



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo de regeneração de catalisador Cu-Co-Al para a produção de hidrogênio a partir do gás natural

*Autor: Fábio Martins Berndt*

*Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez*

Porto Alegre, janeiro de 13

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Rotas para a produção de hidrogênio	3
2.1.1 Reforma a vapor do metano	3
2.1.2 Oxidação parcial	4
2.1.3 Reforma Autotérmica	5
2.1.4 Pirólise	5
2.2 Decomposição Catalítica do Metano	5
2.2.1 Catalisadores utilizados na DCM	6
2.2.2 Tratamento térmico dos catalisadores	8
2.2.3 Regeneração dos catalisadores	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Preparação dos catalisadores	11
3.1.1 Coprecipitação	12
3.1.2 Calcinação	13
3.2 Testes de atividade do catalisador	14
3.3 Regeneração dos catalisadores	15
3.4 Oxidação a temperatura programada (TPO/DTA)	15
4 Resultados	16
4.1 Testes preliminares	16
4.2 Testes com diferentes tempos de regeneração	18
4.3 Testes com diferentes concentrações de oxigênio na mistura oxidante	19
4.4 Análise termogravimétrica do catalisador inativado	21
4.5 Análise de TPO/DTA do catalisador inativado	22
4.6 Teste de regeneração realizado com dióxido de carbono	24
4.7 Rendimento de hidrogênio	25
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências	27

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez pela paciência e pela excelente orientação ao longo de todo o semestre.

À Profa. Dra. Carla Andrea Delatorre e ao prof. Dr. Aldo Merotto Júnior pelo estímulo e pelo excelente convívio ao longo dos últimos anos.

Aos meus pais Willy Fritz (in memoriam) e Maria Alice, e aos meus irmãos Bruno, Roberta, Paulo, Márcia, Sandro, Lúcia, Maninha e Liane, por todo o incentivo e confiança que sempre tiveram em mim.

À minha namorada Cibele, por todo o carinho, companheirismo e paciência ao longo deste semestre.

À dona Maria Filomena, seu Hélio e Sérgio por toda a atenção e ajuda para mim e minha família.

Aos meus colegas da Faculdade de Agronomia, Alice e Karina, pela amizade, apoio e companheirismo ao longo destes anos.

Aos alunos do departamento de Plantas de Lavoura, especialmente a Thanise, Thaís, Catarine, Everton e Taiguer pela descontração e ótimos momentos vividos no laboratório.

Às alunas do Procat, Juliana Espíndola e Tainne Lucchesi, pela dedicação e paciência ao ensinar os procedimentos usados neste trabalho.

Aos técnicos do Dequi, Marcos, Tatiana e Eduardo, pelo profissionalismo e ajuda prestada ao longo deste semestre.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Fábio Martins Berndt

## Resumo

Neste trabalho foram estudadas as condições de regeneração de uma amostra de catalisador de Cu-Co-Al para a produção de hidrogênio por decomposição catalítica do metano. As reações foram conduzidas na temperatura de 500°C, sendo que foram testadas com diferentes tempos de regeneração assim como diferentes concentrações de oxigênio na mistura oxidante entre os ciclos. As reações foram conduzidas num reator tubular acoplado a um forno elétrico e cromatógrafo gasoso. Para os ensaios foi utilizada uma amostra de catalisador  $\text{Cu}_3\text{Co}_{67}\text{Al}_{30}$  obtida por coprecipitação e com granulometria média de 0,5 mm. O carbono formado foi caracterizado através das análises de oxidação a temperatura programada (TPO).

Os testes realizados com ar puro e tempo fixo de 10 minutos foram os que apresentaram melhor desempenho do catalisador. A análise termogravimétrica feita no catalisador com carbono depositado indicou um tempo adequado para a oxidação do carbono entre 10 e 15 minutos. As análises de TPO não apresentaram diferença significativa quanto ao tipo de carbono depositado durante a reação.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Fluxograma do processo de reforma a vapor.	4
<b>Figura 3.1:</b> Etapas da preparação do catalisador.	11
<b>Figura 3.2:</b> Representação do sistema de co-precipitação utilizado em etapa da síntese dos catalisadores. (1) Solução contendo o agente precipitante; (2) Solução contendo a mistura de nitrato(s); (3) Bombas peristálticas; (4) Reator CSTR encamisado; (5) Agitador mecânico; (6) Banho termostaticado; (7) pHmetro; (8) Válvula de saída e (9) Coleta do precipitado.	13
<b>Figura 3.3:</b> Fluxograma do processo de reforma a vapor.	14
<b>Figura 4.1:</b> Conversão de metano para testes feitos a: (a) 500°C; (b) 550°C.	17
<b>Figura 4.2:</b> Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 30 minutos.	18
<b>Figura 4.3:</b> Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 20 minutos.	18
<b>Figura 4.4:</b> Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 10 minutos.	19
<b>Figura 4.5:</b> Conversão de metano com passagem de 15 ml/min de oxigênio nas etapas de regeneração do catalisador.	20
<b>Figura 4.6:</b> Conversão de metano com passagem de 10 ml/min de oxigênio nas etapas de regeneração do catalisador.	21
<b>Figura 4.7:</b> Análise termogravimétrica de catalisador com carbono depositado.	22
<b>Figura 4.8:</b> Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 15 ml/min de oxigênio.	23
<b>Figura 4.9:</b> Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 10 ml/min de oxigênio.	23
<b>Figura 4.10:</b> Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 5 ml/min de oxigênio.	24

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1:</b> Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.	12
<b>Tabela 3.2:</b> Condições de Operação do GC Varian 3600CX.	15
<b>Tabela 4.1:</b> Proporção de oxigênio na mistura oxidante utilizada na regeneração do catalisador.	20
<b>Tabela 4.2:</b> Rendimento de hidrogênio para o teste feito com 10 min de regeneração com ar puro.	25

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor DRX – Difração de Raios X

DTA – Differential Temperature Analysis

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura

MFC – Mass Flow Controller

MWNT – Multi-Wall Nanotube

SWNT – Single-Wall Nanotube

TGA – Thermogravimetric Analysis

TPO – Temperature Programmed Oxidation

TPR – Temperature Programmed Reduction

$X_A$  – Conversão média do metano





## 1 Introdução

Com a demanda cada vez maior por fontes energéticas menos poluentes, o hidrogênio aparece como uma promissora alternativa, pois além de possuir elevado poder energético, sua combustão não gera poluentes, apenas água.

O melhor aproveitamento energético do hidrogênio efetua-se em células a combustíveis, que são dispositivos que convertem a energia química proveniente da oxidação do hidrogênio em energia elétrica. Porém, para o funcionamento adequado das células a combustíveis, é necessário que o hidrogênio alimentado seja livre de monóxido de carbono (CO), para não causar envenenamento da célula.

Industrialmente, grande parte do hidrogênio utilizado é produzido pelo processo de reforma a vapor do gás natural. No entanto, este processo produz monóxido de carbono e hidrogênio, mistura conhecida como gás de síntese, muito utilizado nas indústrias. A obtenção de hidrogênio de alta pureza a partir do gás de síntese é um processo de custo demasiadamente elevado, sendo oportunas, portanto, rotas que produzam hidrogênio de elevada pureza (ARMOR, 1999).

Neste contexto a reação de decomposição catalítica do metano surge como uma interessante alternativa, pois o hidrogênio produzido é puro, livre de óxidos de carbono. Nesta reação forma-se também, carbono na forma sólida, que em condições especiais pode-se depositar na forma de nanotubos, materiais muito estudados atualmente devido a suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas.

Devido a sua grande disponibilidade, o metano é uma matéria-prima de custo relativamente baixo, tendo como principal fonte o gás natural. Para que haja a quebra de suas estáveis ligações C-H são necessárias temperaturas na faixa de 1200°C. Nesse sentido, o uso de catalisadores vem ganhando destaque, pois reduz significativamente a temperatura de decomposição. Os metais mais ativos para este tipo de reação são os de transição como Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008), podendo ser preparados sobre um suporte, como alumina ou sílica, ou coprecipitados com outros metais, como o alumínio, por exemplo. O cobalto é um metal bastante estudado na decomposição do metano, sendo usado tanto na forma pura quanto combinado a outros elementos. A combinação deste metal com um metal trivalente, no caso o Al, leva à formação de óxidos mistos ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), o que confere alta estabilidade térmica ao catalisador, além de promover uma maior dispersão das partículas metálicas (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2001).

O maior problema na decomposição do metano para a produção de hidrogênio é o entupimento do leito devido à deposição de carbono, exigindo a regeneração periódica do catalisador. Sendo assim, este processo requer ciclos de ativação/reação/regeneração.

No entanto, em trabalhos anteriormente realizados (ESCOBAR, 2012; HERMES, 2010) foi verificado que a substituição parcial de Co por Cu diminui drasticamente a temperatura de redução (ativação) do catalisador, eliminando-se assim a etapa de ativação e consequentemente, o processo de produção de hidrogênio com catalisador Cu-Co-Al envolveria apenas as etapas de reação/regeneração.

O presente trabalho teve como objetivo estudar as condições de regeneração de um catalisador coprecipitado de Cu-Co-Al para a produção de hidrogênio por decomposição catalítica do metano.

Este trabalho foi estruturado em quatro partes. Na primeira parte é feita uma revisão bibliográfica sobre os meios de produção de hidrogênio e decomposição catalítica do metano. A metodologia experimental utilizada nos testes de atividade da reação de decomposição catalítica do metano e na análise termogravimétrica do catalisador inativado está descrita na segunda parte. Na terceira parte são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes realizados. Por fim, são listadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

## 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo está dividido em duas seções. Na primeira são discutidas as principais rotas para a produção industrial de hidrogênio. Na segunda seção são abordados a decomposição catalítica do metano, os principais catalisadores utilizados e formas de regeneração do catalisador.

### 2.1 Rotas para a produção de hidrogênio

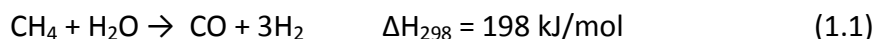
O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no Universo, sendo encontrado na Terra principalmente combinado com outros elementos químicos como o oxigênio (água) e o carbono (hidrocarbonetos). Possui uma elevada capacidade energética, detendo a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido (121.000 kJ/kg). Além disso, sua combustão não gera poluentes, apenas água. Essas premissas fazem do hidrogênio uma das principais alternativas para substituição dos combustíveis fósseis utilizados atualmente. Embora o seu uso como combustível esteja ainda em fase de desenvolvimento, o hidrogênio é largamente utilizado na indústria química, como em processos de hidrotreatamento, síntese de amônia, produção de fármacos, entre outros (ARMOR, 1999).

