

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Decomposição catalítica do metano sobre  
catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e  
regeneração do catalisador**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Taís Espíndola Machado

**Porto Alegre**

**2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Decomposição catalítica do metano sobre  
catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e  
regeneração do catalisador**

Taís Espíndola Machado

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

**Orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin**

**Co-orientador:**

**Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez**

**Porto Alegre**

**2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador*, elaborada por Taís Espíndola Machado, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Magda Beatriz Galant Francois

---

Prof. Dr. Paulo Ernani Bauer

# Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a seus professores e funcionários pela estrutura e recursos disponibilizados, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro ao projeto.

Aos meus orientadores professora Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin e professor Dr. Oscar William Perez-Lopez pela orientação ao longo do trabalho e, principalmente, pela confiança, compreensão e dedicação em todos os momentos.

À bolsista Flávia Lauxen, colega de laboratório, pela ajuda nos testes.

Aos meus pais, Lira e Marcos, e ao meu irmão Marcus Vinícius pelo apoio em todos os sentidos, pelo incentivo, segurança, carinho e compreensão.

Ao Marcos, por todo o carinho e pela presença em todos os momentos, que faz com que cada sonho meu realizado seja a concretização de um dos nossos.

Por fim, agradeço aos colegas e amigos que dividiram os sucessos, fracassos, conquistas e dúvidas, pela amizade e companheirismo.

Taís Espíndola Machado

## Resumo

O hidrogênio é considerado uma fonte ideal de energia, pois sua combustão não gera contaminantes, apenas água. Dentre os processos disponíveis para produção de hidrogênio, destaca-se a decomposição catalítica do metano, pois, ao contrário do que ocorre na reforma a vapor e na oxidação parcial, nesta rota não há produção de CO.

O objetivo deste trabalho é o estudo cinético e a determinação da taxa da reação de decomposição do metano sobre catalisador tipo óxido misto (Cu-Ni-Al) para obtenção de hidrogênio de alta pureza.

O catalisador foi separado em quatro faixas de granulometria a fim de se determinar a influência da difusão interna à partícula na velocidade da reação, e o critério de Mears foi utilizado para avaliar o efeito da difusão externa. Os resultados obtidos mostram que, nas condições estudadas, os efeitos difusivos não influenciam significativamente a velocidade da reação.

A seguir, a reação foi realizada sob diferentes temperaturas (500 a 600°C) e concentrações de metano (0,5 a 1,2 mol m<sup>-3</sup>), para determinação da equação da taxa. Observou-se que a reação é de primeira ordem, com uma energia de ativação de 50655 J mol<sup>-1</sup>.

Além do hidrogênio, a reação forma carbono que se deposita na superfície do catalisador causando sua desativação. Os efeitos da regeneração do catalisador por oxidação deste carbono também foram investigados. Repetidos ciclos de reação-regeneração foram executados, sendo a regeneração realizada por oxidação do carbono com ar sintético ou por oxidação e redução. A oxidação foi conduzida a diferentes temperaturas (500 a 600°C) e intervalos de duração (20 a 75 min), com a reação ocorrendo em condições severas (600°C e 1,2 mol m<sup>-3</sup> de metano). A melhor condição de regeneração, ou seja, aquela que permite um maior número de ciclos com baixa perda de atividade, foi determinada. Observou-se, também, que o carbono depositado apresenta a forma de nanotubos, os quais têm se tornado um dos campos mais ativos da nanociência e da nanotecnologia, devido a suas propriedades excepcionais. Os nanotubos de carbono formados durante a reação foram analisados, quanto a sua estrutura, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Palavras chave: hidrogênio (produção); gás natural; decomposição do metano; catalisador co-precipitado; nanotubos de carbono.

## Abstract

Hydrogen is considered the ideal source of energy, because its combustion doesn't generate pollutants, just water. The catalytic decomposition of methane stands out among the available processes for hydrogen production because, unlike steam reform and partial oxidation, in this route there is not production of CO.

The objective of this work is the kinetic study and the reaction rate determination of methane catalytic decomposition over Cu-Ni-Al catalyst for pure hydrogen production.

In order to determinate the limiting step, reaction was conducted using four catalyst particle size ranges and the Mears criterion was applied. The external diffusion effects and diffusion in porous catalysts step do not influence significantly the reaction rate in the studied conditions.

The reaction was carried out in a thermobalance with different temperatures (500 to 600°C) and methane concentrations (0.5 to 1.2 mol m<sup>-3</sup>) to determining the reaction rate. It was observed that the reaction is of first order, with activation energy of 50655 J mol<sup>-1</sup>.

The reaction also forms carbon, which is deposited on the catalyst surface causing deactivation. The carbon oxidation for catalyst regeneration was also investigated. Repeated reaction-regeneration cycles were carried out, being the regeneration composed by oxidation or by oxidation and reduction. The oxidation was carried out at different temperatures (500 to 600°C) and times (20 to 75min), with the reaction happening in severe conditions (600°C and methane concentration of 1.2 mol m<sup>-3</sup>). The best regeneration condition, that is, the condition that allows a larger number of cycles with low activity loss, it was determined.

It was also observed that the deposited carbon is in the nanotubes form, which has exceptional properties. The structure of carbon nanotubes formed during the reaction was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: hydrogen (production); natural gas; methane decomposition; coprecipitated catalyst; carbon nanotubes.

# Sumário

<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
1.1 Rotas para Produção de Hidrogênio.....	4
1.1.1 Reforma a Vapor do Metano .....	5
1.1.2 Oxidação Parcial.....	5
1.1.3 Reforma Autotérmica.....	6
1.1.4 Decomposição Catalítica do Metano .....	6
1.2 Células a Combustível .....	7
1.3 Nanotubos.....	10
1.4 Decomposição Catalítica do Metano .....	14
1.4.1 Catalisadores.....	14
1.4.3 Estudos realizados em termobalança.....	16
1.4.4 Estudos Cinéticos .....	17
1.4.5 Regeneração .....	19
<b>Metodologia Experimental.....</b>	<b>22</b>
2.1 Preparação do Catalisador .....	22
2.2 Descrição do equipamento e materiais utilizados nos testes catalíticos .	25
2.2.1 Termobalança.....	25
2.2.2 Gases .....	27
2.3 Calibração do Equipamento.....	28
2.4 Testes Catalíticos .....	29
2.4.1 Ativação do Catalisador.....	29
2.4.2 Influência do Tamanho das Partículas.....	30
2.4.3 Influência da Temperatura de Reação e da Concentração de Metano .....	30
2.4.4 Regeneração do Catalisador .....	31
2.4.5 Redução à Temperatura Programada (RTP).....	32
2.5 Caracterização do Carbono Depositado .....	33
2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
2.5.2 Oxidação a Temperatura Programada .....	33
<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>34</b>

3.1 Ativação do Catalisador .....	34
3.2 Efeitos de Transferência de Massa.....	36
3.2.1 Difusão Externa à Partícula .....	36
3.2.2 Difusão Interna à Partícula .....	38
3.3 Influência da Concentração de Metano no Gás Reagente.....	40
3.4 Influência da Temperatura da Reação .....	43
3.5 Determinação dos Parâmetros Cinéticos da Reação .....	45
3.6 Regeneração do Catalisador .....	48
3.6.1 Ciclos Reação-Oxidação .....	48
3.6.2 Ciclos Reação-Oxidação- Redução.....	55
3.7 Caracterização do carbono formado.....	57
3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
3.7.2 Oxidação à Temperatura Programada (TPO).....	60
3.8 Considerações Finais.....	62
<b>Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos .....</b>	<b>65</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>68</b>
<b>Apêndice A.....</b>	<b>72</b>
A.1 Ativação do Catalisador.....	72
A.2 Efeitos de Transferência de Massa – Difusão Interna à Partícula .....	75
A.3 Influência da Concentração de Metano no Gás Reagente .....	76
A.4 Influência da Temperatura da Reação.....	79
A.5 Regeneração do catalisador.....	81
A.6 Caracterização do Carbono -TPO .....	90



