada mantendo-se constantes a temperatura em 60°C e o pH em 9. Após a precipitação, as amostras foram mantidas sob agitação durante uma hora para cristalização. O material precipitado foi lavado, filtrado sob vácuo e seco em estufa a 80°C para então ser moído até a granulometria desejada. A calcinação foi realizada durante 6 horas com 50mL/min de ar sintético a 600°C.

Os catalisadores suportados foram preparados por impregnação com excesso de solvente a partir de soluções de nitratos dos metais. O suporte foi adicionado à solução de nitrato do metal e submetido a uma agitação vigorosa durante 24 horas à temperatura ambiente. O teor de metal impregnado foi de 10% em massa. A secagem do material foi realizada a 80°C em estufa após a amostra foi moída até a granulometria desejada.

Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico à 600°C com vazão e ar sintético de 50ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min por 2 horas.

Os ensaios foram realizados em um reator tubular de quartzo com variação de temperatura de 500°C até 750°C para as amostras coprecipitadas e de 600 a 750°C para as amostras suportadas. Foram utilizados nitrogênio e metano mantendo-se uma vazão total de 100ml/min. Para os ensaios em que as amostras foram previamente reduzidas “in situ” utilizou-se hidrogênio a 750°C durante 1 hora, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha utilizando uma coluna porapak Q e N₂ como gás de arraste. Em cada temperatura foram realizadas em média cinco análises cromatográficas de 2 minutos cada para o monitoramento da reação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a área superficial das amostras coprecipitadas são apresentados na Tabela 1. Pode-se perceber que as amostras à base de cobalto apresentam uma área superficial superior às amostras preparadas com ferro para mesmos teores de metal. Esta diferença pode ser atribuída ao fato das amostras Co-Al formarem óxidos mistos tipo espinélio [Cavani *et al*, 1991]. Isso mostra que as amostras à base de cobalto possuem menor diâmetro de partícula

Tabela 1. Amostras preparadas por coprecipitação.

Amostra	Composição nominal (%)			S _{BET} (m ²)
	Co	Fe	Al	
Co80Al20	80	0	20	41
Co75Al25	75	0	25	59
Co67Al33	67	0	33	79
Fe80Al20	0	80	20	41
Fe75Al25	0	75	25	39
Fe67Al33	0	67	33	34

Observa-se também que para as amostras preparadas com cobalto a área superficial diminui com o aumento do teor de cobalto na amostra. Este comportamento estaria relacionado à segregação de CoO que ocorre em razão do excesso de Co na amostra. Para as amostras à base de ferro, o comportamento é diferente, entre as quais a que possui a maior área superficial é Fe80Al20, embora as diferenças sejam menores.

Os dados de temperatura de redução obtidos a partir das TPR para amostras de Co-Al e Fe-Al indicam que para as amostras contendo Co a redução ocorreu em dois intervalos de temperatura diferentes. O primeiro deles pode estar relacionado com a

redução do CoO puro, enquanto que a redução a temperaturas altas (750°C – 850°C) corresponde ao óxido misto CoAl₂O₄ mais estável e, conseqüentemente, de mais difícil redução.

Para as amostras contendo Fe a primeira redução está relacionada com a redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄. A redução completa do Fe, resultando em Fe⁰ ocorre acima de 900°C.

3.1 Ensaios de Atividade

Os ensaios realizados com as amostras contendo cobalto e alumínio com diferentes teores de cobalto e reduzidas a 750°C por 1 hora são apresentados na Figura 1.

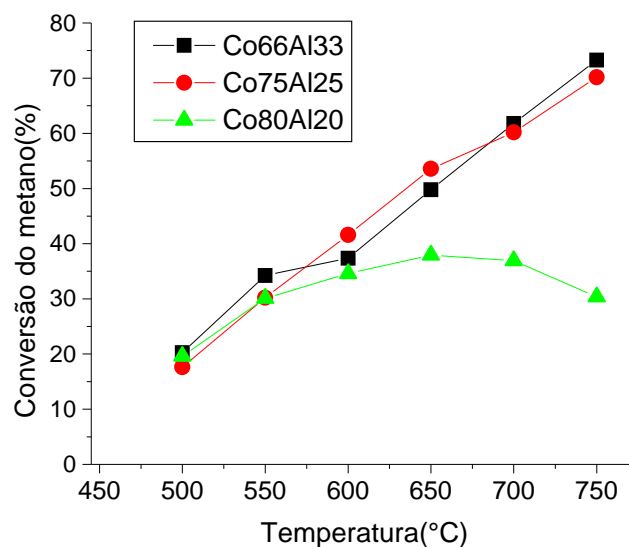


Figura 1. Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores Co-Al previamente reduzidos.