É possível obter hidrogênio puro a partir de diversas fontes, como gás natural, petróleo, carvão, eletrólise da água, entre outros. O gás natural é a fonte mais utilizada, devido à sua grande disponibilidade e pelo fato de o metano, seu principal constituinte, apresentar a maior razão H/C dentre todos os hidrocarbonetos.

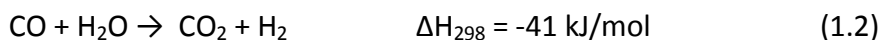
Os diferentes processos de produção industrial de hidrogênio são discutidos a seguir, tendo como base o trabalho de HOLLADAY et al. (2009).

#### 2.1.1 Reforma a vapor do metano

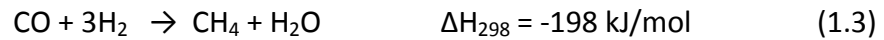
É a tecnologia mais usada na produção de hidrogênio. Baseia-se na reação química entre o vapor d'água e metano, formando uma mistura de CO e H<sub>2</sub>, chamada de gás de síntese (Equação 1.1).



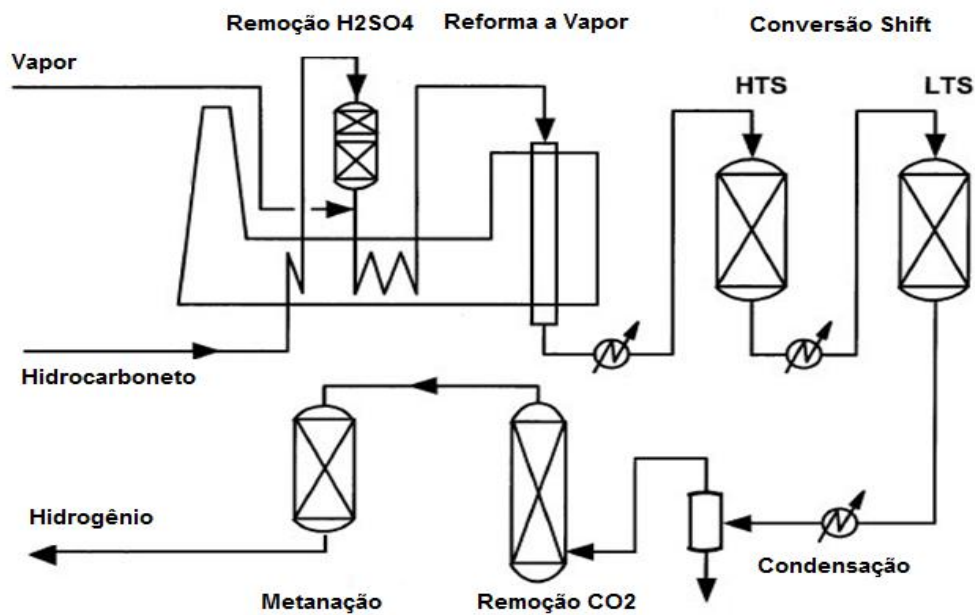
Além desta reação, ocorre também a reação de deslocamento ("shift") em que o monóxido de carbono reage com o vapor d'água formando dióxido de carbono (Equação 1.2).



Quando há a necessidade de se reduzir o CO a níveis muito baixos, como no uso em células a combustíveis, usa-se uma etapa adicional, chamada de metanação. É um processo baseado na reação inversa da reforma a vapor:



A reação de conversão do metano em gás de síntese é altamente endotérmica, sendo necessário temperaturas de reação superiores a 800°C. Estas altas temperaturas favorecem a deposição de carbono e, por isso, utiliza-se excesso de vapor de modo a diminuir a formação de coque no processo. A Figura 1.1 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

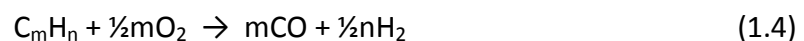


**Figura 1.1:** Fluxograma do processo de reforma a vapor.

Metais de transição como Pd, Pt, Rh, Ru e Ni são empregados como catalisadores na reforma a vapor. Os catalisadores de níquel suportados em alumina são os mais empregados devido ao seu baixo custo, porém em alguns casos utilizam-se metais como Rh, principalmente em casos de limitação de transferência de massa e para evitar a formação de carbono depositado.

### 2.1.2 Oxidação parcial

Processo não catalítico no qual uma corrente de hidrocarbonetos é parcialmente oxidada entre 1300-1500°C, produzindo gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO). São adotadas temperaturas dessa magnitude para evitar a formação de fuligem e garantir a completa conversão da reação. A reação geral é dada por:



$\Delta H$  = dependente do hidrocarboneto, exotérmica

Uma desvantagem deste processo é a necessidade de grandes quantidades de oxigênio (ARMOR, 1999). Assim como no processo de reforma a vapor, há a necessidade de unidades adicionais para a purificação do gás hidrogênio.

### 2.1.3 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é uma combinação das duas técnicas anteriores, na qual ocorre a adição de vapor à oxidação parcial. No reator existe uma zona térmica, em que a oxidação parcial é conduzida para gerar o calor necessário para a reforma a vapor, que acontece na zona catalítica, alimentada por um fluxo descendente de vapor. O calor gerado pela zona onde ocorre oxidação parcial torna desnecessário o aquecimento externo, tornando o processo energeticamente eficiente.

Uma vantagem deste método é a possibilidade do processo ser interrompido e recomeçado rapidamente, além de produzir maiores quantidades de hidrogênio do que a oxidação parcial em separado. Outra vantagem é o menor consumo de oxigênio em relação à oxidação parcial.

### 2.1.4 Pirólise

A pirólise é um processo no qual ocorre a decomposição térmica de hidrocarbonetos, o que requer elevadas temperaturas para que a reação ocorra. No caso do metano, sua termodecomposição ocorre próximo de 1200°C (ASHOK et al., 2008). A principal vantagem é a ausência de gases COx, além de ser um processo relativamente simples e flexível. A reação pode ser representada da forma geral:

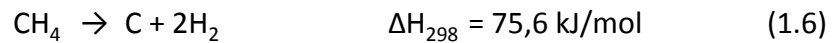


$\Delta H$  = dependente do hidrocarboneto, endotérmica

A decomposição do metano é um caso específico da pirólise de hidrocarbonetos. Nas últimas duas décadas, esta reação tem despertado o interesse da comunidade científica, tanto para a produção de hidrogênio quanto para a formação de nanotubos de carbono. Este processo tem sido objeto de estudo de muitos autores, como MURADOV (2001), TAKENAKA et al. (2004), PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004), BAI et al. (2005), ASHOK et al. (2008), HERMES (2010), entre outros.

## 2.2 Decomposição Catalítica do Metano

Como visto anteriormente, a decomposição catalítica do metano vem se consolidando como uma interessante alternativa para produção de hidrogênio, pois além de não emitir gases COx, pode ser obtido de uma fonte relativamente abundante, que é o gás natural. A reação de decomposição pode ser escrita da seguinte forma:



Devido à forte ligação C-H (436 kJ/mol), a decomposição do metano, é uma reação química que, quando não é catalisada, ocorre com temperaturas, acima de 1200°C, (MURADOV e VEZIROGLU, 2008). O uso de catalisadores reduz significativamente a temperatura de reação.

Os produtos da decomposição catalítica são carbono sólido e hidrogênio, não havendo necessidade de etapas adicionais para purificação deste gás. Pela estequiometria percebe-se um aumento no número de mol da reação, o que resulta num aumento de volume, fazendo com que a reação seja preferencialmente conduzida a baixas pressões, próximas à pressão atmosférica (INOUE et al., 2008). Trata-se de uma reação endotérmica, sendo que a energia requerida por mol de hidrogênio produzido é de 37,8 kJ/mol, valor inferior aos 63,3 kJ/mol envolvidos na reforma a vapor (MURADOV e VEZIROGLU, 2008).

O carbono formado no processo deposita-se sobre o catalisador, causando a desativação do mesmo. Normalmente este processo é indesejado, tornando necessário um processo de regeneração do catalisador para a remoção do carbono depositado. Entretanto, em condições especiais, o carbono formado pode assumir formas nanoestruturadas, conhecidas como nanotubos de carbono, (PEREZ- LOPEZ e SENGER, 2004). Estes materiais vêm ganhando notoriedade devido as suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas, entre outras aplicações. Portanto, a obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano pode ser uma alternativa promissora, já que pode permitir a produção de nanotubos em grande quantidade.

Para os casos em que a ênfase é a produção de hidrogênio, procede-se com a regeneração do catalisador, que pode ser feita com vapor (AIELLO et al., 2000), com CO<sub>2</sub> (TAKENAKA et al., 2004) ou com oxigênio (LI e SMITH, 2008).

### 2.2.1 Catalisadores utilizados na decomposição do metano

Os catalisadores para a DCM são estudados desde a década de 60 sendo que os mais estudados são os catalisadores a base de metais de transição, como Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008). Elevadas conversões tem sido reportadas com estes metais em temperaturas na faixa de 500 a 800°C. Segundo DUPUIS (2005), os metais de transição têm orbitais "d" não-preenchidos e, desta forma, são capazes de reagir com as moléculas do hidrocarboneto. A molécula de metano sofre uma forte desestabilização quando é adsorvida na superfície metálica, ocorrendo uma transferência de elétrons do metano para o metal. Este processo leva à formação de carbono sólido e moléculas de hidrogênio.

Os principais métodos de preparação de catalisadores para decomposição do metano são: impregnação, coprecipitação, fusão e método sol-gel. Os catalisadores suportados têm sido os mais empregados. Estes consistem de suportes de sílica ou alumina impregnados com sais de nitratos dos metais em questão. Após a impregnação é feita a calcinação do material em ar ou gás inerte, seguido de redução com hidrogênio (AVDEEVA et al., 1999).

LI e SMITH (2008) utilizaram impregnações prévias com nitratos de Mg e Ce para posterior impregnação com nitratos de Ni e Co sobre o suporte de alumina. Segundo os autores, o MgO

possivelmente melhora a redutibilidade do óxido metálico e o  $\text{CeO}_2$  facilita a formação de  $\text{CO}_x$  na etapa de regeneração. Os resultados apontaram uma superior atividade do Ni quando comparado ao Co, além de uma maior estabilidade nas etapas de reação e regeneração.

VENUGOPAL et al. (2007) estudaram o efeito do teor metálico nos catalisadores impregnados. Foram realizados testes de atividade com catalisadores de Ni suportados em  $\text{SiO}_2$ , com teores de Ni entre 5 a 90% em massa, preparados por impregnação úmida. Na reação a  $600^\circ\text{C}$ , o catalisador contendo 30% de Ni foi o que apresentou maior atividade e estabilidade. Catalisadores com teor de níquel superior a 30% obtiveram desempenhos inferiores devido ao aumento no tamanho de partícula.