## Lista de figuras

<b>Figura 1.1:</b> Desenho esquemático de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons. ....	8
<b>Figura 1.2:</b> Simulação da formação de um nanotubo a partir de dois fragmentos de grafite (CONTE et al., 2001).....	11
<b>Figura 1.3:</b> Micrografia de um nanotubo de parede múltipla (PARADISE e GOSWAMI, 2006). ....	11
<b>Figura 1.4:</b> Diferentes formas de nanotubos (ZHANG, 2006). ....	12
<b>Figura 1.5:</b> Nanotubo de carbono em catalisador de Ni (Zavarukhin e Kuvshinov, 2004). ....	17
<b>Figura 2.1:</b> Etapas realizadas na preparação do catalisador. ....	22
<b>Figura 2.2:</b> Foto do reator CSTR utilizado na co-precipitação. ....	24
<b>Figura 2.3:</b> Desenho esquemático do reator CSTR utilizado na co-precipitação contínua. ....	24
<b>Figura 2.4:</b> Desenho da Termobalança.....	26
<b>Figura 2.5:</b> Desenho do forno da Termobalança aberto. ....	26
<b>Figura 2.6:</b> Etapas dos testes catalíticos. ....	30
<b>Figura 2.7:</b> Etapas dos ciclos reação-regeneração.....	31
<b>Figura 3.1:</b> Redução do catalisador (condições: 5°C min <sup>-1</sup> ; 500°C; 2 horas de isoterma) - Perda de massa. ....	35
<b>Figura 3.2:</b> Redução do catalisador (condições: 5°C min <sup>-1</sup> ; 500°C; 2 horas de isoterma) – Derivada. ....	35
<b>Figura 3.3:</b> Influência do diâmetro da partícula na massa de carbono formado (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). ....	39
<b>Figura 3.4:</b> Influência do diâmetro da partícula na taxa de formação de carbono (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). ....	39
<b>Figura 3.5:</b> Influência da concentração de metano no gás reagente (em gmol m <sup>-3</sup> ) na massa de carbono formado (Reação a 600°C por 2 horas).....	40
<b>Figura 3.6:</b> Influência da concentração de metano no gás reagente (em gmol m <sup>-3</sup> ) na taxa de formação de carbono (Reação a 600°C por 2 horas).....	41
<b>Figura 3.7:</b> TPR de amostra do catalisador (Condições: 5°C min <sup>-1</sup> , vazão H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =20/80). ....	42

<b>Figura 3.8:</b> Massa de carbono formado e taxa de reação (Reação a 600°C, 0,854gmol m <sup>-3</sup> de CH <sub>4</sub> por 4horas).....	43
<b>Figura 3.9:</b> Influência da temperatura na massa de carbono formado (C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	44
<b>Figura 3.10:</b> Influência da temperatura na massa de carbono formado (C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	44
<b>Figura 3.11:</b> Influência da temperatura na taxa de formação de carbono (C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	45
<b>Figura 3.12:</b> Determinação da ordem da reação.....	46
<b>Figura 3.13:</b> Determinação da Energia cinética. ....	47
<b>Figura 3.14:</b> TPO de amostra de carbono formado com reação a 600°C e 0,854 gmol m <sup>-3</sup> de CH <sub>4</sub> na alimentação (Condições: 100ml min <sup>-1</sup> de ar sintético; 10°C min <sup>-1</sup> ). .....	49
<b>Figura 3.15:</b> Influência da temperatura de oxidação na taxa máxima ao longo das regenerações (30min de oxidação). .....	50
<b>Figura 3.16:</b> Influência da temperatura de oxidação na taxa final ao longo das regenerações (30min de oxidação). .....	51
<b>Figura 3.17:</b> Comparação entre oxidação à 500°C por 30 e 75 min e a condição ótima (560°C e 30 min). .....	51
<b>Figura 3.18:</b> Influência do tempo de oxidação na taxa máxima ao longo das regenerações (T=560°C).....	52
<b>Figura 3.19:</b> Influência do tempo de oxidação na taxa final ao longo das regenerações(T=560°C).....	52
<b>Figura 3.20:</b> Influência do número de regenerações na massa de carbono formado nos ciclos reação-oxidação (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =1,2 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	53
<b>Figura 3.21:</b> Influência do número de regenerações na taxa de formação de carbono nos ciclos reação-oxidação (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =1,2 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	53
<b>Figura 3.22:</b> Oxidação do carbono formado (100ml min <sup>-1</sup> de ar sintético à 560°C por 30 min). .....	54
<b>Figura 3.23:</b> Influência do número de regenerações na massa de carbono formado nos ciclos reação-oxidação- redução (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =1,2 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	55
<b>Figura 3.24:</b> Influência do número de regenerações na taxa de formação de carbono nos ciclos reação-oxidação-redução (Reação à 600°C por 2 horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =1,2 gmol m <sup>-3</sup> ). .....	55
<b>Figura 3.25:</b> Etapas de redução nos ciclos de regeneração do catalisador - Perda de massa (5°C min <sup>-1</sup> ; 500°C; vazão H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =20/80).....	56
<b>Figura 3.26:</b> Etapas de redução nos ciclos de regeneração do catalisador – Derivada (5°C min <sup>-1</sup> ; 500°C; vazão H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> =20/80). .....	57
<b>Figura 3.27:</b> Imagens de MEV do carbono formado na reação de descarbonização à 600°C por 2 h com concentração de metano de: a) 2,5 gmol m <sup>-3</sup> , b) 3,7 gmol m <sup>-3</sup> , c) 4,2 gmol m <sup>-3</sup> e d) 5,3 gmol m <sup>-3</sup> .....	58

<b>Figura 3.28:</b> Imagens de MEV do carbono formado na reação de descarbonização com concentração de metano de $3,7 \text{ gmol m}^{-3}$ por 2 h e temperatura de: a) $530^\circ\text{C}$ , b) $550^\circ\text{C}$ , c) $570^\circ\text{C}$ e d) $600^\circ\text{C}$ .....	59
<b>Figura 3.29:</b> Imagens de MEV do carbono formado após: a) 3 ciclos descarbonização-oxidação (oxidação à $560^\circ$ por 45 min) e b) 4 ciclos descarbonização-oxidação-redução (regeneração a $560^\circ$ por 30 min)....	60
<b>Figura 3.30:</b> TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano à $600^\circ\text{C}$ por duas horas em diferentes concentrações de metano no gás reagente. ....	61
<b>Figura 3.31:</b> TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano concentração de metano de $0,854 \text{ mol m}^{-3}$ por duas horas em diferentes temperaturas.....	61
<b>Figura 3.32:</b> TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano à $600^\circ\text{C}$ por duas horas com concentração de metano de $0,854 \text{ mol m}^{-3}$ e após ciclos de regeneração por oxidação e por oxidação e redução .....	62

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Relação dos sais utilizados para a preparação das soluções. ....	23
<b>Tabela 2.2:</b> Temperaturas de reação e concentrações de CH <sub>4</sub> usadas nos testes para determinação da taxa. ....	31
<b>Tabela 3.1:</b> Valores utilizados nos cálculos.....	38
<b>Tabela 3.2:</b> Influência da concentração na taxa da reação (T=600°C). ....	46
<b>Tabela 3.3:</b> Influência da temperatura na taxa da reação (C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). ....	47
<b>Tabela 3.4:</b> Valores de energia de ativação encontrados na literatura.....	48
<b>Tabela 3.5:</b> Influência da concentração de metano e da temperatura na taxa da reação. ....	63
<b>Tabela A.1:</b> Ativação do catalisador na faixa de diâmetro 0,248-0,3551 mm. Condições do experimento: 5°C/min; 500°C; 2 h de isoterma. ....	72
<b>Tabela A.2:</b> Influência do diâmetro da partícula. Descarbonização realizada à 600°C por duas horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> .....	75
<b>Tabela A.3:</b> Influência da concentração de metano no gás reagente. Descarbonização realizada à 600°C por duas horas; 0,248<d <sub>p</sub> <0,3551.....	76
<b>Tabela A.4:</b> TPR de amostra do catalisador (0,248<d <sub>p</sub> <0,3551). Condições: 5°C min <sup>-1</sup> , vazão N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =80/20.....	77
<b>Tabela A.5:</b> Descarbonização realizada à 600°C por quatro horas e C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> . ....	78
<b>Tabela A.6:</b> Influência da temperatura na massa de carbono formado. Reação realizada de 500 à 700°C (C <sub>CH<sub>4</sub></sub> =0,854 gmol m <sup>-3</sup> ). ....	79
<b>Tabela A.7:</b> Influência da temperatura da reação. Descarbonização realizada com concentração de metano no gás reagente de 0,854 gmol m <sup>-3</sup> por duas horas; 0,248<d <sub>p</sub> <0,3551. ....	80
<b>Tabela A.8:</b> TPO de amostra de carbono formado com reação à 600°C e 0,854 gmol m <sup>-3</sup> de CH <sub>4</sub> na alimentação. Condições: 10°C min <sup>-1</sup> , 100ml min <sup>-1</sup> de ar sintético. ....	81

<b>Tabela A.9:</b> Influência da temperatura e do tempo de oxidação na relação entre taxa máxima e taxa inicial (catalisador virgem) ao longo das regenerações .....	82
<b>Tabela A.10:</b> Influência da temperatura e do tempo de oxidação na relação entre taxa final e taxa inicial (catalisador virgem) ao longo das regenerações .....	82
<b>Tabela A.11:</b> Etapas de reação dos ciclos reação-regeneração (reação à 600°C e 1,2 gmol m <sup>-3</sup> de metano e oxidação à 560°C e 30 min). .....	83
<b>Tabela A.12:</b> Etapas de regeneração (oxidação) dos ciclos reação-regeneração (reação à 600°C e 1,2 gmol m <sup>-3</sup> de metano e oxidação à 560°C e 30 min). .....	85
<b>Tabela A.13:</b> Etapas de reação dos ciclos reação-regeneração-redução (reação à 600°C e 1,2 gmol m <sup>-3</sup> de metano, oxidação à 560°C e 30 min e redução à 500°C, 5°C min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =80/20).....	86
<b>Tabela A.14:</b> Etapas de redução dos ciclos reação-regeneração-redução (reação à 600°C e 1,2 gmol m <sup>-3</sup> de metano, oxidação à 560°C e 30 min e redução à 500°C, 5°C min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> =80/20).....	88
<b>Tabela A.15:</b> Resultados das TPOs de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano com diferentes temperaturas e concentrações de metano e após ciclos de regeneração por oxidação e por oxidação e redução.....	90

