

# ESTUDOS DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES RU/NaY PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GÁS NATURAL

Livia Jorge de Sousa <sup>1</sup>, Jackeline Sousa Aleixo <sup>2</sup>, Vicemário Simões <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, Rua: Adiel Valdivino – N°. 47 – Centenário – 58108 - 025 – Campina Grande – PB – Brasil, [liviajorge@yahoo.com.br](mailto:liviajorge@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química - Av. Aprígio Veloso – 882 – Bodocongó – 58109-970 – Campina Grande – PB – Brasil, [jackeline\\_anp@yahoo.com.br](mailto:jackeline_anp@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química - Av. Aprígio Veloso – 882 – Bodocongó – 58109-970 – C.P.10057-Campina Grande – PB – Brasil, [simoes@deq.ufcg.edu.br](mailto:simoes@deq.ufcg.edu.br)

**Palavras-chave:** NaY, Rutênio, Troca iônica

**Área do Conhecimento:** III - Engenharias

**Resumo-** A maior parte do hidrogênio produzido no mundo em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor. Metais suportados em zeólitas apresentam alta dispersão e um melhor controle de seletividade. Em vista da atividade do Rutênio ser elevada na reforma do metano com CO<sub>2</sub>, a escolha da zeólita NaY como suporte para o rutênio objetivou uma maior estabilidade na reação de reforma a vapor. Nesse trabalho, foram preparados catalisadores de Ru/NaY, contendo diferentes proporções de Ru. A adição do metal no sólido foi realizada através de troca iônica competitiva, utilizando soluções de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>] e (RuCl<sub>3</sub>). A finalidade era estudar a influência dos efeitos das seguintes variáveis: razão de competição, teor e concentração do íon metálico e a influência do pH da solução, na preparação dos catalisadores, mantendo tempo de agitação e de repouso de 24 horas. A zeólita foi caracterizada por DRX (cristalinidade e pureza), análise térmica (estabilidade térmica e a redução de massa de água). Foram realizadas análises por fotometria de chama onde se verificou a troca do sódio por rutênio na zeólita NaY.

## Introdução

O gás natural considerado uma das mais nobres fontes de energia, devido às suas qualidades de pureza, possui reservas mundiais em torno de 1,4x10<sup>3</sup>m<sup>3</sup>, e a crescente disponibilidade, particularmente no Brasil e na sua região nordeste, tem suscitado interesse quanto à valorização dessa matéria-prima, oferecendo alternativas ao seu predominante uso energético atual [1]. O metano, um dos seus principais componentes, pode ser empregado na reação de reforma a vapor, sendo ela, a mais utilizada para a produção de hidrogênio que tem grande potencial energético, e por este motivo, seu uso como fonte renovável de energia elétrica e combustível vem sendo amplamente pesquisado [2,3].

O hidrogênio não se encontra disponível como uma fonte primária, terá de ser extraído através de outras fontes de energia. Sendo assim, a sua produção pode ser feita a partir dos seguintes processos: reforma a vapor, eletrólise, fotoeletroquímicos, biológicos e fotobiológicos. No entanto, nenhum desses apresentam tamanha abundância de matéria prima, como a reforma a vapor.

Quando os metais são suportados em zeólitas, pode-se obter o metal altamente disperso e ter-se um melhor controle na

seletividade dos produtos na reação. Em vista da atividade do rutênio ser elevada na reforma do metano com CO<sub>2</sub>, a escolha da zeólita NaY como suporte para o rutênio poderia propiciar uma maior estabilidade na reação de reforma [4].

As zeólitas foram e ainda são amplamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise na produção de petroquímicos e química fina. Entretanto, as dimensões de seus poros tornaram-se muito limitadas para várias reações que envolvem moléculas grandes predominantes em óleos pesados, como é o caso de boa parte do petróleo brasileiro [5]. Além das propriedades de seletividade de forma, as zeólitas possuem alta capacidade de troca iônica, a qual pode ser usada não só para introduzir o metal ativo, mas também para gerar um catalisador. As principais propriedades das zeólitas são: alto grau de desativação, canais de tamanho uniforme, adsorção de gases e vapores, baixa densidade, grande volume poroso e atividade catalítica [6].