O método da coprecipitação também é bastante empregado para a preparação de catalisadores (AVDEEVA et al., 1999; LAUXEN et al., 2006; RIVAS et al., 2008). O processo de preparação consiste em misturar uma solução contendo os metais na forma de nitratos com uma solução alcalina precipitante, geralmente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$ . As soluções aquosas são lentamente adicionadas num reator contínuo com agitação (CSTR), com pH e temperatura controlados. Depois de terminado este processo, o precipitado formado é recolhido, cristalizado, lavado, filtrado e levado para secagem em estufa (MACHADO, 2007; ASHOK et al., 2008).

PEREZ-LOPEZ (2008) usou o método da coprecipitação para preparação de catalisadores de Co e Ni. Em estudos anteriores, PEREZ-LOPEZ e SINGER (2004) testaram catalisadores co-precipitados de Cu-Ni-Al na reação de decomposição do metano a  $500^\circ\text{C}$  e a  $700^\circ\text{C}$ . A substituição parcial de Ni por Cu melhorou a atividade e a estabilidade térmica dos catalisadores, sendo que a composição que mostrou melhor desempenho foi  $\text{Cu}_{11}\%\text{Ni}_{55}\%\text{Al}_{33}\%$  (percentual molar), mesmo após cinco ciclos de reação-regeneração.

LAUXEN et al. (2006) compararam catalisadores a base de Co preparados por coprecipitação e por impregnação para a decomposição do metano, entre temperaturas de  $600$  e  $700^\circ\text{C}$ . Os resultados mostraram que a coprecipitação proporcionou maiores conversões para as duas temperaturas, sendo que os catalisadores preparados por impregnação apresentaram atividade pouco significativa a  $600^\circ\text{C}$ .

PIAO et al. (2002) empregaram o método sol-gel para preparar catalisadores de Ni suportados em alumina. Estes apresentaram alta porosidade e baixíssima densidade. Os cristais de Ni possuíam diâmetro na ordem de nanômetros, o que levou à formação de nanotubos com diâmetros também nesta ordem e bastante uniformes (10-20 nm).

SUELVES et al. (2006) estudaram a influência do método de preparação de catalisadores Ni-Cu e Ni-Cu-Al (coprecipitação, impregnação e fusão) para uso na reação de decomposição catalítica do metano. O método de preparação afetou significativamente a dispersão e o tamanho das partículas do metal ativo, influenciando na estrutura dos nanotubos depositados. Neste estudo, catalisadores Ni-Cu-Al preparados por fusão levaram à formação de estruturas de carbono bem ordenadas, enquanto que os catalisadores Ni-Al preparados por coprecipitação e impregnação formaram estruturas mais desordenadas. No entanto, não houve diferença significativa na quantidade de carbono formado, indicando conversões semelhantes. Além disso, apesar da grande quantidade de carbono depositado após 500 minutos de teste, os catalisadores Ni-Cu-Al mostraram praticamente a mesma atividade do

início da reação.

Catalisadores a base de carbono para a decomposição do metano vem sendo estudados recentemente. Sua atividade está baseada na decomposição catalítica do metano sobre partículas ativas do carbono com produção de gás rico em hidrogênio e de carbono depositado na superfície das partículas originais de carbono. Diferente dos catalisadores baseados em metal, os catalisadores de carbono são resistentes ao enxofre e podem suportar temperaturas muito mais altas (MURADOV e VEZIROGLU, 2005). Muradov (2001) investigou vários tipos de carbono, incluindo carbono ativado, grafite, diamante, fibras de carbono e nanotubos de carbono em um reator de leito fixo. O carbono ativado mostrou maior atividade catalítica que o grafite e o diamante.

O catalisador de carbono mostra diversas vantagens sobre os catalisadores de metal, tais como: disponibilidade, durabilidade, e baixo custo (BAI et al., 2005). Em um reator de leito fixo, estes mesmos autores avaliaram a diferença entre catalisadores baseados em carbono e não baseados em carbono (alumina) e também estudaram a cinética da decomposição do metano sobre carbono ativado. A atividade encontrada foi maior para o carbono ativado do que para alumina.

Os mesmos autores (BAI et al., 2006) estudaram a decomposição do metano sobre catalisadores de Ni suportado em carbono ativado, preparados por impregnação. Esses catalisadores suportados em carbono ativado apresentaram maior atividade quando comparados aos catalisadores sem metais suportados, porém desativaram mais rapidamente.

### 2.2.2 Tratamento térmico dos catalisadores

Após serem obtidos os catalisadores, são necessários dois tratamentos térmicos: calcinação, para eliminação dos precursores e formação de óxidos; e ativação, para reduzir o estado de oxidação dos metais oxidados, obtendo-os em seu estado fundamental e ativos para a reação.

A calcinação é usada para eliminar alguns precursores provenientes da coprecipitação. Os sólidos co-precipitados são formados por camadas de hidróxidos duplos laminados (LDH, do inglês *lamellar double hydroxides*) ou hidrotalcitas, cuja fórmula molecular é  $M^{II} M^{III} (OH) CO \cdot 4H_2O$  (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2001). A calcinação promove a remoção de água ligada e de grupos carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), em diferentes temperaturas. A calcinação é feita geralmente sob fluxo contínuo de ar ou nitrogênio, entre 400°C e 800°C, por 2 a 24 horas. Estas condições variam conforme o tipo de catalisador usado e a finalidade da reação.

ECHEGOYEN et al. (2007) testaram diferentes temperaturas de calcinação (450, 600, 800 e 1000°C) no preparo de catalisadores Ni-Cu-Al. A maior quantidade de hidrogênio foi obtida usando catalisadores calcinados a 600°C. Este comportamento foi atribuído à conversão incompleta de carbonatos em óxidos a 450°C e, acima de 600°C, ao aumento do tamanho de partícula metálica devido à sinterização. A temperatura ideal de calcinação pode ser determinada por análise termogravimétrica (TGA), que indica as temperaturas relativas à eliminação dos compostos.

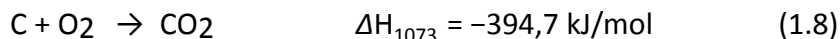


O processo de redução geralmente é conduzido *in situ*, sob uma mistura de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (PEREZ-LOPEZ, 2008). Temperatura e tempo de redução variam conforme o tipo de catalisador usado e a finalidade da reação. A temperatura usada na redução pode ser determinada pela análise de redução à temperatura programada (TPR). Alguns autores, como KONIECZNY et al. (2008) utilizaram o próprio metano como agente redutor, porém o processo de ativação é mais lento, pois o metano é um redutor mais brando que o hidrogênio.

### 2.2.3 Regeneração dos Catalisadores

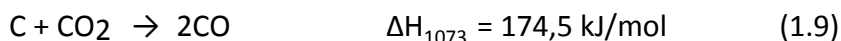
Na decomposição do metano, geralmente ocorre a desativação do catalisador devido à deposição de carbono, seja na forma de nanotubos, filamentos ou carbono amorfo. Quando não há interesse em aproveitar de alguma forma o carbono depositado, este pode ser removido para que o catalisador possa ser reutilizado. Essa remoção (regeneração) geralmente é feita com O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O.

A regeneração com oxigênio é a mais simples, pois consiste na combustão do carbono depositado.



PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) regeneraram catalisadores de Cu-Ni-Al com ar, em um processo de reação-regeneração *in situ*. Após a quase obstrução do reator pela deposição de carbono, interrompia-se a alimentação de metano e passava-se uma corrente de ar a 700°C por 30 minutos. Os resultados mostraram que o catalisador recuperava praticamente toda a sua atividade, porém a desativação tornava-se mais rápida após as regenerações, sendo que o tempo de operação caiu para menos da metade após o quinto ciclo.

O uso de CO<sub>2</sub> é uma alternativa interessante para regenerar catalisadores, pois produz CO, que pode ser utilizado em outros processos, como na carbonilação do metanol e acetileno, na formação de carbonilas metálicas, entre outras sínteses orgânicas (GUIL-LÓPEZ et al., 2006).



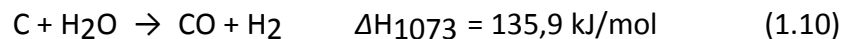
A regeneração de catalisadores de carbono ativado com o uso de CO<sub>2</sub> foi estudado por PINILLA et al. (2007), variando a temperatura de regeneração de 700°C a 950°C. Após o terceiro ciclo reação-regeneração, a atividade caiu drasticamente, sendo que a maior parte do carbono presente na última amostra havia sido formada desde o primeiro ciclo.

TAKENAKA et al. (2004) realizaram estudos usando CO<sub>2</sub> para regenerar catalisadores de Ni. A gaseificação feita a 650°C removeu mais de 95% do carbono depositado. Os catalisadores suportados em TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram-se bastante adequados para repetidos ciclos de regeneração com CO<sub>2</sub>, pois não ocorreu aglomeração das partículas de Ni, que mantiveram-se num tamanho favorável para a decomposição do metano (60-100 nm). Já para o catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub>, repetidos ciclos causaram aglomeração das partículas de Ni para tamanhos maiores

que 100 nm, causando uma perda gradual na atividade.

LI e SMITH (2008) regeneraram catalisadores de Ni e Co com CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Com ambos os gases foram obtidas altas quantidades de carbono removidas (90-95%, para 5 ciclos), porém a taxa de remoção de carbono na regeneração com O<sub>2</sub> é 20 vezes maior que na regeneração com CO<sub>2</sub>. O que também torna o uso do O<sub>2</sub> mais vantajoso é o fato de ser uma reação exotérmica, podendo fornecer energia para a reação de decomposição do metano. Em contrapartida, o uso do CO<sub>2</sub> diminui a formação de óxidos do metal.

Vapor d'água também pode ser empregado para regeneração. Produz gás de síntese, ou seja, uma quantidade adicional de hidrogênio. A reação é:



AIELLO et al. (2000) fizeram ensaios de regeneração de catalisadores Ni/SiO<sub>2</sub> com vapor d'água pré-aquecido a 180°C, usando nitrogênio como gás de arraste. Após a reação, o excesso de vapor foi removido da corrente dos produtos por um condensador. O catalisador pôde ser totalmente regenerado por dez vezes, sem perder atividade de forma significativa, o que se refletiu em pequenas modificações na conversão do metano de um ciclo para outro. Também não foi observada sinterização ou modificação na estrutura das partículas de Ni entre os ciclos reação-regeneração.

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia experimental utilizada ao longo deste trabalho. Serão detalhadas as etapas de preparação do catalisador e a realização dos testes catalíticos.