## Lista de Símbolos

Símbolo	Unidade	Descrição
$a$		atividade do catalisador
$c$	$\text{g g}^{-1}$	razão entre massa de carbono formado e massa de catalisador
$C_{\text{CH}_4}$	$\text{kmol.m}^{-3}$	concentração de $\text{CH}_4$ na fase gasosa
$D_{\text{AB}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	difusividade na fase gasosa
$d_p$	$\text{m}$	diâmetro da partícula
$E_a$	$\text{J mol}^{-1}$	energia de ativação
$k'$	$\text{m}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$	constante de velocidade de reação
$k_a, k, K_p, k_H$		coeficientes dependentes da temperatura
$k_c$	$\text{m s}^{-1}$	coeficiente de transferência de massa,
$k_0$	$\text{m}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$	fator pré-exponencial
$n$		ordem da reação
$p_{\text{CH}_4}$	$\text{bar}$	pressão parcial de $\text{CH}_4$
$p_{\text{H}_2}$	$\text{bar}$	pressão parcial de $\text{H}_2$
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	constante universal dos gases
$r$	$\text{m}$	raio da partícula de catalisador

---

$r'_C$	$\text{mol}_C \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$	taxa de formação de carbono
$r'_{\text{H}_2}$	$\text{mol}_{\text{H}_2} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$	taxa de formação de hidrogênio
Re		número de Reynolds
$r_m$	$\text{g h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	taxa máxima de formação de carbono
$r_0$	$\text{g h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	taxa inicial de formação de carbono
Sc		número de Schmidt
Sh		número de Sherwood
T	K	temperatura
t	h, min	tempo
U	$\text{m s}^{-1}$	velocidade superficial do gás através do leito
$\Delta H$	$\text{kJ mol}^{-1}$	variação de entalpia para uma reação química
$\rho_b$	$\text{kg m}^{-3}$	massa específica do leito catalítico
$\phi$		porosidade do leito
$\gamma$		fator de forma
$\nu$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	viscosidade cinemática





## Introdução

A população mundial tem sofrido com a poluição da atmosfera e com as mudanças climáticas decorrentes dela. Estes poluentes advêm principalmente da queima de combustíveis fósseis, que é a nossa fonte tradicional de energia. Neste contexto, a produção e utilização de energias alternativas tornaram-se um dos maiores desafios da atualidade.

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio é uma opção atrativa, pois sua combustão não gera contaminantes, apenas água. Além disso, apresenta maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido.

Este gás é o combustível mais promissor para as células a combustível e, para esse fim, deve ser utilizado na forma pura. Pelo fato de produzirem energia sem combustão e sem partes móveis, as células a combustível são, em média, até 25% mais eficientes que os motores a combustão interna, reduzindo a emissão de poluentes na atmosfera. Mesmo quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes fósseis como o petróleo e o gás natural, a emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) cai de 25 a 50% (GOMES NETO, 2007).

Industrialmente o hidrogênio é obtido, principalmente, pela reforma a vapor do metano, que produz uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, denominada gás de síntese. A produção de hidrogênio puro através desta rota requer, portanto, etapas posteriores de purificação, que oneram o processo além de produzir gases geradores de efeito estufa. Outras rotas tradicionais, como a

oxidação parcial, a reforma seca e a reforma autotérmica, apresentam o mesmo problema.

Uma rota interessante é a decomposição catalítica do metano, pois produz hidrogênio de alta pureza, podendo ser utilizado diretamente nas células a combustível. Neste processo ocorre, também, a deposição de carbono sobre o catalisador, havendo registros de que este carbono é produzido na forma de nanotubos (VILLACAMPA et al., 2003; PEREZ-LOPEZ, et al., 2005; PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004 a e b), os quais vêm sendo apontados como um dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos.

Os catalisadores para essa reação são, na maioria das vezes, baseados em metais de transição. Em particular, os catalisadores que contêm Ni têm atraído a atenção da maioria dos pesquisadores devido a sua alta atividade catalítica e capacidade de produzir nanotubos de carbono em temperaturas moderadas, 500-700°C (AIELLO et al., 2000). Um problema destes catalisadores é a rápida desativação pela deposição do carbono na superfície. A adição de outros metais como Cu, Pd, em catalisadores de Ni leva a um crescimento da sua estabilidade, além da formação de nanotubos com estruturas diferentes.

O Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul desenvolveu um catalisador tipo óxido misto à base de Cu, Ni e Al bastante promissor, que tem sido objeto de várias publicações (PEREZ-LOPEZ, et al., 2005; PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004-a, b).

O presente trabalho teve como objetivo a determinação da equação da taxa da reação de decomposição catalítica do metano sobre o catalisador co-precipitado de Cu-Ni-Al desenvolvido no PPGEQ, para obtenção de hidrogênio de alta pureza. A regeneração do catalisador por oxidação do carbono depositado também foi estudada, assim como a estrutura deste carbono.

Este trabalho foi estruturado em três capítulos. O Capítulo 1 traz uma revisão da bibliografia existente sobre produção de hidrogênio, células à combustível, nanotubos de carbono e reação de decomposição catalítica do metano.

A metodologia experimental utilizada para investigar o comportamento da reação de decomposição catalítica do metano está descrita no Capítulo 2. Nele podem ser encontrados os métodos, materiais e equipamentos utilizados na preparação do catalisador e nos testes catalíticos.

No Capítulo 3 estão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes descritos no Capítulo 2. Na seqüência, são listadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

Os dados que originaram as tabelas e gráficos exibidos no Capítulo 3 podem ser vistos no Apêndice A.

# Capítulo 1

## Revisão Bibliográfica

Este capítulo está dividido em quatro seções. Na primeira, as principais rotas para produção de hidrogênio são discutidas, com ênfase para as que utilizam gás natural. Na segunda seção, são apresentados os fundamentos, vantagens e desvantagens, tipos existentes e aplicações de células à combustível. A terceira seção trata dos nanotubos de carbono, um subproduto freqüente da produção de hidrogênio por decomposição catalítica do metano, sendo apresentadas suas características, aplicações e métodos de obtenção. A última seção aborda a decomposição catalítica do metano, principais catalisadores utilizados, condições em que é estudada e formas de regeneração do catalisador.

### 1.1 Rotas para Produção de Hidrogênio

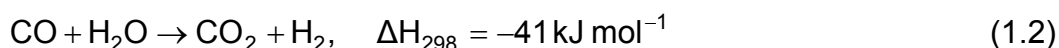
O hidrogênio apresenta maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outro combustível conhecido,  $121.000 \text{ kJ kg}^{-1}$ , cerca de três vezes mais que o petróleo em seu estado líquido. Sua combustão não gera contaminantes, apenas água (BAI et al., 2005). É um elemento químico largamente encontrado na água, no ar, nos seres vivos, no petróleo e, para ter um aproveitamento como fonte de energia eficiente, deve estar na forma pura.

É possível obter hidrogênio puro a partir do gás natural, petróleo, carvão e por eletrólise da água entre outros. Hoje, aproximadamente a metade da produção mundial de hidrogênio provém do gás natural (BAI et al., 2005). Industrialmente é produzido pelo processo de reforma a vapor, que é geralmente a maneira mais

econômica, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos. O gás natural é a fonte preferida de hidrogênio, pela alta razão H/C e pela sua abundância (BAI et al., 2005). Dentre os principais combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão, o gás natural é o menos poluente. Os diferentes processos de produção de hidrogênio a partir de gás natural são discutidos a seguir.

### **1.1.1 Reforma a Vapor do Metano**

A reforma a vapor do metano é a tecnologia mais usada para produção de hidrogênio (ARMOR, 1999). Baseia-se na reação química entre vapor d'água e metano, formando gás de síntese, uma mistura de H<sub>2</sub> e CO, geralmente contendo CO<sub>2</sub>. As principais reações que ocorrem no processo de reforma a vapor de metano são: conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio (equação 1.1) e a reação de deslocamento ("shift") gás-água (equação 1.2).



A reação de conversão do metano em gás de síntese é altamente endotérmica e favorecida a baixas pressões, mas muitas plantas requerem o hidrogênio produto com mais de 20 atm (ARMOR, 1999). Excesso de vapor é usado para reduzir a formação de carbono, que é a principal causa de desativação.

Muitos metais de transição como Pd, Pt, Ru, Rh e Ir podem ser usados como catalisador no processo de reforma a vapor, mas geralmente catalisadores de Ni suportados em alumina, com ou sem promotores, são empregados.

### **1.1.2 Oxidação Parcial**

Outra rota bastante utilizada de produção de hidrogênio é a oxidação parcial não catalítica de combustíveis fósseis. Aceita todos os tipos de hidrocarbonetos como alimentação. A reação geral é descrita abaixo:



Neste caso não é usado vapor como alimentação, pois, com hidrocarbonetos de cadeia longa, há uma maior formação de coque. Se a alimentação contém algum composto de enxofre, H<sub>2</sub>S e COS são produzidos. Uma desvantagem é a necessidade de uma grande quantidade de O<sub>2</sub> disponível continuamente (ARMOR, 1999). O CO também é um co-produto e unidades adicionais são requeridas para purificação do gás e remoção da fuligem formada, o que a torna menos eficiente energeticamente que a reforma a vapor.

