Desenvolvimento do processo de pirólise de CH4 com ativação de CO2 via reação reversa de Boudouard utilizando o catalisador multifuncional Ni-V-Li/Al2O3

Igor Alves da Silva1 ,Yiu Lau Lam1, Marcelo Maciel Pereira1

\*1 Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil,

Resumo/Abstract

RESUMO – Utilizando uma abordagem que compreende duas etapas: a pirólise do metano e reação reversa de Boudouard (RB). Desta forma, realizou-se a conversão de metano na ordem de 100% para a produção de hidrogênio e coque, onde este último produto foi utilzado para ativar o CO2, transformando-o em CO através da reação RB, em condições autotérmicas. Essa abordagem é altamente flexível nos produtos-alvo porque pode operar em uma ampla gama de parâmetros de processo e cada etapa pode ocorrer simultaneamente em dois reatores independentes. Ambas as etapas foram estudadas na mesma temperatura (700 °C) e em vários ciclos consecutivos.

*Palavras-chave: CO2, CH4, Pirólise, Hidrogênio, Looping-químico.*

ABSTRACT - Using an approach comprising two steps: methane pyrolysis and reverse Boudouard reaction (RB). In this way, methane conversion was carried out in the order of 100% for the production of hydrogen and coke, where the latter product was used to activate CO2, transforming it into CO through the RB reaction, under autothermal conditions. This approach is highly flexible on target products because it can operate over a wide range of process parameters and each step can occur simultaneously in two independent reactors. Both stages were studied at the same temperature (700 °C) and in several consecutive cycles.

*Keywords: CO2, CH4, Pirolysis, Hydrogen, Chemical-Looping.*

## Introdução

A atmosfera da Terra é naturalmente composta por gases de efeito estufa, que ajudam a reter o calor e manter o planeta aquecido. No entanto, as atividades humanas têm aumentado os níveis de gases de efeito estufa na atmosfera, o que está causando o aquecimento do planeta em um ritmo alarmante.(1) Os dois gases de efeito estufa mais importantes são o dióxido de carbono (CO2) e o metano (CH4).(2) Na atmosfera, a concentração de CO2 aumentou inevitavelmente de 275 ppm para mais de 400 ppm desde a revolução industrial, excedendo em muito sua flutuação natural (180–300 ppm) nos últimos 800.000 anos devido a uma taxa de emissão de mais de 2 ppm por ano, produzidos pela queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. O CH4 é produzido principalmente pela pecuária, cultivo de arroz e outras atividades agrícolas.

A pirólise é uma tecnologia alternativa para a produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos.(3) Nesse processo, o metano pode ser convertido em coque e hidrogênio em altas temperaturas (700–800°C). Esse processo é altamente endotérmico, o que significa que requer uma quantidade significativa de entrada de energia. No entanto, tem a vantagem de não produzir gases de efeito estufa. Além disso, a pirólise é favorecida por um aumento na entropia, o que sugere altas conversões de metano na faixa de temperatura especificada.(4) A esse respeito, a pirólise do metano é uma tecnologia promissora para a produção de hidrogênio e outras aplicações. Ela pode ser ampliada para produzir grandes quantidades de hidrogênio, o que o torna um candidato potencial para produção de hidrogênio em larga escala. A pirólise é um processo relativamente simples, o que significa que não requer muitos equipamentos ou infraestrutura complexos. (5) Isso torna o custo relativamente baixo no processo, especialmente se a energia para pirólise vier de um sistema autotérmico. Um sistema autotérmico é um tipo de reator químico que usa o calor de uma reação exotérmica para aquecer uma reação endotérmica. Isso pode reduzir significativamente os requisitos de energia para pirólise, tornando-o um processo mais econômico. (6)

Uma proposta para um sistema autotérmico é acoplar a pirólise do metano com a reação RB. Essa é uma reação versátil que pode ser usada para produzir monóxido de carbono (CO). Também pode ser usado para regenerar catalisadores e reduzir as emissões de gases de efeito estufa.(7) O CO é um importante gás industrial usado para produzir uma variedade de produtos. Esses produtos incluem metanol, hidrogênio, éter dimetílico e hidrocarbonetos que são produzidos através de uma variedade de processos. Nosso grupo demonstrou que a alumina modificada por níquel, vanádio e lítio foi capaz de promover a pirólise do metano em hidrogênio e coque, seguida da regeneração do catalisador gasto na presença de CO2 e O2.(8) Essa abordagem foi demonstrada em 5 ciclos consecutivos (pirólise-regeneração) e foi capaz de produzir razões H2/CO na faixa de 1,5–1,7 a 800 °C e até 2,4 a 750 °C. Esta abordagem introduz flexibilidade nos parâmetros de processo e produtos (CO e H2), ao mesmo tempo em que reduz as emissões de CO2. O objetivo deste trabalho foi investigar as condições experimentais necessárias para produzir uma corrente de hidrogênio puro a partir da conversão de 100% do metano por pirólise e diminuir a taxa de desativação. O catalisador foi então regenerado pela reação RB na presença de O2, com o objetivo de criar um sistema autotérmico.