#### 3.1 Preparação dos catalisadores

O catalisador utilizado neste trabalho foi à base de Cu, Co e Al na proporção de 3:67:30 ( $\text{Cu}_3\text{Co}_{67}\text{Al}_{30}$ ), sendo que este foi preparado pelo método de coprecipitação. Estudos anteriores (ESCOBAR, 2012) indicaram que o catalisador com esta composição apresentava um comportamento adequado ao tipo de estudo a ser realizado. Neste método, uma solução dos metais na forma de nitratos hidratados é misturada continuamente com uma solução alcalina, ocorrendo a precipitação dos mesmos. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das etapas que envolvem a preparação dos catalisadores, desde a coprecipitação até a moagem e classificação pelo tamanho das partículas.

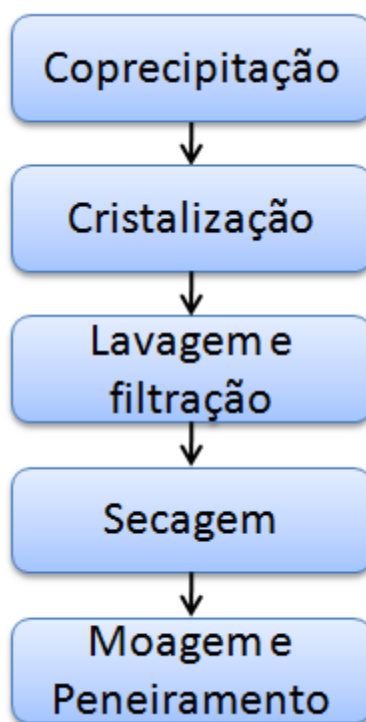


Figura 3.1: Etapas da preparação do catalisador

### 3.1.1 Coprecipitação

Os reagentes utilizados na etapa da coprecipitação do catalisador estão listados na Tabela 3.1.

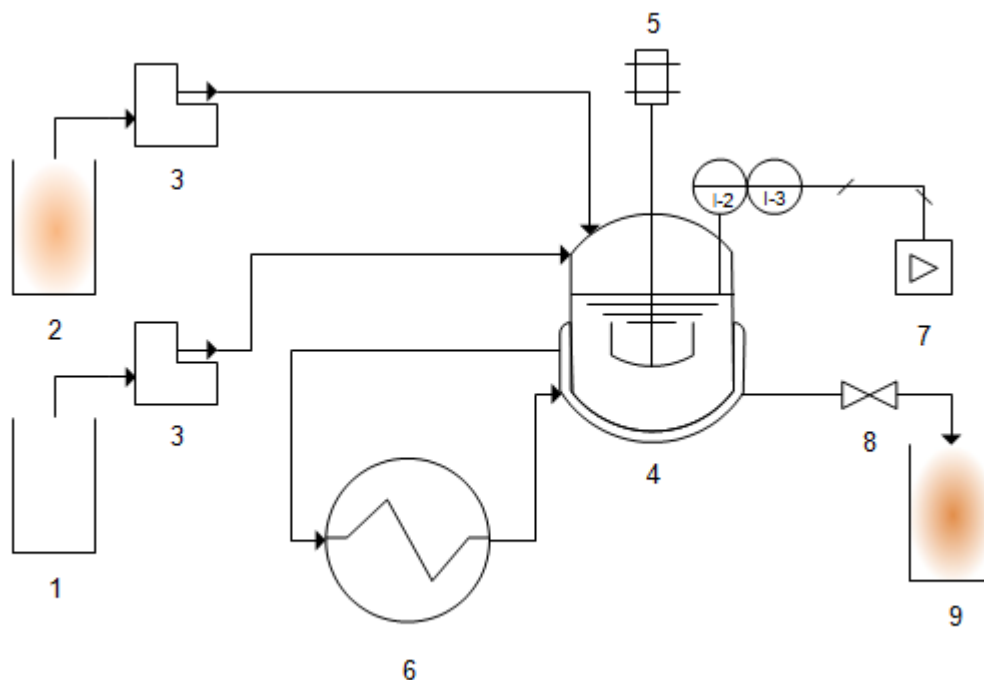
**Tabela 3.1:** Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Espécie	Fonte	Fabricante
Aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Carbonato	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Nuclear

Para a amostra em estudo, foi preparada uma solução aquosa dos sais dos metais, de acordo com a proporção molar de cada metal. A solução alcalina foi preparada com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Ambas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada, sendo agitadas para completa dissolução

A reação de coprecipitação foi realizada em um reator CSTR de vidro, encamisado, sob agitação contínua (agitador mecânico Fisatom, modelo 710), nas seguintes condições: temperatura igual a  $50^\circ\text{C}$ , controlada por um banho termostático (Lauda, tipo E-100) e pH igual a  $8,0 \pm 0,1$ . O pH da solução foi monitorado por um eletrodo de pH com compensador de temperatura (Digimed, modelo DM-20), imersos no meio reacional e controlado através da manipulação da vazão da solução alcalina. O sistema foi agitado continuamente por impelidor mecânico.

Inicialmente, foram adicionados ao reator cerca de 100 ml de água deionizada sendo, então, fixados o impelidor, e os medidores de pH e temperatura. Após a temperatura estabilizar, as soluções de nitratos metálicos e de carbonato foram adicionadas continuamente ao reator, através de bombas peristálticas (Flex Flo, modelo A-1830-N). O desenho esquemático do sistema de co-precipitação é mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Representação do sistema de coprecipitação utilizado na etapa da síntese do catalisador. (1) Solução contendo o agente precipitante; (2) Solução contendo a mistura de nitrato(s); (3) Bombas peristálticas; (4) Reator CSTR encamisado; (5) Agitador mecânico; (6) Banho termostatizado; (7) pHmetro; (8) Válvula de saída e (9) Coleta do precipitado.

Após a precipitação, ocorreu a cristalização do produto à mesma temperatura, usando um agitador magnético com aquecimento (Fisatom, modelo 752A). A cristalização ocorreu por 1 hora.

A filtração a vácuo e a lavagem sucederam a cristalização, sendo utilizado um volume de água deionizada de 8 litros, de forma a garantir uma remoção adequada dos íons excedentes.

Após secagem a 80°C por 24 horas em estufa (DeLéo, controlador TTL057N), o material foi moído e peneirado, sendo utilizada a faixa granulométrica  $0,355 \text{ mm} < d_p < 0,500 \text{ mm}$  nas caracterizações e nos testes de atividade.

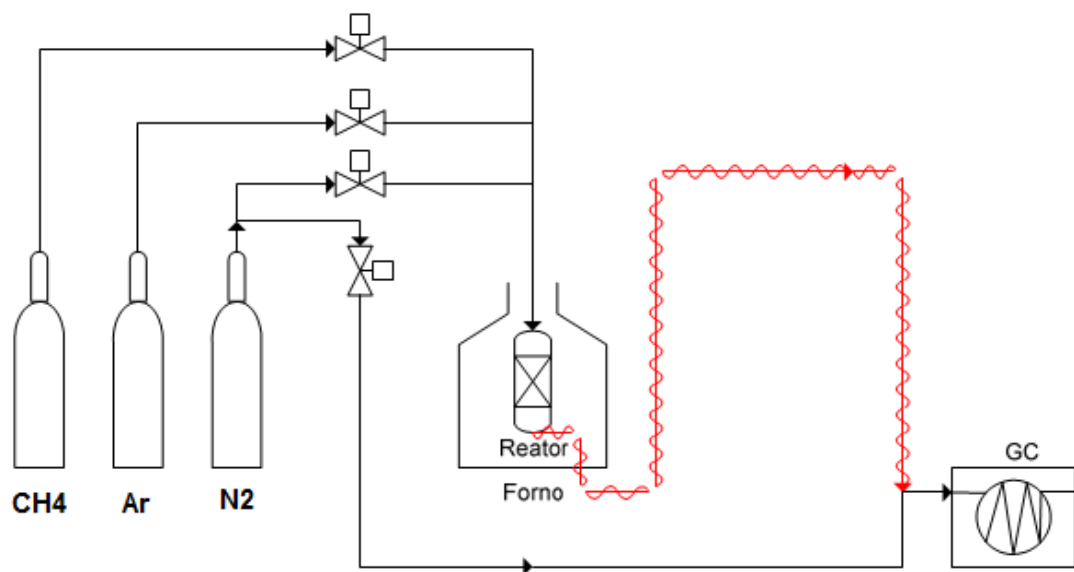
### 3.1.2 Calcinação

A calcinação foi feita a 600°C durante 6h, com rampa de aquecimento de 10°C/min, sob um fluxo contínuo de 50 ml/min de ar sintético. Aproximadamente 0,6 gramas de amostra foram carregadas em reator tubular de quartzo que foi acoplado a um forno com programação de aquecimento e controle de temperatura.

### 3.2 Testes de Atividade do Catalisador

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de vidro, com 370 mm de comprimento e 9 mm de diâmetro interno. A temperatura do leito era medida por um termopar tipo K inserido na altura correspondente ao centro do leito, sendo controlada por um controlador digital de temperatura. A vazão dos gases foi estabelecida por controladores digitais de vazão mássica. A pressão podia ser regulada por uma válvula localizada à jusante do reator e lida em um manômetro.

Uma representação do sistema utilizado na determinação das atividades catalíticas pode ser visualizada na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação da unidade utilizada nos testes catalíticos.

O teste consistia em aquecer o sistema até a temperatura previamente estipulada, em uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, mediante uma vazão de 90 mL/min de nitrogênio e 10 mL/min de metano. A passagem de metano no reator desde o começo do aquecimento promovia a ativação do catalisador, eliminando, desta maneira, a etapa de redução do catalisador com hidrogênio, comum para estes tipos de amostras. Após a estabilização da temperatura, o ensaio era conduzido até a pressão no reator atingir 1 bar manométrico devido ao depósito de carbono no leito ou por queda pronunciada da atividade da amostra. Posteriormente, procedia-se com a regeneração do catalisador. Estes procedimentos eram executados sucessivamente num total de 4 ciclos de reação/regeneração. A massa de catalisador utilizada foi de 0,1 g.

A linha que fazia a comunicação entre o forno e o equipamento de análise era mantida aquecida por meio de um resistor flexível (Pan Electric), a fim de evitar a condensação de produtos na tubulação. Os produtos e o reagente não convertido eram analisados em linha em um cromatógrafo GC Varian, modelo 3600CX, com coluna empacotada Porapak T (1,8 m), usando nitrogênio como gás de arraste. O equipamento

utilizado dispunha de detector de condutividade térmica, (TCD), cujas condições de operação são mostradas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Condições de operação do GC Varian 3600CX.