### **1.1.3 Reforma Autotérmica**

A reforma autotérmica é uma alternativa para produção de hidrogênio que combina as duas tecnologias anteriores. Utiliza um catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e O<sub>2</sub>. A energia para produção de H<sub>2</sub> e CO é produzida por oxidação parcial de hidrocarbonetos. A primeira alimentação (hidrocarbonetos) reage com O<sub>2</sub>. Gás natural e vapor são então misturados com O<sub>2</sub> dentro do queimador onde as reações parciais da oxidação ocorrem e fornecem calor para as reações endotérmicas (ARMOR, 1999).

A reforma autotérmica usa menos O<sub>2</sub> que a oxidação parcial. Devido às condições mais brandas de operação e ao uso do vapor, o gás de síntese é livre de fuligem (ARMOR, 1999).

### **1.1.4 Decomposição Catalítica do Metano**

A decomposição catalítica do metano em hidrogênio e carbono é uma alternativa interessante, pois o hidrogênio produzido é de alta pureza, isento de CO, podendo ser utilizado diretamente como combustível nas células a combustível (TAKENAKA et al., 2004).

A reação é endotérmica:



Produz hidrogênio e carbono sólido e, desse modo, elimina a necessidade de separação do hidrogênio de outros produtos gasosos. O catalisador é facilmente desativado pela deposição de carbono. Takenaka et al. (2004) propõem a gaseificação do carbono para resolver o problema. Primeiramente, hidrogênio é

gerado pela decomposição catalítica do metano e depois o carbono depositado no catalisador é eliminado com oxigênio ou vapor.

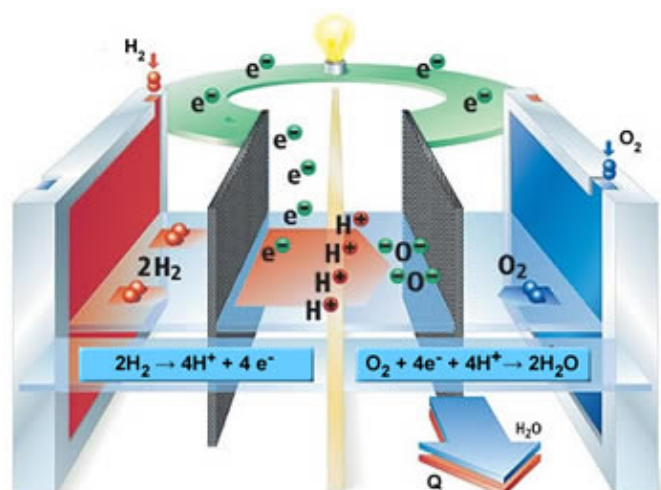
Em algumas situações, o carbono se deposita no catalisador na forma de nanotubos, como observado por Li et al. (1997), Ermakov et al. (2002) e Perez-Lopez et al. (2005). Este é um material de excelentes propriedades e grande potencial de utilização.

Nanotubos de carbono já são comercializados em compósitos e materiais para baterias. Outras aplicações, como sensores, armazenamento de hidrogênio, suporte catalítico e adsorventes, estão em fase de pesquisa e desenvolvimento. Em compósitos, tem aplicação nas áreas automobilísticas, aeroespaciais, telecomunicações, eletrônica, têxtil etc.

## 1.2 Células a Combustível

As células a combustível têm sido reconhecidas como uma forma limpa de produzir eletricidade com alta eficiência energética para diversas aplicações, desde a portátil até em geração distribuída (GOMES NETO, 2007). Cada célula a combustível pode produzir uma diferença de potencial inferior ou igual a 1 V. Isto significa que para se obterem níveis úteis de potência elétrica é necessário associar diversas células a combustível em série. Deste modo, um sistema de células a combustível apresenta a vantagem de ser modular e, por isso, tem a possibilidade de ser construído para uma ampla gama de potências elétricas (COOK, 2002).

Uma célula a combustível é uma célula eletroquímica que converte continuamente a energia química de um combustível e de um oxidante em energia elétrica, através de um processo que envolve essencialmente um sistema eletrodo/eletrólito. Todas as células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo (ânodo e cátodo). Igualmente, todas as células têm um eletrólito, cuja função é transportar os íons produzidos no ânodo ou no cátodo, para o eletrodo contrário, e um catalisador, que acelera as reações eletroquímicas nos eletrodos (BIYIKOGLU, 2005). A Figura 1.1 mostra um desenho esquemático do funcionamento de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons, a título de ilustração.



**Figura 1.1:** Desenho esquemático de uma célula a combustível de membrana de troca de prótons.

O hidrogênio (combustível) é alimentado no ânodo da célula, onde é oxidado no catalisador de platina (camada difusiva/catalítica), havendo a produção de dois elétrons e dois prótons  $H^+$  (reação ânodo). Em seguida, os elétrons produzidos pela reação de oxidação do hidrogênio são transportados através de um circuito elétrico e utilizados para produzir trabalho (corrente contínua). Por sua vez, os prótons produzidos na reação anódica são transportados do ânodo para o cátodo, através do eletrólito (no centro da célula). No cátodo, o oxigênio é alimentado e reage com os prótons transportados através do eletrólito e com os elétrons provenientes do circuito elétrico (reação cátodo). O produto final da reação que ocorre no cátodo é vapor de água (FAGHRI e GUO, 2005).

Utilizando o hidrogênio como combustível e o oxigênio como oxidante, as reações no ânodo e no cátodo da célula a combustível são as seguintes, respectivamente:



A seleção do eletrólito é de extrema importância, visto que este deve permitir somente a transferência de íons do ânodo para o cátodo, ou vice-versa. Se os elétrons ou outras substâncias transferirem-se através do eletrólito, a performance global da célula a combustível fica seriamente afetada. Além disso, para se obter o



funcionamento mais eficiente possível de uma célula a combustível, os eletrodos devem ter elevadas áreas de contato e o eletrólito, uma espessura reduzida (GOMES NETO, 2007).

A principal vantagem das células a combustível, está no fato destas, praticamente, não gerarem poluição atmosférica ou sonora. Além disso, são compactas e de fácil manutenção, fornecem energia de alta qualidade, sendo altamente confiáveis. Como desvantagens apresentam a necessidade da utilização de metais nobres, como a platina, o elevado custo atual em comparação com as fontes de energia convencionais, a elevada pureza que a corrente de alimentação (hidrogênio) deve ter para não contaminar o catalisador, além dos problemas e custos associados ao transporte e distribuição de hidrogênio.

Pelo fato de produzirem energia sem combustão e sem partes móveis, as células a combustível são, em média, até 25% mais eficientes que os motores a combustão interna, reduzindo a emissão de poluentes e também de dióxido de carbono na atmosfera. Mesmo quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes fósseis como o petróleo e o gás natural, a emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) cai de 25 a 50% (GOMES NETO, 2007).

As diferentes células a combustível, listadas a seguir, são classificadas quanto ao tipo de eletrólito usado. Uma exceção são as células com alimentação direta de metanol (DMFCs), as quais são identificadas pelo combustível usado (FAGHRI e GUO, 2005). São elas:

- célula a combustível alcalina (CCA): possui eletrólitos básicos e baseia-se no transporte de íons  $\text{OH}^-$ ;

- célula a combustível ácido fosfórica (CCAF): possui eletrólitos ácidos e baseia-se no transporte de íons  $\text{H}^+$ ;

- célula a combustível de carbonato fundido (CCCF): possui eletrólitos básicos e baseia-se no transporte de íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

- célula a combustível de óxido sólido (CCOS): possui um eletrólito cerâmico sólido e baseia-se no transporte de íons  $\text{O}^{2-}$ ;

- células a combustível com membrana de troca de prótons (CCMTP): possui eletrólitos ácidos e baseia-se no transporte de íons  $H^+$ ;

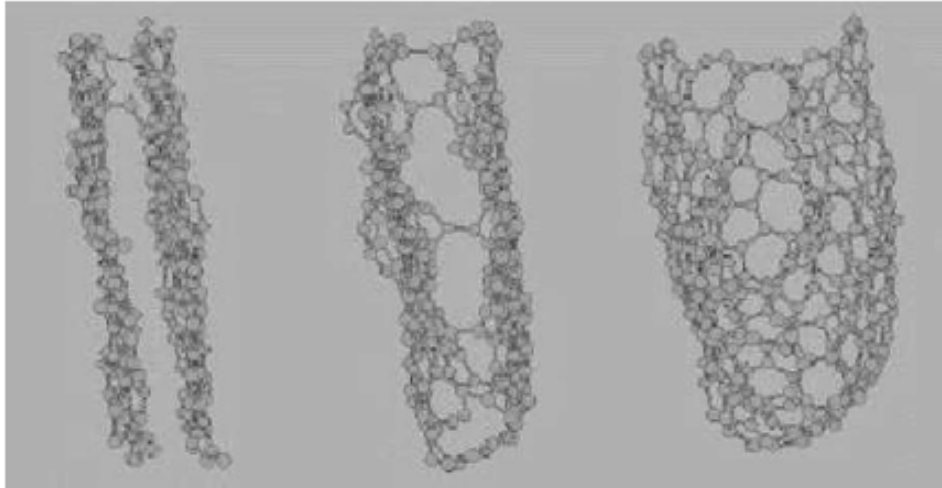
- células a combustível com alimentação direta de metanol (CCADM): utiliza o metanol diretamente como combustível e um eletrólito cerâmico.

