

Decomposição da amônia sobre catalisadores de Níquel, alumina e lantânio para a produção de hidrogênio livre de carbono

Juliana F. da Silva^{*1}, Morgana Rosset², Cláudio A. O. do Nascimento², Rita M. de B. Alves² e Elisabete M. Assaf¹

¹Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590 – São Carlos- SP – Brasil

²Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 05508-080 – São Paulo- SP – Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - A amônia é considerada uma alternativa viável para o armazenamento de hidrogênio devido ao alto teor de H₂ em sua composição, mas sua decomposição eficiente requer catalisadores ativos a baixas temperaturas. Embora o Rutênio seja altamente ativo, seu alto custo limita a aplicação em larga escala. Já os catalisadores de Níquel são de baixo custo, mas menos ativos, exigindo otimizações como por exemplo, a adição de promotores. Neste trabalho, sintetizamos catalisadores de Níquel com alumina e lantânio que apresentam desempenho comparável a catalisadores de Rutênio e Níquel em outro estudo.

Palavras-chave: Hidrogênio, Amônia, Níquel e Lantânio.

ABSTRACT - Ammonia is considered a viable alternative for hydrogen storage due to its high H₂ content, but its efficient decomposition requires catalysts active at low temperatures. Although ruthenium is highly active, its high cost limits large-scale application. Nickel catalysts are low-cost but less active, requiring optimizations such as the addition of promoters. In this work, we synthesized Ni catalysts with alumina and lanthanum that exhibit comparable performance to ruthenium and nickel catalysts in another study.

Keywords: Hydrogen, Ammonia, Nickel and Lanthanum.

Introdução

A crescente demanda por energia limpa e as mudanças climáticas têm impulsionado o interesse em fontes renováveis como o hidrogênio, que é um combustível de alta densidade energética e livre de carbono (1,2). A decomposição da amônia parece ser uma rota promissora para sua produção, embora ainda dependa do desenvolvimento de catalisadores eficientes, de baixo custo e capazes de operar em baixas temperaturas. Catalisadores à base de Ru são os mais ativos na decomposição de amônia, mas seu alto custo e escassez limitam seu uso comercial. Catalisadores de Ni são mais acessíveis, porém menos ativos, exigindo estratégias como modificação do suporte e uso de promotores básicos (3,4). Nesse contexto, um catalisador com alta carga de Ni foi sintetizado por coprecipitação, visando melhor dispersão e menor tamanho de partícula, além da adição de lantânio (La) como promotor básico.

Experimental

Os catalisadores foram preparados por coprecipitação a pH constante e igual a 9, foram utilizadas quantidades adequadas dos nitratos precursores dos metais a fim de obter a composição de 61% Ni, 25% Al e 14% La. O teste catalítico foi realizado com aproximadamente 100 mg de catalisador, utilizando um fluxo de NH₃ puro igual a 100 mL/min e em uma faixa de temperatura de 300-600°C.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X (Figura 1) apresentam picos característicos das fases NiO e Al₂O₃, não foram observados picos atribuídos a espécies contendo lantânio, o que sugere que esse elemento está presente em fase amorfa ou sob a forma de cristalitos de dimensões muito reduzidas, abaixo do limite de detecção da técnica. No catalisador contendo lantânio (Ni-Al-La-cp), observa-se um alargamento dos picos associados ao NiO em relação ao padrão do Ni-La-cp, indicando a formação de partículas com menor tamanho de cristalino e, possivelmente, mais bem dispersas.

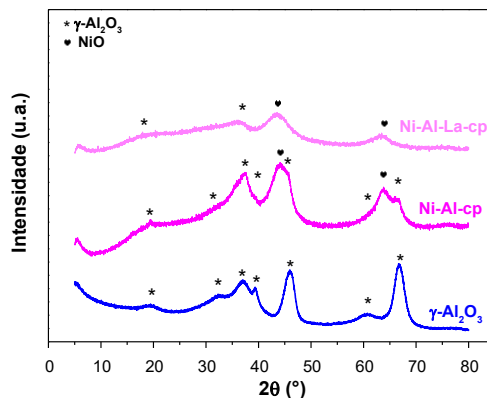


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados.

O catalisador Ni-Al-cp apresentou a menor redutibilidade (Tabela 1), possivelmente devido à formação da fase espinélio NiAl_2O_4 ou à baixa dispersão de NiO, o que dificulta sua redução. A confirmação da presença da fase espinélio por DRX é limitada pela sobreposição dos picos característicos com os do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e os perfis de RTP- H_2 , obtidos até 600°C, não cobrem a faixa necessária para sua completa redução. A introdução de lantânio na síntese do Ni-Al-cp (formando o catalisador Ni-Al-La) resultou em um aumento na redutibilidade. Em relação a superfície BET, foi observado que ao adicionar La na síntese do catalisador ocorreu uma redução da área em cerca de 34%.