Condições	Valores
Temperatura da coluna	140°C
Temperatura do detector	180°C (TCD)
Temperatura do injetor	140°C (TCD)
Volume de Injeção	500 µL

Os cromatogramas foram obtidos pela comunicação entre o cromatógrafo e computador. Os produtos obtidos eram identificados com base nos tempos de retenção na coluna, sendo as respectivas quantidades proporcionais às áreas integradas a partir dos cromatogramas.

### 3.3 Regeneração do catalisador

A regeneração do catalisador foi feita na mesma unidade em que foram realizados os testes de atividade. Para a oxidação do carbono depositado sobre o catalisador durante a reação de decomposição catalítica, utilizou-se ar sintético puro ou ar combinado com nitrogênio sob diferentes proporções. Os testes de regeneração foram estudados na mesma temperatura da reação de decomposição catalítica do metano.

Nos testes preliminares as regenerações foram efetuadas em tempos fixos de 30 minutos de passagem do agente oxidante. Em seguida, efetuaram-se testes com tempos variáveis de regeneração: 10, 20 e 30 minutos em cada teste. Para os testes finais utilizou-se tempo fixo de 10 minutos sob diferentes proporções de oxigênio na mistura oxidante.

Adicionalmente, foi realizado um teste de regeneração com a utilização de dióxido de carbono como agente oxidante.

### 3.4 Oxidação à temperatura programada (TPO-DTA)

Para investigar a formação de material carbonáceo sobre as partículas do catalisador e conseqüentemente, a tendência à desativação por deposição de coque, foram feitas análises de TPO-DTA em termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments. A massa de catalisador desativado usada nos testes foi de aproximadamente 10 mg. Após ser estabelecida uma vazão constante de 100 mL/min de ar sintético, a temperatura foi elevada até 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de regeneração do catalisador e de caracterização do carbono formado, descritos no capítulo 3.

Esta seção está dividida em quatro partes. Na primeira parte serão discutidos os testes preliminares para a escolha da temperatura adequada para a reação de DCM. Em seguida serão abordados os testes com diferentes tempos de regeneração. Na terceira parte serão tratados os testes de regeneração realizados com diferentes concentrações de oxigênio na mistura oxidante. Por fim, será tratado as análises de TPO realizadas para a caracterização do carbono formado.

### 4.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram feitos nas temperaturas de 500 e 550°C, com tempos de regeneração similares para ambos os ensaios. Os mesmos podem ser visualizados na Figura 4.1.

A análise da Figura 4.1 mostra que a 550°C a conversão de metano foi maior, porém o tempo de cada ciclo e o tempo total foi inferior quando comparado com a reação a 500°C.

É possível perceber também, para ambos os ensaios, que nos dois primeiros ciclos a reação foi interrompida pelo entupimento do reator, enquanto que nos últimos dois ciclos a reação foi interrompida por uma acentuada queda na atividade do catalisador utilizado.



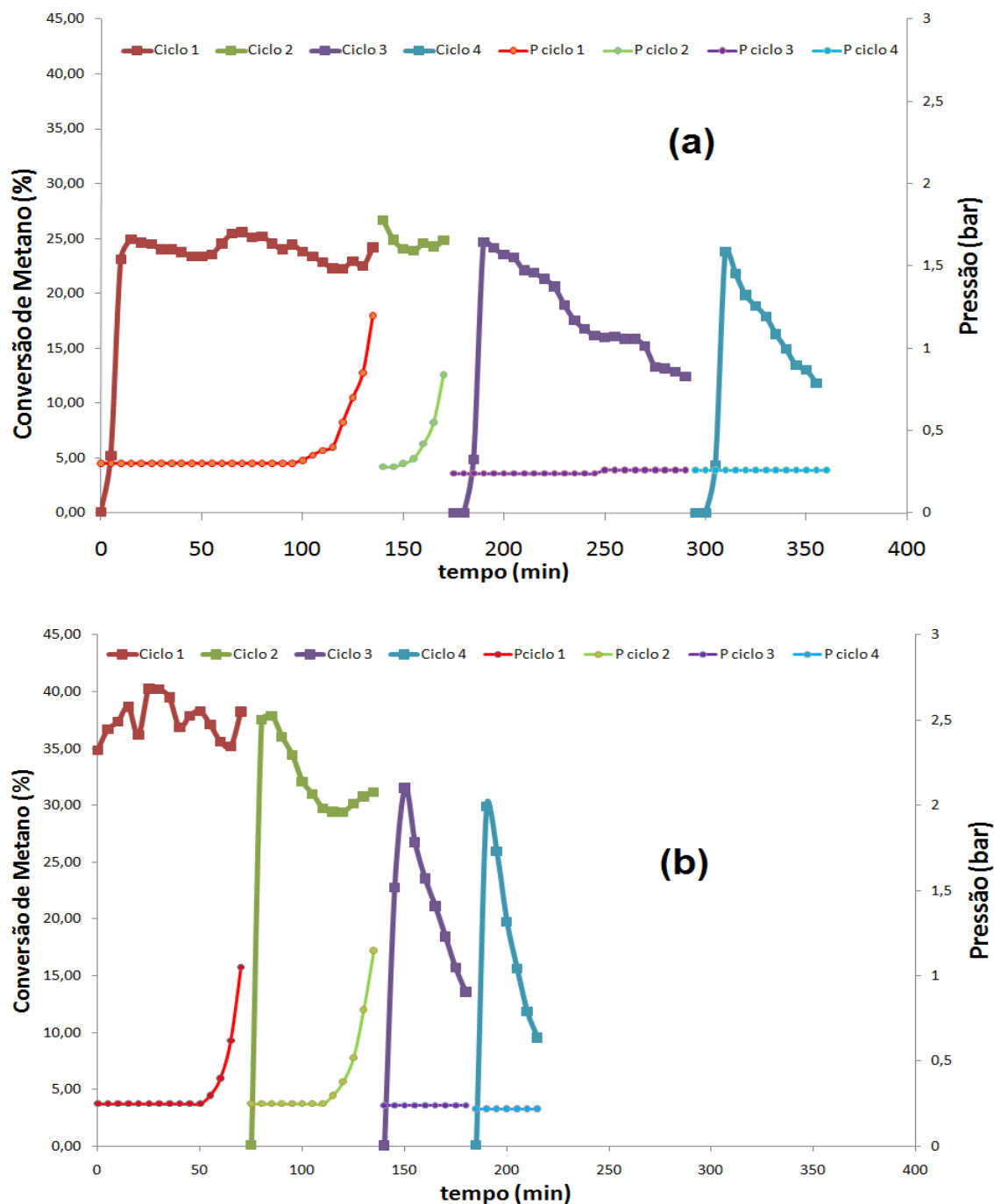


Figura 4.1: Conversão de metano para testes feitos a: (a) 500°C; (b) 550°C.

A partir dos resultados obtidos acima, optou-se por realizar os demais testes na temperatura de 500°C, para que houvesse um tempo de reação adequado para estudo da atividade do catalisador.

## 4.2 Testes com diferentes tempos de regeneração

Depois de estabelecida a temperatura de reação/regeneração, foram realizados testes com diferentes tempos de regeneração do catalisador: 10, 20 e 30 minutos entre cada ciclo.

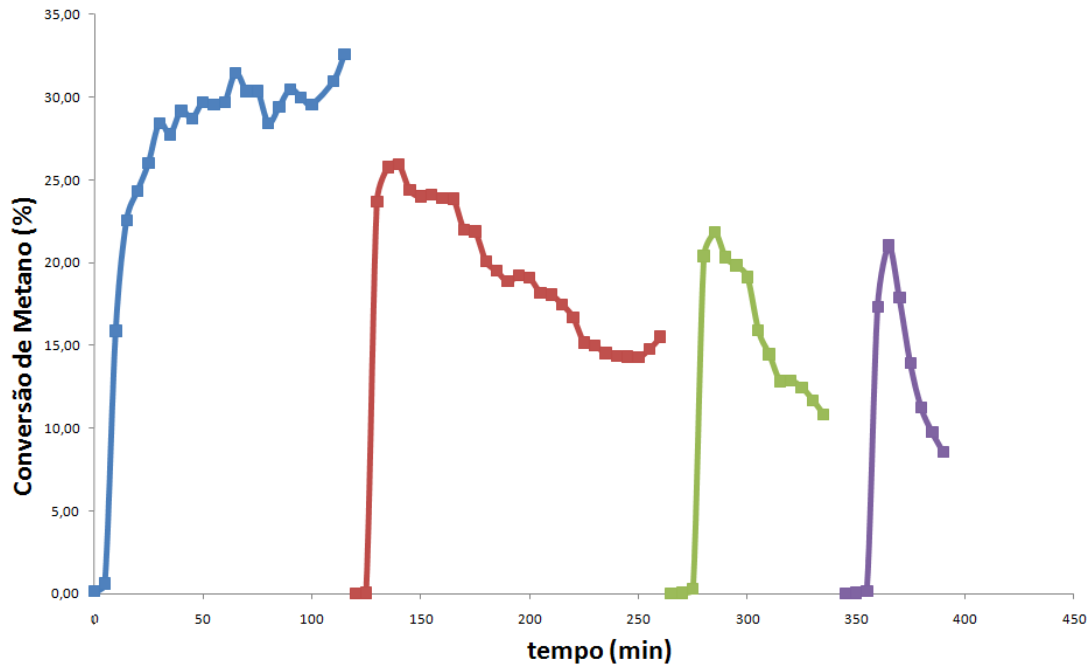
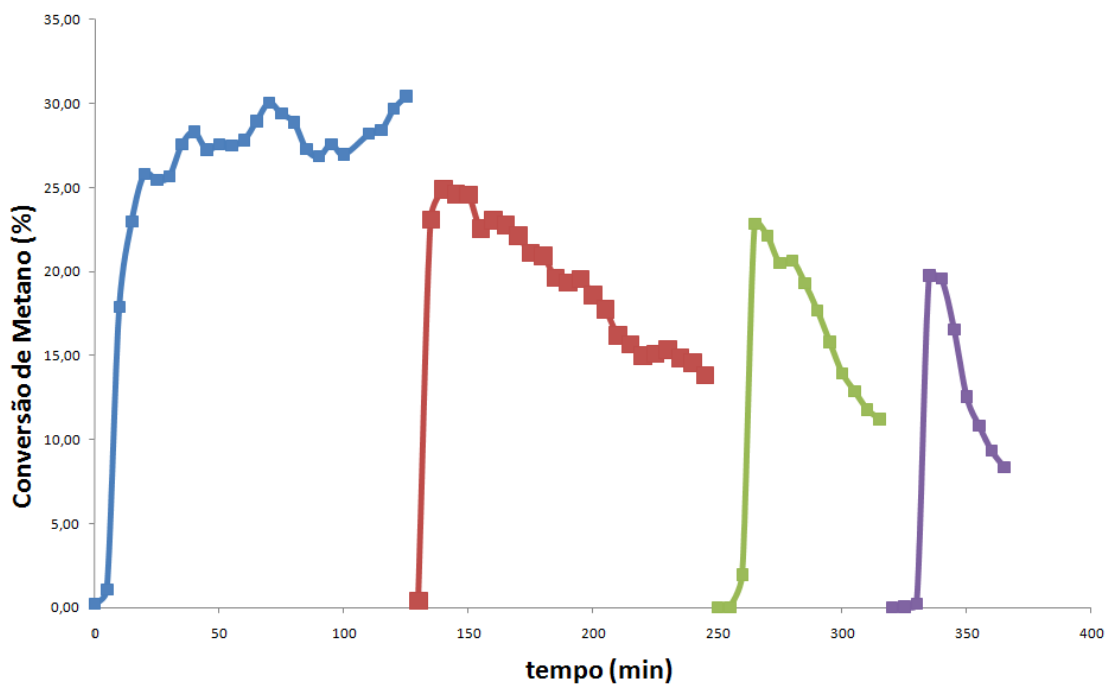
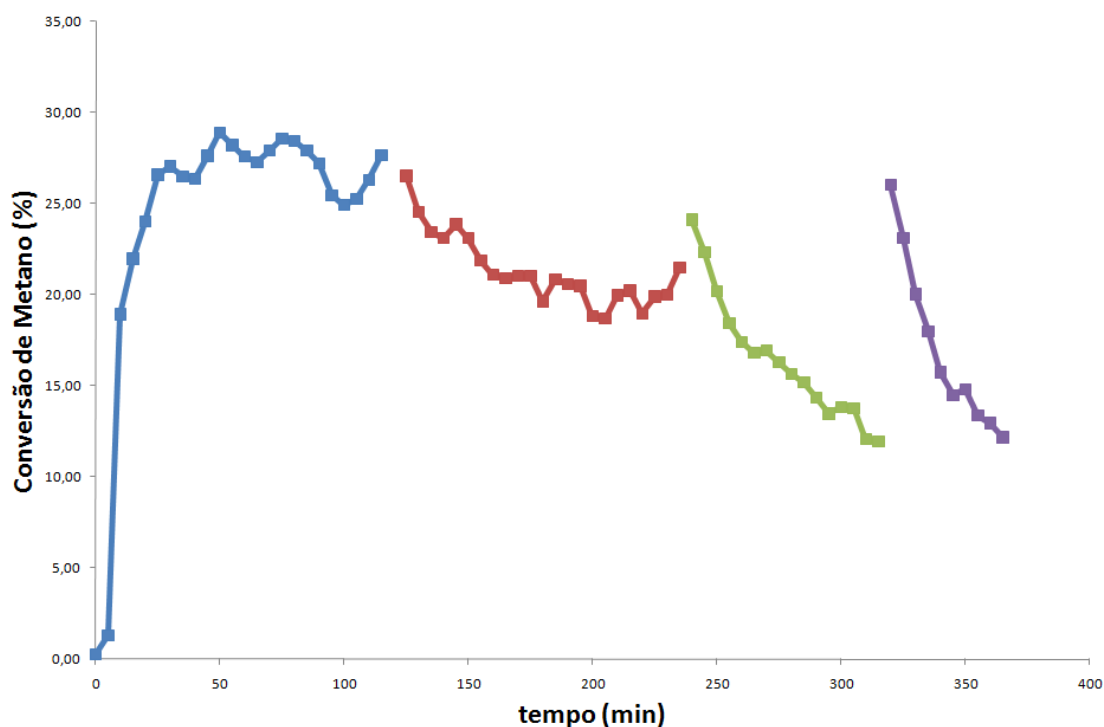