Observa-se que a atividade dos catalisadores, representada pela conversão de metano, diminui com o aumento do teor de cobalto da amostra. Pode-se atribuir este fato à maior formação de óxido puro de cobalto em

razão do teor de cobalto estar em excesso em relação à proporção estequiométrica. O óxido misto (CoAl_2O_4) é de difícil redução, prejudicando a formação de fase ativa.

Além disso, nota-se também que a atividade das amostras aumenta com a temperatura de reação, exceto a da amostra Co80Al20 que após 650°C começa a perder a atividade atribuída à sinterização das partículas de cobalto. Este resultado mostra que neste catalisador o CoO segregado presente é maior, em concordância com os resultados de S_{BET} .

Na Figura 2 estão apresentados os resultados dos testes realizados com as amostras de cobalto e alumínio, mas sem terem sido submetidas à redução (sem ativação).

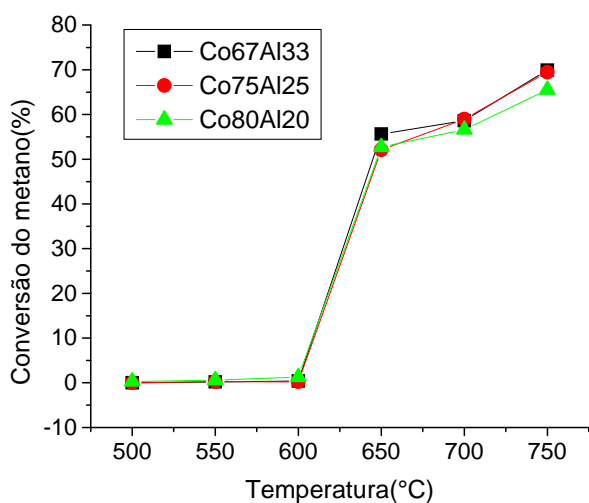


Figura 2. Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores Co-Al não ativados (sem redução).

Nota-se que nessas amostras a conversão entre 500°C e 600°C é praticamente nula. Na transição entre 600°C e 650°C observa-se um súbito aumento da conversão,

indicando que a ativação das amostras ocorre com o próprio metano alimentado. A partir desse ponto não se observa uma diferença significativa de atividade entre as amostras.

É interessante comparar os resultados obtidos para a amostra Co80Al20 , previamente reduzida, com os resultados obtidos sem redução, uma vez que no ensaio sem redução esta amostra apresenta uma atividade similar às outras e, principalmente, não apresenta desativação, diferentemente da amostra pré-reduzida (Fig. 1). Isto significa que a auto-ativação, isto é, a redução com o próprio metano alimentado durante a reação, conduz a cristais metálicos de menor tamanho e, portanto, mais estáveis, diferentemente da redução com H_2 .

Os resultados dos ensaios realizados com diferentes teores de ferro e alumínio estão apresentados na Figura 3.

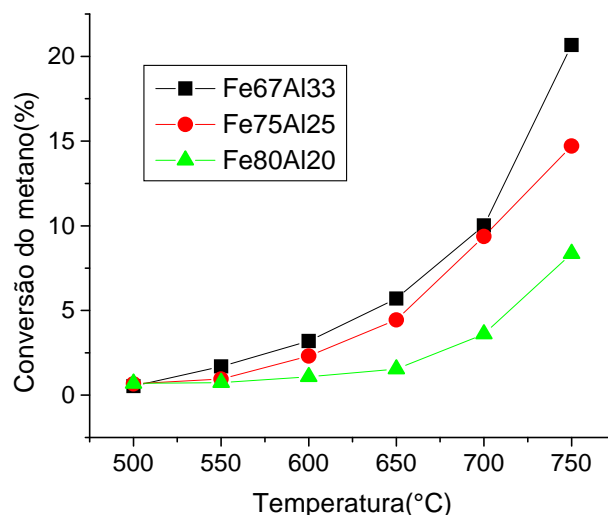


Figura 3. Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores Fe-Al previamente reduzidos.

Pode-se notar uma menor conversão em relação às amostras de cobalto nas mesmas condições de reação e apresentadas na Figura 1. A conversão máxima obtida com as amostras reduzidas foi de 20,7% a 750°C para a amostra Fe67Al33. Uma possível explicação é que por ser a fase a ativa em ambos os casos a metálica, o fato do ferro não ser totalmente reduzido durante a ativação inibe sua atividade, como constatado nos resultados das TPR.