## Materiais e Métodos

### Materiais

Os materiais utilizados para a realização desta pesquisa estão descritos a seguir:

### Reagentes:

- Cloreto de Rutênio: [RuCl<sub>3</sub>] (Aldrich)

- Complexo de Rutênio:  $[Ru(NH_3)_6Cl_2]$  (Aldrich)
- Cloreto de amônio:  $NH_4Cl$  (Aldrich)
- Água deionizada

**Zeólita:**

- Zeólita NaY (comercial)

**Materiais:**

- Vidrarias
- Bomba a vácuo
- Agitador magnético
- Estufa

**Metodologia**

Para a preparação dos catalisadores foi realizado o seguinte procedimento:

Cálculos em uma planilha eletrônica, para preparação da solução competitiva de acordo com a razão de competição (25, 50 e 100). Em seguida, iniciou-se o processo de troca iônica competitiva.

**Troca iônica competitiva**

Para cada amostra contendo 5g de zeólita NaY, adicionou-se água deionizada e foi agitada por 30min. Adicionou-se lentamente a solução competitiva que permaneceu por 24h sob agitação. Após o término da agitação, a solução permaneceu 24h em repouso e em seguida foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada, para remoção de cloro. O material foi submetido ao processo de secagem a 110°C em estufa por cerca de 6h.

A ativação (calcinação e redução) dos materiais originados na troca iônica competitiva estão em andamento.

**Difração de raios -X (DRX).**

A difração de Raio-X foi realizada em um difratômetro de Raio-X Zeiss, radiação  $CoK\ \alpha(\lambda=1,790)$ , filtro Fe, gerado a 40kV e 20mA.

**Análise térmica (ATD/ATG)**

A identificação do comportamento térmico foi realizada pelo sistema de análises térmicas modelo RB – 3000 – 20 (BP Engenharia). As condições destas análises foram:

Referência - Alumina;

Temperatura inicial - ambiente

Temperatura final - 1000°C

Velocidade de aquecimento - 12,5°C/min

**Análise química por fotometria de chama**

Para digestão das amostras, a zeólita NaY foi dispersa em 2mL de água deionizada, adicionando-se 2mL de ácido fluorídrico 40% (HF) e posteriormente, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ) e em seguida foi

posto em um banho de areia a 90°C. Após verificação que o material estava totalmente seco, foi efetuada a transferência do pó para um balão de 25mL. Com esta solução foi realizada análise de Na, por fotometria de chama. O equipamento utilizado foi o fotômetro de chama que operou com comprimento de onda de 589,6nm, com pressão entre 12,5-13,0 lb/pol<sup>2</sup>, usando Butano como combustível e como oxidante o ar [7].

**Resultados**

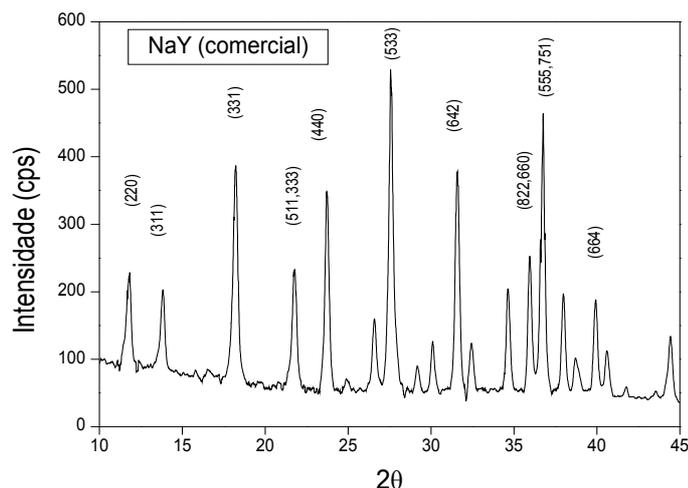


Figura 1 – DRX da zeólita NaY (comercial)

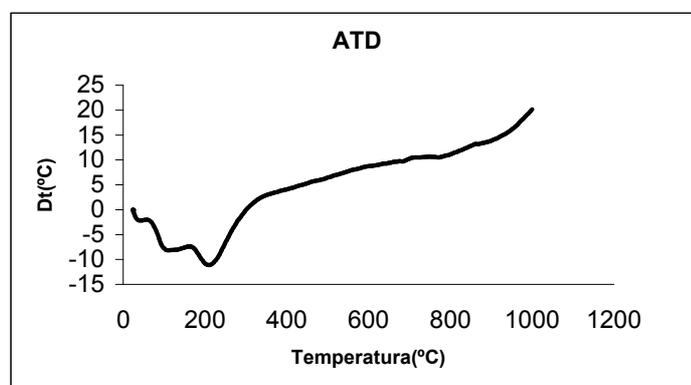


Figura 2 – Termograma diferencial da zeólita NaY (comercial)