Figura 4.2: Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 30 minutos.



**Figura 4.3:** Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 20 minutos.**Figura 4.4:** Conversão de metano com tempo fixo de regeneração de 10 minutos.

Nas figuras 4.2 e 4.3 é possível observar que logo após cada regeneração a atividade inicial do catalisador foi próxima de zero, necessitando de alguns minutos sob passagem de metano para que o catalisador pudesse recuperar sua atividade. Este comportamento indica uma provável oxidação do metal presente no catalisador para a forma de óxido, o qual é novamente reduzido para a forma metálica quando submetido à passagem de metano no reator.

No teste realizado com 10 minutos de regeneração, mostrado na Figura 4.4, observa-se que, logo após a passagem de ar, a atividade do catalisador retorna aos níveis anteriores, indicando que o catalisador não sofreu uma oxidação significativa.

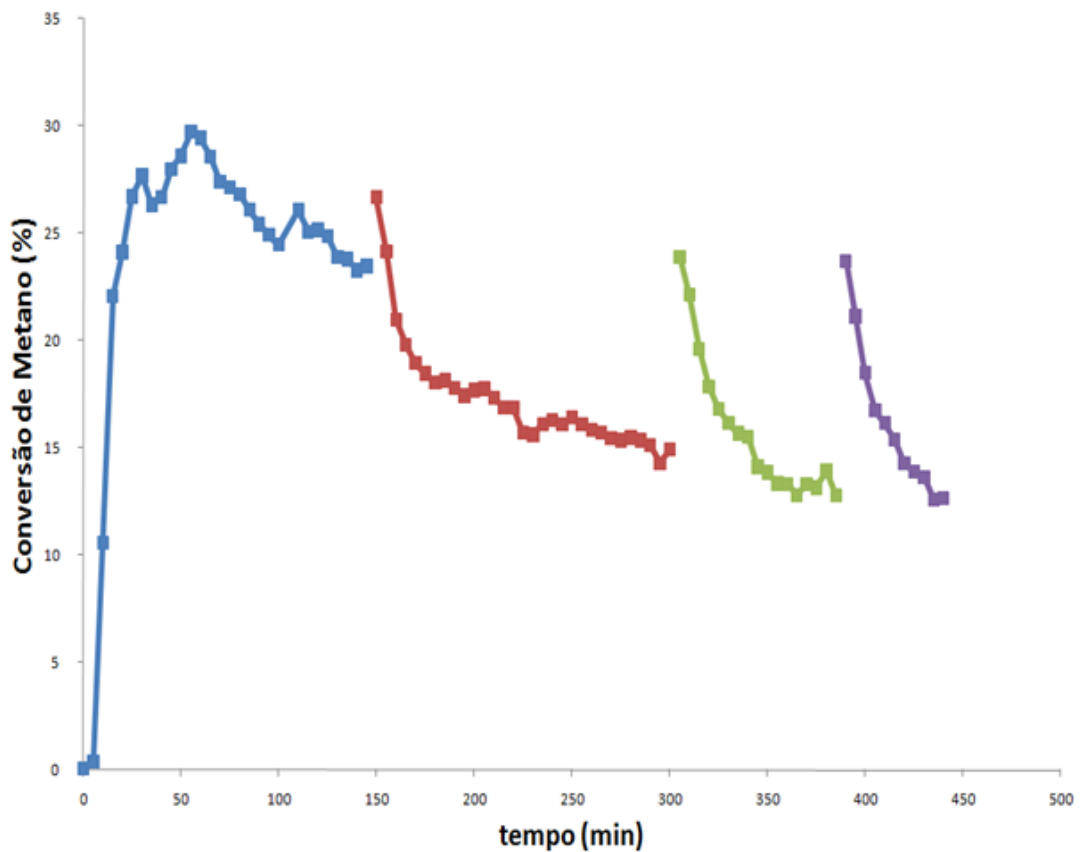
De acordo com os resultados obtidos, optou-se por fazer a terceira parte dos testes com o tempo de regeneração de 10 minutos.

### 4.3 Testes com diferentes concentrações de oxigênio na mistura oxidante

As proporções de oxigênio utilizada na terceira parte dos testes encontra-se descrita na Tabela 4.1.

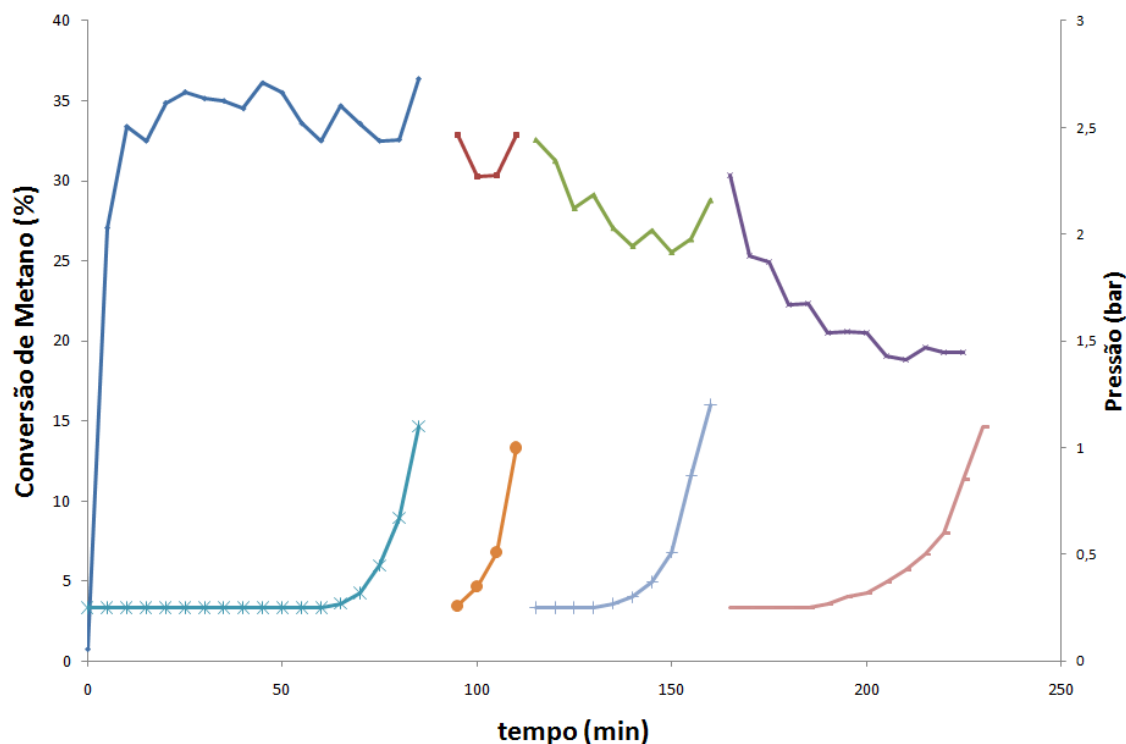
**Tabela 4.1:** Proporção de oxigênio na mistura oxidante utilizada na regeneração do catalisador.