Os resultados com as amostras Fe-Al sem redução apresentaram conversões de metano muito baixas, no máximo em torno de 1%. Uma explicação para isso é que os óxidos de ferro são mais estáveis que os óxidos de cobalto em atmosfera redutora e, portanto, não são passíveis de redução através do metano, um agente redutor brando. Dessa forma a fase ativa (Fe^0) não é formada nas condições adotadas, inibindo que ocorra a reação.

A Figura 4 mostra a evolução da conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores suportados listados na Tabela 3.

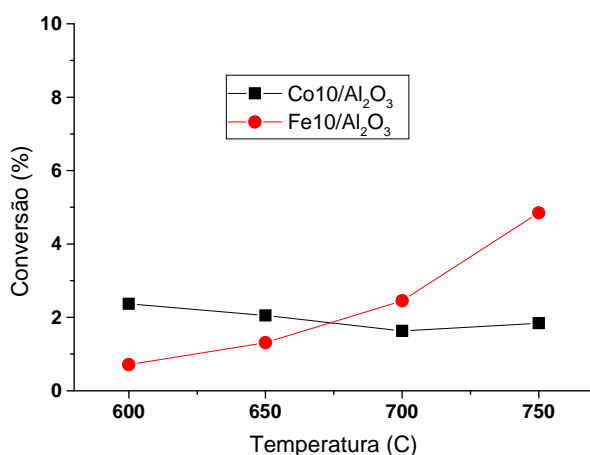


Figura 4. Conversão de metano em função da temperatura para os catalisadores suportados.

As amostras suportadas apresentaram conversões inferiores quando comparadas com as amostras co-precipitadas. Este comportamento deve-se as propriedades especiais dos óxidos mistos resultantes da preparação por co-precipitação, que apresentam elevada área superficial [Perez-Lopez *et al*, 2006].

Através da análise dos resultados percebe-se que ao contrário das amostras co-precipitadas a conversão de metano obtida com o catalisador composto por ferro é ligeiramente maior do que com o catalisador à base de cobalto nas amostras suportadas em alumina (Al_2O_3). Este comportamento pode ser atribuído a uma maior interação metal-suporte para a amostra Co/Al₂O₃.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que os catalisadores Co-Al apresentaram maior atividade em relação aos catalisadores Fe-Al, dentre as amostras preparadas por co-precipitação.

Para as amostras co-precipitadas à base de cobalto e reduzidas *in situ*, a amostra com maior conteúdo de Co apresentou desativação por sinterização em temperaturas acima de 600°C.

Para as amostras à base de cobalto, avaliadas sem prévia redução, a ativação ocorreu em temperaturas acima de 600°C com o próprio metano alimentado. A auto-ativação resultou em catalisadores com maior estabilidade térmica.

A atividade dos catalisadores Fe-Al é crescente com o aumento do teor de ferro para as amostras previamente reduzidas e insignificante para todas as amostras que não foram submetidas a prévia redução.

Para fins de comparação foram realizados testes com amostras suportadas em Al₂O₃

preparadas por impregnação contendo os metais Fe e Co. Os catalisadores suportados apresentaram atividade inferior aos catalisadores co-precipitados para a produção de H₂.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do MCT e CNPq.

6. REFERÊNCIAS

AIELLO, R.; FISCUS, J.E.; ZUR LOYE, H.; AMIRIDIS, M.D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. *Appl. Catal. A*, v.192, p.227-234, 2000.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.

LAUXEN, F.; PEREIRA, F.; LANSARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. . Produção de hidrogênio por decomposição do gás natural sobre catalisadores à base de cobalto. In: XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado, 2006.

PEREIRA, F.; LAUXEN, F.; LANSARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. . Decomposição catalítica do metano para a produção de hidrogênio: comparação entre o desempenho de catalisadores co-precipitados e suportados. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Santos, 2006.

PEREZ-LOPEZ, O. W. ; SENER, A.; MARCILIO, N. *Craqueamento de metano sobre catalisadores de níquel*. In: 12 Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, p. 49-50, 2003.

PEREZ-LOPEZ, O. W. ; SENER, A. Estudo da produção de hidrogênio de alta pureza a partir da decomposição catalítica do metano. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ2004, 2004, Curitiba, 2004

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENER, A.; MARCILIO, N.; LANSARIN, M. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalyst for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis. A, General*, v. 303, p. 234-244, 2006.