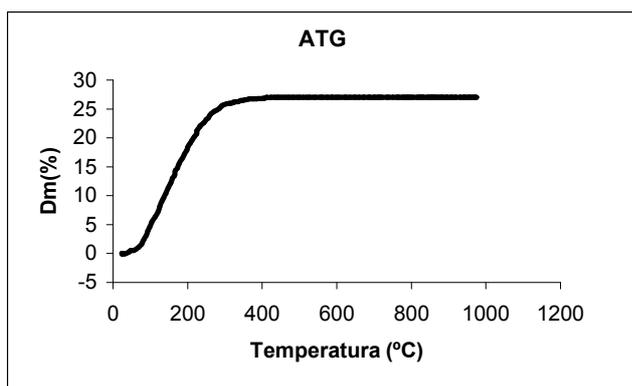


Figura 3 – Termograma gravimétrico da zeólita NaY (comercial)

### Discussão

O resultado relativo a interpretação do difratograma de raio-x para a amostra da zeólita Y (Si/Al = 3,5) na forma sódica (comercial) (Figura 1), indica que a cristalinidade da zeólita NaY (comercial) é muito alta e de acordo com o índice de Miller estão em concordância com o padrão citado na literatura.

O termograma da Figura 2, ATD, que foi decomposto em fluxo de ar, mostrou dois picos endotérmicos, proveniente de perda de água, a 100 e a 209°C. Observou-se, que não houve nem um acidente térmico, ocasionado pela quebra da estrutura.

O termograma da Figura 3, ATG, apresentou uma faixa significativa de perda de massa, entre 24 e 390°C, onde foi perdido 26,79% de massa da amostra analisada. A perda de massa total da amostra foi de 27,03%, que ocorreu até 450°C, após essa temperatura houve uma estabilização e não detectou-se nenhuma perda de massa considerável.

As análises por fotometria de chama, tiveram o objetivo de verificar a eficiência de troca do sódio por rutênio na zeólita NaY. Foi possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi bruscamente reduzido. O sódio presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante. Verificou-se que à medida que aumentava o teor de rutênio na amostra, houve uma diminuição do sódio, após troca iônica, para todas as razões de competição. As amostras do teor (%) de Ru estão em andamento.

### Conclusão

Observou-se que a zeólita NaY (comercial) utilizada neste trabalho é bastante cristalina e com alta pureza, de acordo com a técnica de DRX.

A razão Si/Al estrutural calculada, está de acordo com a necessidade para desenvolvimento do trabalho.

De acordo com os resultados obtidos da análise térmica (ATD/ATG), pode-se atestar, uma boa estabilidade da zeólita NaY (comercial), uma vez que a análise se procedeu até uma dada temperatura considerada alta e não ocorreu colapso na estrutura. De posse dos resultados, foi possível identificar uma perda de massa mais expressiva em uma determinada faixa de temperatura, temperatura essa suficiente para a remoção de toda a água presente na zeólita e em seguida, ocorreu uma estabilização como previsto pela literatura.

Nas amostras analisadas por fotometria de chama, foi possível verificar que houve uma diminuição brusca de sódio da amostra original e que essa diminuição ocorria com a incorporação de rutênio, ou seja, com o aumento do teor de rutênio em cada razão de competição.

### Referências

- [1] Gás Natural – O Gás ; Disponível em <http://www.gasnet.com.br>
- [2] Definição de Gás Natural – Disponível em <http://www.bahiagas.com.br>
- [3] Hidrogênio – Disponível em <http://www.energiahp.hpg.com.br>
- [4] Bhat, R.N. & Sachtler, W.M.H. **Potential of zeolite rhodium catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>**, *Appl. Catal. A: Gen.*, 150, 279-296, 1997. In: Portugal Jr., U. L., Reforma do metano com dióxido de carbono sobre catalisadores de rutênio e ródio suportados em zeólita y: efeito das condições de preparação e ativação, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós - Graduação Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2000.
- [5] Souza, C.D.R. e Araújo, A.S., **Caracterização estrutural do catalisador Al-MCM-41**. III Encontro Norte/Nordeste de Catálise, Maceió, 2000
- [6] Araújo, A.S., **Desativação por depósito de coque em catalisadores de craqueamento**, Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 2002.
- [7] Cabral, R.P.B., **Desenvolvimento de catalisadores férricos suportados em zeólita beta**, VII INIC, São José dos Campos, SP, 2003.