Vazão Ar (mL/min)	Vazão Nitrogênio (mL/min)	Vazão total da mistura (mL/min)	Vazão Oxigênio (mL/min)
75	15	90	15
50	40	90	10
25	65	90	5



**Figura 4.5:** Conversão de metano com passagem de 15mL/min de oxigênio nas etapas de regeneração do catalisador.

É possível observar na Figura 4.5 um comportamento similar ao teste feito com 10 minutos de regeneração, porém com uma conversão de metano levemente inferior no segundo ciclo.



**Figura 4.6:** Conversão de metano com passagem de 10mL/min de oxigênio nas etapas de regeneração do catalisador.

No teste realizado com 10 mL/min de oxigênio (figura 4.6), percebe-se que não ocorreu a oxidação completa do material carbonáceo, o que resultou no entupimento do reator durante os 4 ciclos do teste. Embora a atividade não tenha diminuído acentuadamente, o tempo de campanha do catalisador foi muito curto quando comparado aos testes anteriores.

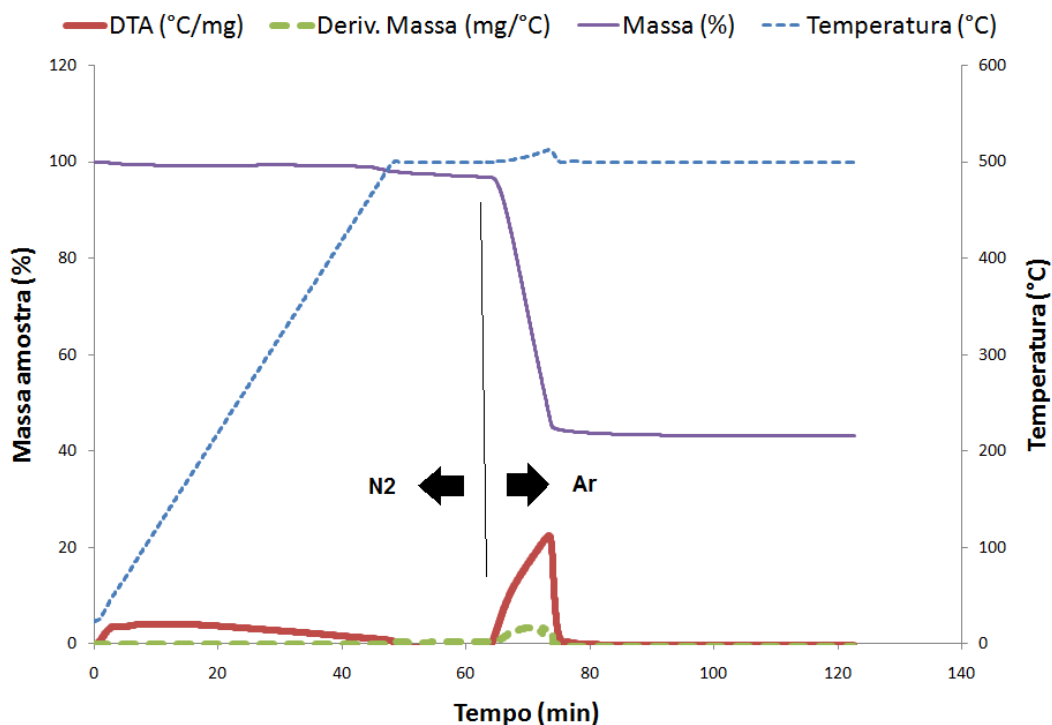
Assim como no teste anterior, no teste feito com a passagem de 5 ml/min de oxigênio na mistura oxidante, observou-se que a oxidação do carbono depositado foi incompleta. Neste caso, observou-se que durante os dez minutos de regeneração, não houve queda de pressão no reator, o que impossibilitou a continuidade do teste nessas condições.

De acordo com os resultados obtidos nestes ensaios, a diluição de ar com nitrogênio não ocasionou melhoras significativas ao processo de regeneração do catalisador.

#### 4.4 Análise termogravimétrica do catalisador desativado

Outra forma de avaliar o tempo adequado de oxidação do carbono depositado é através de análise termogravimétrica. No ensaio descrito na figura 4.7, uma amostra foi submetida a apenas um ciclo de reação no sistema reator/forno/cromatógrafo conforme descrição no subitem 3.2. A amostra de catalisador com carbono depositado foi então recolhida e cerca de 10 mg foi utilizada na análise termogravimétrica.

A Figura 4.7 mostra o resultado de um ensaio conduzido até a temperatura de 500°C numa taxa de aquecimento de 10°C por minuto sob passagem de 100 ml/min de nitrogênio. Após o estabilização da temperatura de 500°C (aproximadamente 15 minutos a 500°C) procedeu-se a troca gasosa do equipamento para ar sintético, sendo estas condições mantidas por 1 hora.



**Figura 4.7:** Análise termogravimétrica de catalisador com carbono depositado.

Os resultados da análise térmica diferencial e da derivada da massa na Figura 4.7 indicam que a oxidação do carbono depositado é totalmente efetuada num tempo aproximado de 12 minutos, sendo que a taxa máxima de oxidação do carbono ocorre em aproximadamente 9 minutos.

#### 4.5 Análises de TPO/DTA do catalisador desativado

Para a análise do tipo de carbono depositado sobre o catalisador, efetuou-se análises de TPO/DTA nos catalisadores inativados dos testes feitos sob diferentes concentrações de oxigênio na mistura oxidante.

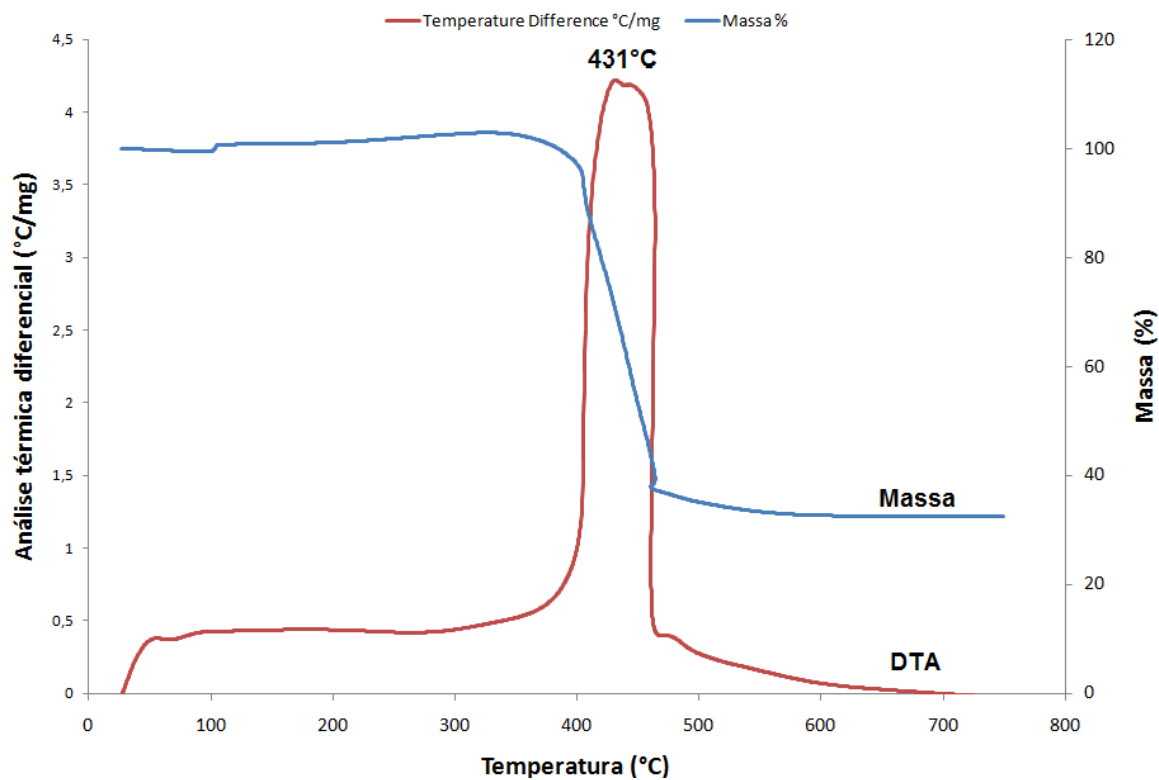


Figura 4.8: Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 15ml/min de oxigênio.