Tabela 1. Propriedades texturais e redutibilidade dos catalisadores.

Catalisadores	Area BET ^a (m ² /g _{cat})	V _p ^a (cm ³ /g _{cat})	Redutibilidade ^b (%)
Ni-Al-cp	221	0.29	35
Ni-Al-La-cp	146	0.27	59

a-Fisissorção de N₂ e b- RTP-H₂

As análises de DTP-H₂ indicaram que o catalisador contendo lantânio (Ni-Al-La-cp) apresenta maior capacidade de dessorção de hidrogênio em comparação ao catalisador Ni-Al-cp. Além disso, observou-se um aumento na quantidade de sítios de dessorção de maior força (Tabela 2).

Tabela 2. Quantidade de hidrogênio dessorvida dos catalisadores em $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$.

Catalisadores	Frac ^a $\leq 170^\circ\text{C}$	Médio 170- 320°C	Forte ^b $\geq 320^\circ\text{C}$	H ₂ dessorvido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
Ni-Al-cp	29.8	278.0	-	307.8
Ni-Al-La-cp	131.1	201.6	59.6	392.3

A basicidade dos catalisadores de decomposição de amônia favorece a condução de elétrons para a superfície do catalisador, enfraquecendo a ligação metal-nitrogênio e favorecendo a dessorção associativa de átomos de N, considerada a etapa limitante da reação de decomposição de amônia.

O catalisador Ni-Al-La-cp apresenta uma basicidade significativamente superior à do catalisador Ni-Al-cp, além de conter sítios básicos mais fortes, conforme evidenciado pela distribuição de sítios observada nos Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade de CO₂ dessorvida dos catalisadores em $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$.

Catalisadores	Frac ^a $\leq 170^\circ\text{C}$	Médio 170- 320°C	Forte ^b $\geq 320^\circ\text{C}$	CO ₂ dessorvido ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
Ni-Al-cp	1676.2	321.5	0.0	1997.7
Ni-Al-La-cp	880.8	1184.3	1512.0	3577.1

Os testes catalíticos de decomposição da amônia indicaram que o catalisador Ni-Al-La sintetizado neste estudo apresenta desempenho promissor, com atividade catalítica comparável à de catalisadores à base de Ru e Ni reportados na literatura (Figura 2).

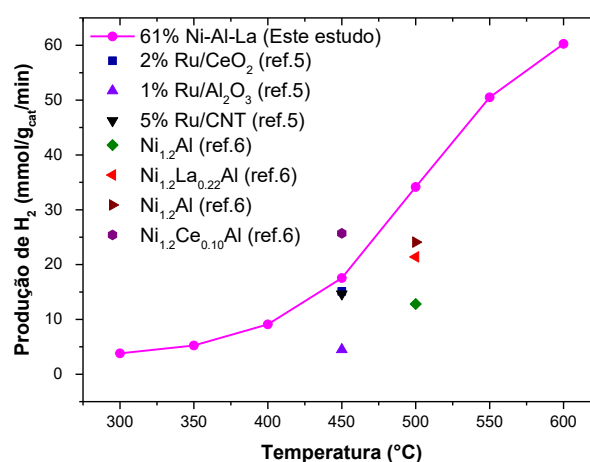


Figura 2. Teste catalítico do catalisador Ni-Al-La e comparação com dados da literatura

Conclusões

Foi possível sintetizar um catalisador à base de metal não nobre, de menor custo que os catalisadores à base de Ru, com produtividade de H₂ comparável à de catalisadores reportados em outros estudos, avaliados sob condições reacionais semelhantes e com GHSV mais favorável.

Agradecimentos

Agradecemos à Petronas, ao RCGI (Research Centre for Gas Innovation) e à FUSP pelo apoio financeiro e pela parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- Al-Shafei, E. N. et al. Mol. Catal. **2023**, 550, 11358.
- Su, T. et al. Ener. & Fuels **2023**, 37, 8099–8127.
- Bell, T. E. & Torrente-Murciano, L. Top Catal. **2016**, 59, 1438–1457.
- Ganley, J. C., Thomas, F. S., Seebauer, E. G. & Masel, R. I. Catal Letters. **2004**, 96, 117–122.
- Yin S., Zhang Q., Xu B., Zhu W., Ng C., Au C. J. Catal. **2004**, 2, 384–396.
- Zheng W., Zhang J., Ge Q., Xu H., Li W. Appl. Catal. B: Environ. **2008**, 1-2, 98–105.