O hidrogênio é o combustível mais promissor para ser usado em células a combustível devendo, no entanto, ser alimentado com elevada pureza (SONG, 2002). As células que trabalham em altas temperaturas têm uma grande tolerância à presença de  $CO_x$  na alimentação. Em baixas temperaturas o CO tem uma forte tendência a se adsorver na superfície dos eletrodos, como Pt e Ru, bloqueando os sítios que o hidrogênio precisa para reação. Para as células a combustível de membrana de troca de prótons, que trabalham com temperatura máxima de  $100^\circ C$  e são as de maior potencial para uso em veículos, CO é um veneno mesmo quando sua concentração é baixa (CHEN et al., 2004).

### 1.3 Nanotubos

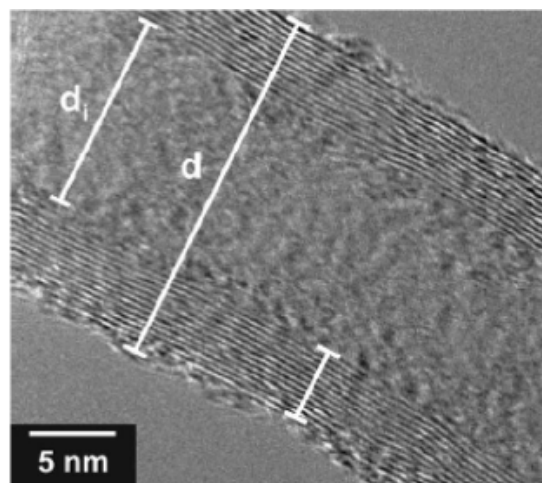
O carbono é conhecido como o elemento mais versátil da terra. Dependendo de como os átomos de carbono são arranjados, possui propriedades diferentes que podem ser usadas em muitas aplicações (PARADISE e GOSWAMI, 2007).

Nanotubos de carbono consistem em folhas de átomos de carbono enroladas, formando um cilindro. Ocos por dentro, os nanotubos têm as extremidades fechadas, e seu diâmetro é na escala nanométrica (ZHANG, 2006). A Figura 1.2 mostra três etapas de uma simulação de formação de um nanotubo de carbono a partir de dois fragmentos de grafite.



**Figura 1.2:** Simulação da formação de um nanotubo a partir de dois fragmentos de grafite (CONTE et al., 2001).

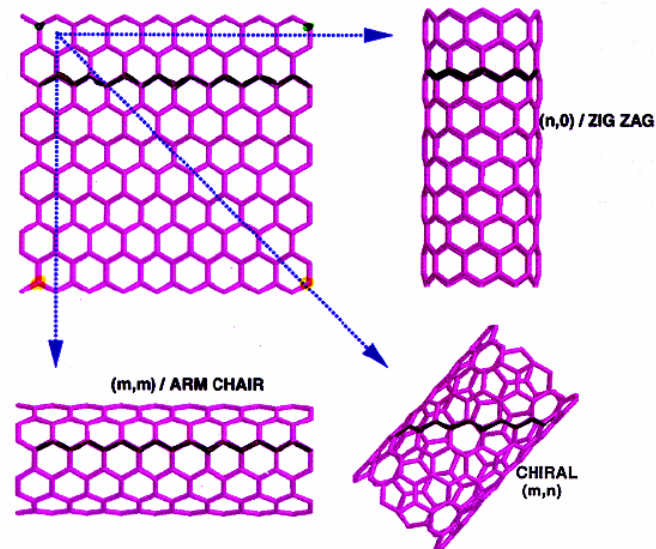
O tubo que resulta de uma só folha é chamado de nanotubo de parede única, ou SW (do inglês *Single-Wall*). Quando várias folhas se enrolam de maneira concêntrica, tem-se o nanotubo de parede múltipla, ou MW (do inglês *Multi-Wall*). A Figura 1.3 mostra uma micrografia de um nanotubo de parede múltipla.



**Figura 1.3:** Micrografia de um nanotubo de parede múltipla (PARADISE e GOSWAMI, 2006).

As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas ao fato de serem SW ou MW. Dependem também do diâmetro, do número de camadas concêntricas (no caso dos MW) e da maneira pela qual a folha se enrola (Figura 1.4). Essa forma de enrolar determina se os nanotubos serão condutores (arm chair) ou semicondutores (zig zag e chiral). Essa diferença é crucial para as aplicações mais sofisticadas, como na eletrônica, mas de menor importância para os usos que dependem exclusivamente das propriedades mecânicas dos tubos, pois

todos os tipos são duros e resistentes. Têm também elevada condutividade térmica, mesoporos e grande área superficial (SERP et al., 2003).



**Figura 1.4:** Diferentes formas de nanotubos (ZHANG, 2006).

Os nanofilamentos ou nanotubos de carbono podem ser preparados por diferentes técnicas, tais como processos de descarga por arco, ou ADE (do inglês *arc-discharge*), evaporação a laser, ou LBE (do inglês *laser beam evaporation*) e a técnica de deposição química em fase vapor, ou CVD (do inglês *chemical vapor deposition*) (TOEBES et al., 2002).

No método ADE, uma descarga elétrica é gerada entre dois eletrodos de grafite em atmosfera inerte de hélio ou argônio. Uma temperatura muito alta é obtida permitindo a sublimação do carbono (PARADISE e GOSWAMI, 2007). Este método dá origem a nanotubos mais perfeitos, por trabalhar com altíssimas temperaturas, mas tem a desvantagem de produzir uma grande quantidade de carbono amorfo e sua purificação envolve uma série de processos químicos e térmicos complicados (SERP et al., 2003). Metais de transição são usados como catalisadores durante a ADE para favorecer a formação de nanotubos de parede única (PIAO et al., 2002).

O método LBE é conhecido por produzir nanotubos de parede única de alta qualidade e pureza. Neste processo, o grafite é vaporizado através de irradiação de laser em atmosfera inerte. O resultado é uma fuligem que contém nanotubos que são resfriados nas paredes de um tubo de quartzo. Dois tipos de produtos são

possíveis: parede múltipla e parede única. Material carbonáceo também deve ser eliminado neste processo (PARADISE e GOSWAMI, 2007). O método LBE também usa metais de transição como catalisadores e pode produzir nanotubos de parede única com uma recuperação de mais de 70% (PIAO et al., 2002).

No processo CVD, um catalisador é aquecido (500–1000°C) em um forno tubular em contato com um hidrocarboneto durante um certo tempo. O mecanismo básico neste processo é a dissociação de moléculas de hidrocarboneto catalisado pelo metal de transição e a saturação dos átomos de carbono em nanopartículas de metal. A precipitação do carbono na partícula de metal conduz à formação de nanotubos de carbono (PARADISE e GOSWAMI, 2007). A fabricação por deposição química é mais controlada e não gera tanto carbono amorfo quanto a ADE. Mesmo assim, há uma etapa de purificação necessária para eliminar os resíduos dos catalisadores usados (SERP et al., 2003). O método pode ser usado para preparar nanotubos de parede múltipla, com alta recuperação (PIAO et al., 2002).

O craqueamento ou decomposição catalítica do metano produz hidrogênio puro e diferentes formas de carbono que se depositam na superfície do catalisador, provocando sua desativação. Em determinadas condições este carbono depositado pode assumir formas nanoestruturadas, como nanotubos de carbono. Os processos não catalíticos são economicamente desfavoráveis, uma vez que envolvem elevadas temperaturas e requerem materiais especiais. Portanto, a obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica é uma alternativa econômica e tecnologicamente promissora, pois permite produzir nanotubos em grande quantidade (TOEBES et al., 2002).

O crescimento de filamentos de carbono na decomposição catalítica do metano é resultado dos seguintes processos: deposição do carbono na superfície do catalisador, dissolução e difusão do carbono através da partícula metálica e precipitação, nucleação e formação do filamento no outro lado da partícula (ZHANG e SMITH, 2005).

## 1.4 Decomposição Catalítica do Metano

Como visto anteriormente, a decomposição catalítica do metano é uma excelente alternativa para produzir hidrogênio a partir de gás natural. Nesta seção serão discutidos os catalisadores utilizados, condições em que é estudada, cinética da reação e formas de regeneração do catalisador.

### 1.4.1 Catalisadores

Devido a forte ligação C-H ( $440 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), o metano é uma das moléculas orgânicas mais estáveis e sua dissociação térmica na ausência de catalisador requer temperaturas elevadas (MURADOV e VEZIROGLU, 2005). Os catalisadores usados em pesquisa são, na maioria das vezes, baseados em metais de transição como Ni, Fe, Co etc., que mostram boa atividade (BAI et al., 2005).