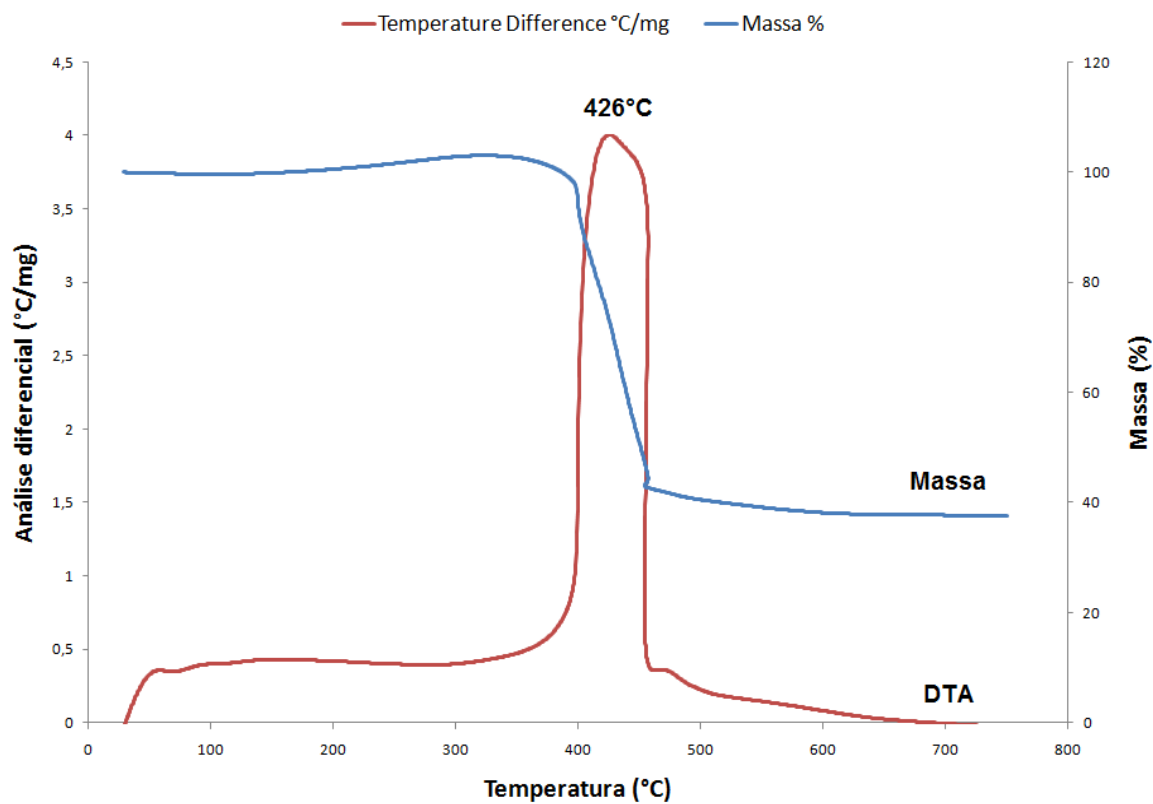
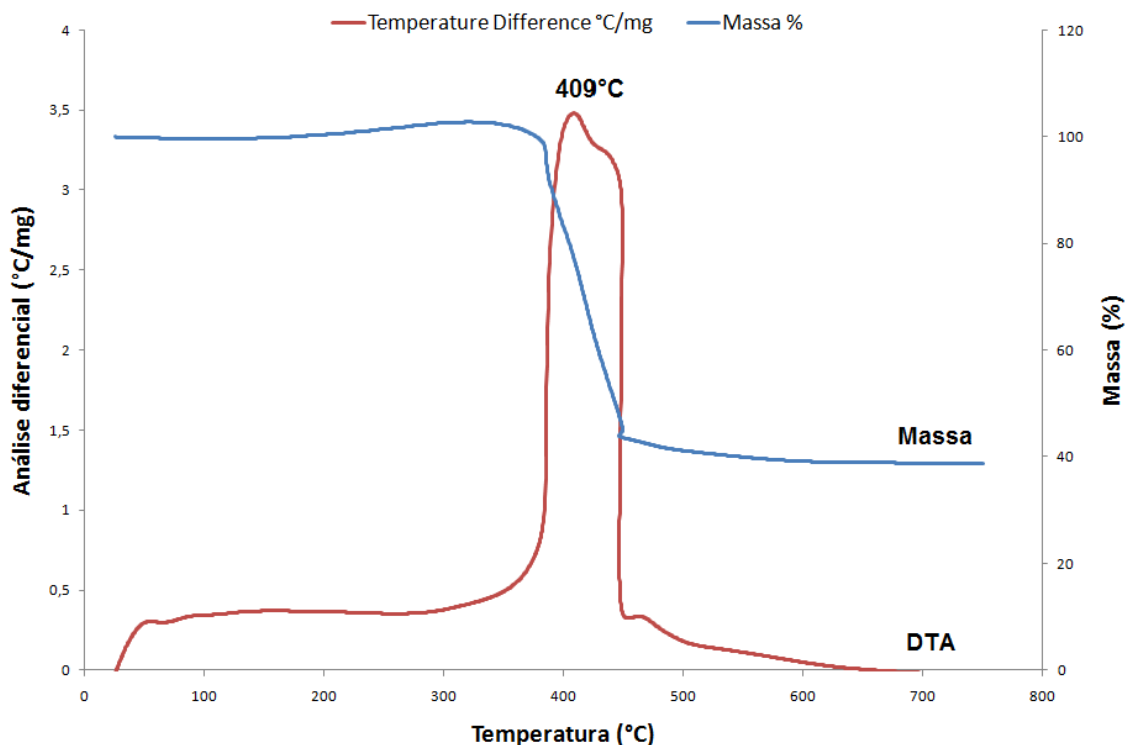


Figura 4.9: Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 10ml/min de oxigênio.



**Figura 4.10:** Análise de TPO/DTA realizada no teste de regeneração com 5 ml/min de oxigênio.

Analisando os gráficos das figuras 4.8, 4.9 e 4.10, pode-se perceber um comportamento semelhante para as amostras. Observa-se inicialmente um pequeno aumento na massa da amostra devido a oxidação do metal presente. Em temperaturas na faixa de 400 a 450°C, pode-se observar a oxidação do carbono presente nas amostras, sendo que o pico das análises diferenciais indicaram temperaturas de 431, 426 e 409°C para os testes de 15, 10 e 5ml/min de oxigênio respectivamente.

Através da análise de temperatura diferencial, pode-se estimar que o carbono formado na reação encontra-se principalmente na forma de carbono amorfo. A largura do pico principal e o pequeno pico próximo a 470°C sugerem filamentos de carbono (ESCOBAR,2012; HERMES,2010), embora haja a necessidade de estudos complementares.

#### 4.6 Teste de regeneração realizado com dióxido de carbono

Além dos ensaios utilizando oxigênio como agente oxidante, realizou-se um teste de regeneração utilizando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como agente oxidante. O teste foi realizado no sistema reator forno/cromatógrafo descrito no subitem 3.2, nas temperaturas de 500 e 550°C. Porém, para ambos os casos, a oxidação do carbono presente na amostra foi muito lenta, não ocorrendo a remoção do carbono. O resultado do experimento indica que a temperatura utilizada nos testes é inferior a necessária para a reação do dióxido de carbono.



#### 4.7 Rendimento de hidrogênio

Complementando os resultados obtidos acima, calculou-se o rendimento de hidrogênio para o teste com melhor desempenho, que no caso foi o realizado com ar puro com tempo de dez minutos de regeneração. Os dados podem ser visualizados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Rendimento de hidrogênio para o teste feito com 10 min de regeneração com ar puro.

Ciclo	Conversão média de CH <sub>4</sub> (X <sub>A</sub> )	Taxa média de reação (mmol CH <sub>4</sub> /g <sub>cat</sub> *h)	Tempo (min)	Rendimento de H <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /ton cat)
1	22,41	301,2	135	30360,9
2	24,74	332,5	30	7445,8
3	16,81	225,9	110	18556,2
4	14,67	197,2	60	8825,6

Na soma dos quatro ciclos, obteve-se um valor de 65188,5 m<sup>3</sup> de hidrogênio por tonelada de catalisador utilizada.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Através dos testes de atividade dos catalisadores realizados neste estudo, foi possível observar que tempos de regeneração com ar puro entre 10 e 15 minutos são os mais adequados para a produção de hidrogênio nas condições testadas. Testes com tempos maiores indicaram uma oxidação acentuada do catalisador e uma conseqüente queda na atividade do mesmo.

A diluição do oxigênio na mistura oxidante não resultou em melhores desempenhos do catalisador. Nos testes com 5ml e 10ml/min de oxigênio, observou-se a oxidação incompleta do carbono depositado e a diminuição do tempo de duração da reação de decomposição catalítica do metano devido ao rápido entupimento do reator.

Os valores de conversão apresentados nos testes de atividade indicam que, depois da segunda regeneração realizada, a atividade do catalisador cai acentuadamente, indicando sinterização do metal presente ou desativação por obstrução dos sítios ativos do catalisador.

As análises de TPO realizadas indicam a presença de carbono amorfo, e possivelmente, filamentos de carbono depositados sobre o catalisador, sendo necessárias análises de microscopia e difração de raio-X para uma resposta mais conclusiva.

Como sugestões de trabalhos futuros são indicadas as seguintes propostas:

1. Aumentar a granulometria da amostra para minimizar a interrupção da reação de decomposição do metano por entupimento do reator;
2. Diluir a amostra de catalisador com material inerte (ex. carbeto de silício) como alternativa para minimizar a interrupção da reação por entupimento do reator;
3. Realizar análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica para melhor avaliação do carbono depositado sobre o catalisador;
4. Avaliar a regeneração do catalisador com dióxido de carbono e vapor d'água, estudando uma ampla faixa de temperatura de regeneração.

## 6 Referências

- AIELLO, R., FISCUS, J. E., LOYE, H., AMIRIDIS, M. D. **Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration.** Applied Catalysis A: General, v. 192, p. 227-234, 2000.
- ARMOR, J. N. **The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>.** Applied Catalysis A: General, v. 176, p. 159-176, 1999.
- ASHOK, J., KUMAR, S. N., VENUGOPAL, A. KUMARI, V. D., TRIPATHI, S. SUBRAHMANYAM, M. **CO<sub>x</sub> free hydrogen by methane decomposition over activated carbons.** Catalysis Communications, v. 9, p. 164-169, 2008.
- AVDEEVA, L. B. KOCHUBEY, D. I., SHAIKHUTDINOV, S. K. **Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon.** Applied Catalysis A: General, v. 177, p. 43-51, 1999.
- BAI, Z., CHEN, H., LI, B., LI, W. **Catalytic decomposition of methane over activated carbon.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 73, p. 335-341, 2005.
- DUPUIS, A. **The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review.** Progress in Materials Science, v. 50, p. 929-961, 2005.
- ECHEGOYEN, Y., SUELVES, I. LAZARO, M. J., MOLINER, R., PALACIOS, J. M. **Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature.** Journal of Power Sources, v. 169, p. 150-157, 2007.
- ESCOBAR, C. C. **Decomposição do metano sobre catalisadores Co-Al modificados com cobre.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- HERMES, N. A. **Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., WANG, Y. **An overview of hydrogen production Technologies.** Catalysis Today, v. 139, p. 244-260, 2009.
- INOUE, M., ASAI, K., NAGAYASU, Y., TAKANE, K., IWAMOTO, S., YAGASAKI, E., ISHII, K. **Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600-750°C.** Diamond & Related Materials, v.17, p. 1471-1475, 2008.
- KONIECZNY, A., MONDAL, K., WILTOWSKI, T., DYDO, P. **Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 264-272, 2008.
- LAUXEN, F., PEREIRA, F., LANSARIN, M., PEREZ-LOPEZ, O. W. **Produção de hidrogênio por decomposição do gás natural sobre catalisadores à base de cobalto.** XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006.

LI, J., SMITH K. J. **Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 349, p. 116-124, 2008.

MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni- Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

MURADOV, N. Z., VEZIROGLU, T. N. **“Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. Review.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6804-6839, 2008.

PEREZ-LOPEZ, O. W., **Obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica.** In: II Mostra CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008.

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

PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. **On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation.** Materials Research Bulletin, v.36, p. 1767-1775, 2001.

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.** Catalysis Today, v. 74, p. 145-155, 2002.

PINILLA, J. L., SUELVE, I. UTRILLA, R., GALVEZ, M. E., LAZARO, M. J., MOLINER, R. **Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane: Regeneration of active carbons using CO<sub>2</sub>.** Journal of Power Sources, v. 169, p. 103-109, 2007.

SOUZA, G. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na síntese de Fischer-Tropsch.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SUELVE, I. LAZARO, M. J., MOLINER, R., ECHEGOYEN, Y., PALACIOS, J. M. **Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane.** Catalysis Today, v. 116, p. 271-280, 2006.

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.

VENUGOPAL, A., KUMAR, S. N., ASHOK, J., PRASAD, D. H., KUMARI V. D., PRASAD, K.B.S., SUBRAHMANYAM, M. **Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 1782-1788, 2007.