## Experimental

*2.1 Preparação do catalisador*

O catalisador foi preparado usando um protocolo semelhante ao nosso trabalho anterior. (8) Inicialmente, o suporte de alumina (Al2O3) foi preparado por aquecimento de boemita (JCPDS 74-1985) a 800 °C por 20 horas ao ar. A impregnação dos metais foi feita na seguinte ordem: primeiro o lítio, depois o vanádio e por último o níquel. Após cada impregnação, o catalisador passou por um processo de calcinação.

*2.2 Métodos de caracterização do catalisador*

O catalisador foi caracterizado por análise textural (BET), redução a temperatura programada (TPR), Fluorescência de raios x (FRX), difração de raios x (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

*2.3 Avaliação do catalisador*

Usamos uma abordagem semelhante ao nosso trabalho anterior, mas fizemos algumas alterações nas variáveis da reação, como temperatura, fluxo de gás e quantidade de catalisador. O catalisador Ni-V-Li/Al2O3 (8 g) foi submetido a testes cíclicos (pirólise seguida de regeneração) a 700 °C. O catalisador foi primeiro aquecido da temperatura ambiente até a temperatura de reação em um fluxo de hélio (60 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura foi mantida constante por 30 minutos. Em seguida, o fluxo foi alterado para 7,5 mL/min de CH4 (10%) em hélio por 10 minutos (primeira etapa). Na segunda etapa (regeneração do catalisador), o fluxo foi alterado para 60 mL/min de O2 (5%) em CO2 por 10 minutos. A composição da corrente efluente foi analisada em um MicroGC Agilent Technologies 490.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores fresco e gasto apresentam área BET semelhante – 43 m2/g e 37 m2/g, respectivamente. As medições de FRX revelaram que o teor de vanádio era de 1,32% em peso. e a carga de níquel foi de 5,21% em peso. A análise de TG indicou que 8-10% em peso de coque foi formado no catalisador gasto após um ciclo a 700°C, respectivamente

Os testes catalíticos, revelaram que nas condições utilizadas, foi possível realizar 50 ciclos de pirólise de metano por 10 minutos seguido de 10 minutos de regeneração por mistura CO2 na presença de O2, sem a desativação do catalisador, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 1.



**Figura 1.** Conversão de CH4 em 50 ciclos de pirólise.

## Conclusões

Foi possível realizar a pirólise do CH4 em 50 ciclos, acoplado a 50 regenerações, sem desativação do catalisador, com a conversão na ordem de 100% com a produção de hidrogênio isenta de metano. A etapa de regeneração foi eficiente no tempo estudado (10 minutos) e foi possível atingir a relação H2/CO na faixa de 1,5–2,4 e condições autotérmicas.

## Agradecimentos

Agradeçemos a FAPERJ pelo financiamento.

## Referências

1. Rodhe, H. A. *Science* **1990**, *248* (4960), 1217–1219.
2. Howarth, R. W.; Santoro, R.; Ingraffea, A.. *Climatic Change* **2011**, *106* (4), 679–690.
3. Patlolla, S. R.; A. *R Sus Energy Reviews* **2023**, *181*, 113-323.
4. Tang, P.; Zhu, Q.;. Methane Activation: The Past and Future. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2580–2591.
5. Tabat, M. E.; Omoarukhe, A. *Energy Conversion and Management* **2023**, *278*, 116707.
6. Pereira, S. C.; Franco, F.; Ribeiro, F.; Batalha, N.; Pereira, M. M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *196*, 117–126.
7. Pereira, S. C.; Ribeiro, M. F.; Batalha, N.; Pereira, M. M. *Greenhouse Gas Sci Technol* **2017**, *7* (5), 843–851.
8. Antonio, G. F. M.; Franco, F.; Batalha, N.; Pereira, M. M. *Journal of CO2 Utilization* **2016**, *16*, 458–465