Catalisadores de Ni tem atraído a atenção da maioria dos pesquisadores devido a sua alta atividade catalítica e capacidade de produzir nanotubos de carbono em temperaturas moderadas,  $500\text{-}700^\circ\text{C}$  (AIELLO et al., 2000). Ermakova e Ermakov (2002) compararam catalisadores de Ni e de Fe suportados em sílica, preparados pelo método sol-gel. Ambos produziram nanotubos de carbono, tendo o Ni mostrado melhores resultados de atividade. Segundo Muradov e Veziroglu (2005), catalisadores baseados em Fe operam eficientemente, mas em uma faixa de temperatura um tanto elevada ( $700\text{-}950^\circ\text{C}$ ), podendo também formar nanotubos.

Catalisadores metálicos também podem produzir outras formas de carbono, que ocorrem em temperaturas elevadas e são acompanhados geralmente pela desativação rápida do catalisador devido à obstrução de seus sítios ativos (MURADOV e VEZIROGLU, 2005). A regeneração do catalisador desativado é feita queimando ou gaseificando o carbono, produzindo  $\text{CO}_2$ , o que é indesejável.

Takenaka et al. (2003) estudaram catalisadores de Ni modificados com outros metais para avaliar melhorias no desempenho catalítico. Os catalisadores Fe-Ni/ $\text{SiO}_2$ , Pt-Ni/ $\text{SiO}_2$ , Rh-Ni/ $\text{SiO}_2$ , preparados por impregnação, apresentaram menor conversão e desativaram mais rápido que o Ni/ $\text{SiO}_2$ . Já os catalisadores Cu-Ni/ $\text{SiO}_2$  e Pd-Ni/ $\text{SiO}_2$  têm uma conversão menor, mas desativam mais lentamente, sendo o de Pd-Ni o de melhores resultados. Piao et al. (2002) estudaram catalisadores de Ni

suportados em alumina preparados pelo método sol-gel. Os catalisadores obtidos pelo método sol-gel apresentaram grande área superficial e porosidade.

Suelves et al. (2006) estudaram catalisadores Ni-Al e Ni-Cu-Al, preparados por diferentes métodos: co-precipitação, impregnação e fusão. Os diferentes métodos de preparação e a adição de Cu exercem uma forte influência no grau de dispersão do Ni, sendo os catalisadores co-precipitados os que apresentaram maior grau de dispersão. Quanto à quantidade de carbono formado, as diferenças não foram significativas. Ao final de 500 min de teste, os catalisadores Ni-Cu-Al exibiram a mesma atividade inicial, e os de Ni-Al tiveram uma pequena perda.

Catalisadores metálicos suportados são amplamente utilizados na decomposição do metano, sendo a escolha do suporte muito importante. Takenaka et. al (2004) avaliaram a influência do suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) na decomposição catalítica do metano com posterior gaseificação do carbono em catalisadores de Ni. Os catalisadores preparados por impregnação foram testados em um reator leito fixo de laboratório, onde o hidrogênio foi produzido até a desativação completa do catalisador, seguida por gaseificação do carbono depositado com  $\text{CO}_2$  produzindo CO. Os autores concluíram que a gaseificação do carbono foi efetiva para produção de CO e regeneração do catalisador desativado.  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram considerados excelentes suportes para repetidos ciclos, quando comparados com  $\text{SiO}_2$ .

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 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, Bai et al. (2005) 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 mostraram-se mais ativos que os catalisadores de carbono ativado citados anteriormente (BAI et al., 2005), mas desativaram mais rapidamente.

Catalisadores não suportados também são utilizados. Perez-Lopez e Senger (2004 a e b) estudaram catalisadores co-precipitados Ni-Al e Ni-Cu-Al para decomposição catalítica de metano. Testes em reator tubular de quartzo mostraram que a produção de hidrogênio é diretamente proporcional ao teor de Ni nos catalisadores Ni-Al, e esses desativam em temperaturas maiores que 600°C. A substituição parcial de Ni por Cu melhora a atividade e a estabilidade térmica do catalisador. O catalisador Cu<sub>11</sub>Ni<sub>55</sub>Al<sub>33</sub> foi o que apresentou melhores resultados para produção de hidrogênio. A operação cíclica foi possível pela regeneração com ar. Catalisadores Ni-Al co-precipitados também foram estudados por Villacampa et al. (2003) e Zavarukhi e Kuvshinov (2004).

#### **1.4.2 Estudos realizados em termobalança**

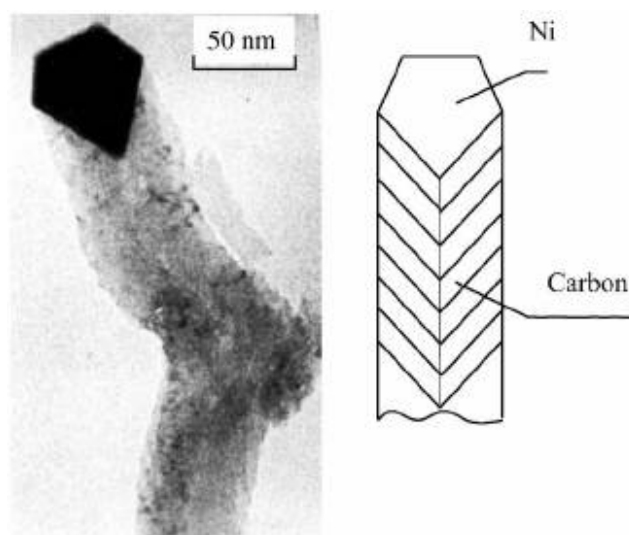
Catalisadores de Ni suportados em alumina, com diferentes razões Ni/alumina, preparados pelo método sol-gel, foram testados em uma termobalança por Piao et al. (2002). Os catalisadores foram primeiramente ativados com uma mistura N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ou com N<sub>2</sub> puro e, na seqüência, a reação foi realizada com misturas CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. A quantidade de carbono formado aumentou com o teor de Ni no catalisador e a faixa de temperaturas onde ocorreu a formação de nanotubos foi entre 450 e 700°C. Altas temperaturas de reação e concentrações de metano aumentaram a taxa de formação de carbono, mas causaram desativação mais rápida. A presença de hidrogênio no gás reagente retardou a reação, mas prolongou o tempo de vida do catalisador. Nas mesmas condições, Li et al. (1997) estudaram catalisadores Ni-Al co-precipitados, obtendo também resultados semelhantes.



Também em uma termobalança, Villacampa et al. (2003) estudaram esta reação, assim como a regeneração, sobre catalisadores Ni-Al co-precipitados. O catalisador mostrou-se ativo para temperaturas em torno de 550°C. Um modelo cinético para formação de nanotubos de carbono foi desenvolvido, o qual considera os estágios de nucleação e crescimento dos filamentos. Os parâmetros cinéticos foram correlacionados satisfatoriamente com as variáveis de operação (pressão parcial de hidrogênio e metano, temperatura de reação e redução). Os autores concluíram que o hidrogênio compete com o metano pelos sítios ativos do Ni, inibindo a formação dos filamentos de carbono e a formação de coque, que desativa o catalisador.

### 1.4.3 Estudos Cinéticos

Segundo Zavarukhin e Kuvshinov (2004), nanopartículas dos metais do grupo VIII ou ligas contendo esses metais comportam-se como centros de crescimento dos nanotubos de carbono durante a decomposição catalítica. A Figura 1.5 mostra uma micrografia e um diagrama esquemático de uma nanopartícula níquelar como o centro do crescimento. A formação de nanotubos de carbono causa a desativação porque a superfície ativa do catalisador é encapsulada pela nanopartícula, bloqueando os poros do catalisador.



**Figura 1.5:** Nanotubo de carbono em catalisador de Ni (Zavarukhin e Kuvshinov, 2004).

Neste trabalho, os autores testaram a decomposição do metano em catalisadores co-precipitados Ni-Al em micro reator de leito fluidizado. Segundo eles,

a taxa de formação de carbono cresce até um máximo ( $r_m$ ) e depois decresce devido à desativação. Essa taxa máxima depende das propriedades do catalisador, temperatura e composição do gás reagente. Diferentes temperaturas foram avaliadas, sendo que o aumento da mesma elevou a taxa máxima de reação, porém o catalisador desativou mais rápido. A adição de  $H_2$  na alimentação retardou a desativação, aumentando o conteúdo de carbono formado, mas diminuiu a taxa máxima.

Um modelo matemático para a formação de filamentos de carbono por decomposição catalítica do metano em um reator piloto de leito fixo foi proposto por Zavarukhin e Kuvshinov (2006):

$$\frac{dc}{dt} = r_m a \quad (1.7)$$

$$\frac{da}{dt} = -k_a r_m^2 c a \quad (1.8)$$

Onde  $c$  é a razão entre massa de carbono e massa de catalisador ( $g\ g^{-1}$ ),  $t$  é o tempo (h),  $a$  é a atividade do catalisador e  $r_m$  é a taxa máxima de formação de carbono ( $g\ h^{-1}\ g^{-1}$ ), dependente da temperatura e da composição da alimentação, descrita abaixo:

$$r_m = k \frac{p_{CH_4} - p_{H_2}^2}{(1 + k_H \sqrt{p_{H_2}})^2} \quad (1.9)$$

A energia de ativação encontrada foi de  $104,2\ kJ\ mol^{-1}$ .

Como dito anteriormente, Bai et al. (2005), estudaram a cinética da decomposição do metano sobre carbono ativado. Para obter os parâmetros cinéticos, os autores utilizaram a taxa inicial, pois o catalisador desativou rapidamente a partir dos trinta minutos de reação. A ordem de reação foi de 0,5, obtida a partir da linearização da equação 1.10.

$$r_0 = k p_{CH_4}^n \quad (1.10)$$

Onde  $r_0$  é a taxa inicial,  $p$  a pressão parcial de metano e  $n$  a ordem da reação. A energia de ativação foi obtida pela linearização da equação de Arrhenius:

$$k' = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.11)$$

Para diferentes tipos de carbono ativado, foram encontradas energias de ativação entre 117 e 185 kJ mol<sup>-1</sup>. Da mesma forma, Kim et al. (2004) obtiveram a mesma ordem de reação, 0,5, mas energia de ativação de 200 kJ mol<sup>-1</sup> para decomposição do metano sobre carbono ativado.

#### 1.4.4 Regeneração

É necessário desenvolver uma estratégia de regeneração do catalisador para a produção contínua de hidrogênio por craqueamento do metano pois, como dito anteriormente, o catalisador desativa com a deposição de carbono em sua superfície.

Assim sendo, os efeitos da regeneração do catalisador através da gaseificação do carbono depositado foram estudados por muitos autores (AIELLO et al., 2000; OTSUKA et al., 2004; TAKENAKA et al., 2004; VILLACAMPA et al., 2003). A gaseificação do carbono pode ser feita com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>:



O gás de síntese, produto da Reação 1.12, e CO, produto da Reação 1.13, são muito usados em indústrias químicas. A soma das reações 1.4 e 1.13 resulta na reação de reforma seca de metano. A vantagem do processo em duas etapas, ou seja, produção de hidrogênio pela reação 1.4 e posterior remoção do carbono depositado com CO<sub>2</sub> produzindo CO, é a produção de hidrogênio puro, sem óxidos de carbono, enquanto que na reforma seca, uma etapa de purificação do hidrogênio é necessária (OTSUKA et al., 2004). Na regeneração com O<sub>2</sub>, o Ni metálico pode ser

parcial ou totalmente convertido à forma de óxido, o que requer uma nova etapa de redução após cada regeneração.

Aiello et al. (2000) usaram vapor na regeneração. Os testes catalíticos sobre catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> ocorreram em um micro reator de leito fixo. Após 10 ciclos reação-regeneração a conversão de metano não sofreu decréscimo significativo.

Zhang e Amiridis (1998) estudaram a regeneração do catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> com O<sub>2</sub> ou vapor. O processo de oxidação foi mais rápido que a gaseificação com vapor. O carbono foi completamente removido e o níquel metálico foi convertido a óxido, o que acarreta a necessidade de uma etapa de redução antes de cada reação. Usando vapor, a temperatura do leito mantém-se uniforme durante a regeneração e o catalisador preservou a forma metálica, além de produzir uma quantidade adicional de hidrogênio.

Regeneração com CO<sub>2</sub> foi estudada por Takenaka et al. (2004), como mencionado anteriormente. A decomposição do metano com subsequente gaseificação do carbono depositado com CO<sub>2</sub> repetidamente, causou uma perda lenta e gradual da atividade. Isto foi atribuído à sinterização das partículas metálicas de Ni.

Villacampa et al. (2003) utilizaram ar (O<sub>2</sub>) para oxidar o carbono. O catalisador foi submetido a consecutivos ciclos de redução-reação-regeneração in situ. O catalisador é completamente oxidado após a regeneração, por isso um novo estágio de redução é requerido em cada ciclo. Três ciclos foram analisados e, em cada um, após a regeneração, a atividade inicial foi mantida, mas a taxa de desativação do catalisador regenerado foi muito maior que a do catalisador fresco. A atividade final não mudou muito após as regenerações. O efeito combinado das etapas de redução-regeneração causou uma drástica queda de atividade, especialmente após a primeira regeneração. Isso foi atribuído a um acréscimo no tamanho dos cristais de Ni durante a regeneração, que provoca diminuição na taxa de carbono formado. Após a etapa de regeneração a interação metal-suporte é fraca.

Otsuka et al. (2004) também estudaram a regeneração com O<sub>2</sub> após a decomposição catalítica do CH<sub>4</sub> sobre catalisadores de Ni e Ni-Pd suportados. Os

catalisadores estudados não perderam atividade após repetidos ciclos reação-regeneração, quando a regeneração foi realizada em altas temperaturas (723K). A cinética da oxidação também foi avaliada, sendo encontrada uma energia de ativação de  $150\text{kJ mol}^{-1}$ .

A decomposição do metano seguida de regeneração do catalisador com  $\text{O}_2$  ou  $\text{CO}_2$  foi investigada por Guil-López et al. (2006). Em termos de quantidade de hidrogênio produzido, a regeneração com  $\text{CO}_2$  mostrou-se melhor. O catalisador regenerado foi mais ativo que o catalisador fresco, sendo esse aumento mais acentuado na regeneração com  $\text{CO}_2$ . Os autores atribuíram isso a uma nova dispersão das partículas de níquel durante o processo de reação e regeneração. Quando  $\text{O}_2$  foi usado, uma diminuição na temperatura de redução do Ni foi observada, indicando a dispersão das partículas de Ni, que é uma tendência comum em catalisadores suportados. Quando  $\text{CO}_2$  é usado, uma nova redução não é necessária, pois o níquel metálico não oxida. Neste caso, segundo os autores, o aumento na atividade após a regeneração pode ser devido à diluição do carbono depositado nas partículas de Ni formando carboneto de níquel, que poderia ser mais ativo para decomposição catalítica do metano que o Ni metálico. Como não há oxidação do níquel e também do carboneto de Ni ativo durante a regeneração com  $\text{CO}_2$ , justifica-se o maior acréscimo na atividade quando da regeneração com  $\text{CO}_2$ .

## Capítulo 2

### Metodologia Experimental

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para investigar o comportamento da reação de decomposição catalítica do metano. Serão detalhadas as etapas de preparação do catalisador, os testes cinéticos realizados e a caracterização do carbono formado.

#### 2.1 Preparação do Catalisador

O catalisador utilizado neste trabalho (Cu<sub>11</sub>Ni<sub>55</sub>Al<sub>33</sub>) foi desenvolvido anteriormente (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004-a, b) e foi preparado pelo método de co-precipitação. A Figura 2.1 apresenta de maneira esquemática as diversas etapas realizadas para a obtenção do catalisador.

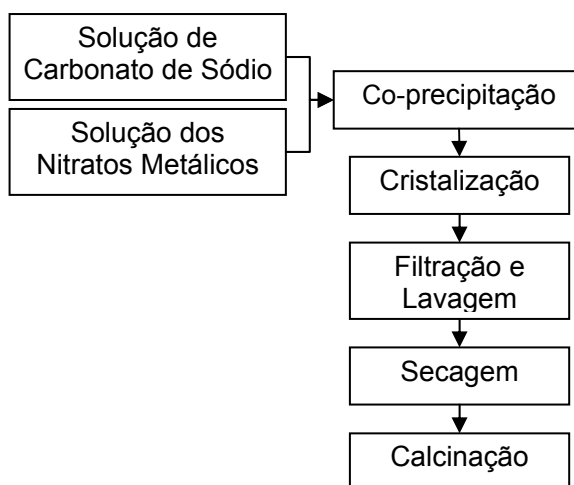


Figura 2.1: Etapas realizadas na preparação do catalisador.

As condições em que foram realizadas cada etapa estão descritas a seguir.

Para a preparação das soluções foram utilizados nitratos metálicos e carbonato de sódio apresentados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Relação dos sais utilizados para a preparação das soluções.

Sais	Marca
Nitrato de Alumínio Nonohidratado	Merck
Nitrato de Cobre Trihidratado	Merck
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Merck
Carbonato de Sódio anidro	Synth

A preparação da solução dos nitratos dos metais passa a ser detalhada.

1. Pesagem da massa requerida para a preparação de uma solução dos nitratos com concentração molar igual a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  dos sais a serem precipitados.
2. Adição de 100mL de água deionizada.
3. A solução foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  sob agitação contínua.

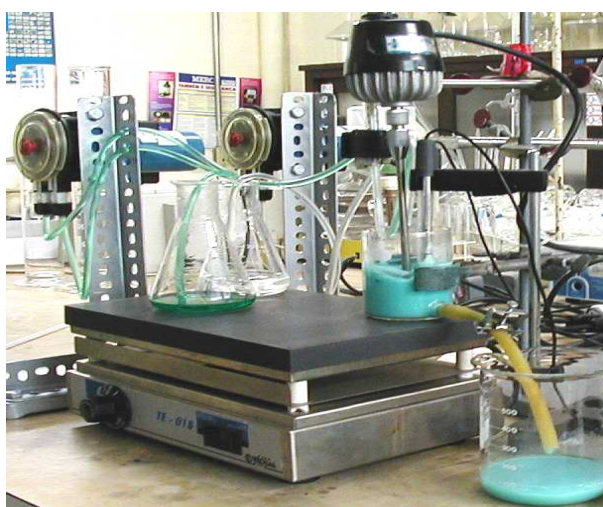
A solução de carbonato de sódio, usado como agente precipitante foi realizada da seguinte forma:

1. Pesagem da massa requerida para preparação de uma solução de carbonato de sódio  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .
2. Adição de 150mL de água deionizada.
3. A solução foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  sob agitação contínua.

A co-precipitação contínua das soluções foi realizada em um reator CSTR encamisado, com temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$  e pH igual a 8,0. O valor do pH durante a co-precipitação foi medido com um eletrodo de vidro combinado com Ag/AgCl com compensador de temperatura, imerso na solução contida no reator. A temperatura do reator foi controlada através da circulação de água na camisa. A temperatura da água por sua vez era controlada por um banho termostático.

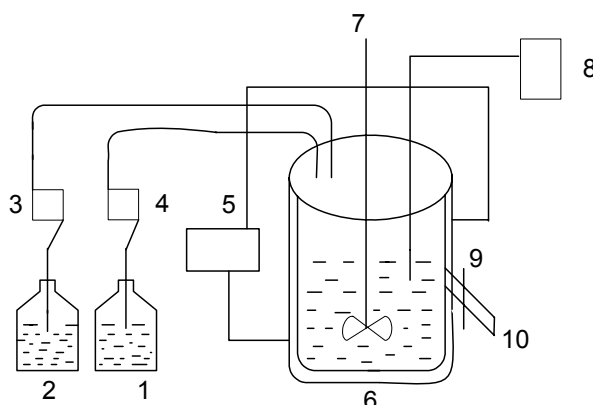
No início, o reator foi preenchido com 100mL de água deionizada, e sob agitação, iniciou-se a alimentação das soluções dos nitratos e do carbonato, com o auxílio de duas bombas peristálticas. O tempo de residência foi controlado pela vazão de saída do reator e o pH foi controlado pelo ajuste da vazão de alimentação do carbonato de sódio.

O precipitado foi coletado somente após o pH manter-se constante. Os ensaios de co-precipitação foram efetuados no equipamento apresentado na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Foto do reator CSTR utilizado na co-precipitação.

Para melhor compreensão, a Figura 2.3 apresenta um desenho esquemático do reator e demais componentes utilizados na preparação do catalisador.



**Figura 2.3:** Desenho esquemático do reator CSTR utilizado na co-precipitação contínua. 1) Solução de carbonato; 2) Solução de nitratos dos metais; 3 e 4) Bombas peristálticas; 5) Banho termostático; 6) Reator encamisado; 7) Agitador; 8) pHmetro; 9) Controlador de vazão; 10) Saída (ponto de coleta).



Após a co-precipitação, a suspensão obtida foi cristalizada por 1h a 60°C, sob agitação contínua.

Finda a cristalização, foi medido o pH da massa final e o material foi lavado com 2L de água deionizada, sob filtração a vácuo utilizando-se um funil de Büchner. O material filtrado e lavado foi recolhido em placa de Petri.

Logo após a filtração e a lavagem, o precursor foi seco em estufa a 90°C por um período de 24h. Após a secagem o material foi moído e peneirado sendo obtidas quatro faixas granulométricas:  $0,3551 < dp < 0,4117$ ,  $0,248 < dp < 0,3551$ ,  $0,175 < dp < 0,247$  e fundo ( $dp < 0,175$ ), em mm.

Na seqüência, a massa seca de catalisador, na faixa  $0,248 < dp < 0,3551$ mm, foi submetida a tratamento térmico (calcinação) para obtenção dos óxidos. Este foi realizado sob um fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  de ar sintético, utilizando-se um reator de quartzo, em um forno, com controlador digital de temperatura. O material foi aquecido a uma taxa média de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  e mantido a 600°C por 6h. A calcinação objetiva a obtenção de óxidos metálicos, gera porosidade, resistência mecânica e estabilização cristalina ao catalisador.

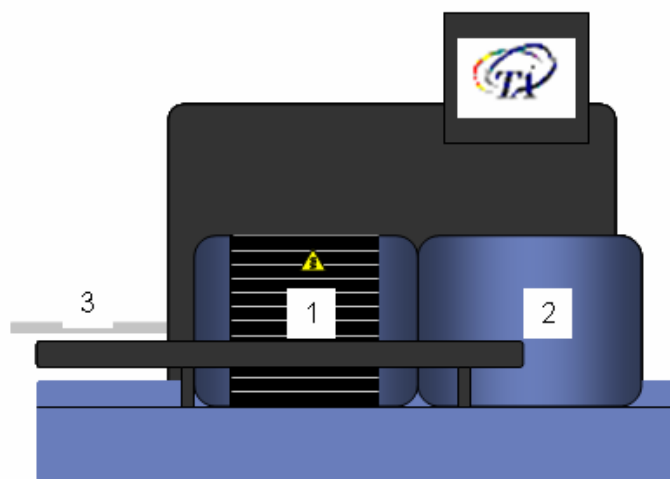
## **2.2 Descrição do equipamento e materiais utilizados nos testes catalíticos**

### **2.2.1 Termobalança**

Os testes cinéticos foram realizados em uma termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments, ilustrada na Figura 2.4.

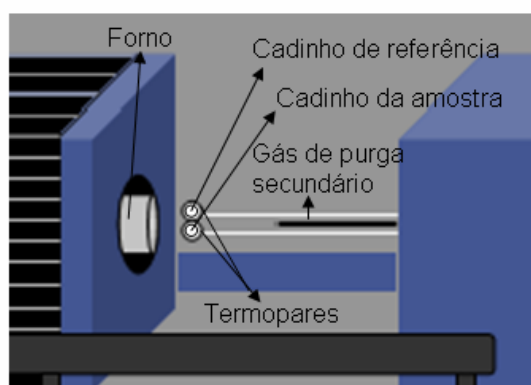
A termobalança tem três componentes principais:

- as “hastes de equilíbrio” da amostra e da referência, que promovem uma medida precisa de fluxo de calor e de peso da amostra;
- o forno que controla a atmosfera da amostra e sua temperatura;
- o gabinete onde os sistemas elétrico e mecânicos são alojados.



**Figura 2.4:** Desenho da Termobalança. 1)Forno; 2) Compartimento dos sistemas elétrico e mecânico; 3)Saída dos gases.

A Figura 2.5 mostra um desenho esquemático do forno da termobalança aberto.



**Figura 2.5:** Desenho do forno da Termobalança aberto.

Esta termobalança mede fluxo de calor e mudanças de peso associadas a transições e reações em materiais da temperatura ambiente até 1500°C. Uma termobalança pode ser descrita como uma balança analítica adaptada para realizar pesagens em condições especiais. Sendo assim, exige as condições de trabalho usuais para uma balança analítica e mais algumas especiais para que os resultados possam ser corretamente interpretados. Dentre as primeiras estão: isotermicidade do ambiente, ausência de correntes de ar e ausência de vibrações. As condições específicas estão relacionadas com o experimento que se deseja realizar, como o tipo e a quantidade de amostra, sendo algumas inerentes ao equipamento. As condições inerentes ao equipamento são: estabilidade e reprodutibilidade (RODRIGUES, 2004).

A termobalança SDT Q600 permite aplicar simultaneamente duas técnicas de análise térmica na mesma amostra, a Análise Termogravimétrica ou TGA (do inglês *Thermogravimetric Analysis*) e a Calorimetria Exploratória Diferencial ou DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). Neste trabalho, a técnica DSC não foi utilizada.

A TGA baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Os métodos mais comuns utilizados para investigar o comportamento térmico em atmosferas controladas são: (i) dinâmico, no qual a temperatura cresce em uma taxa constante e (ii) isotérmico, no qual a temperatura é mantida constante (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Os dois métodos foram utilizados neste trabalho.

Nos testes foram utilizados cadinhos de alumina, mas o equipamento também permite a utilização de cadinhos de platina. Os cuidados tomados no uso dos cadinhos foram mantê-los em recipiente bem fechado, já que a alumina absorve umidade, e não tocá-los, sempre utilizando pinça no manuseio. Entre um teste e outro, os cadinhos foram limpos e calcinados em um forno mufla.

### **2.2.2 Gases**

Somente podem ser utilizados na termobalança gases que não atacam o aço inox, a platina e a alumina. Os gases utilizados são divididos em gás de purga primária e secundária.

- Gás de purga primária: passa pelo mecanismo da balança. Entra no forno passando pelos cadinhos e sai na outra extremidade no final do forno. Nitrogênio e ar sintético são os gases de purga primários utilizados. A vazão recomendada pelo fabricante é de 20 a 1000 mL min<sup>-1</sup>. Geralmente emprega-se em torno de 100 mL min<sup>-1</sup> nos experimentos, mas vazões de até 1000 mL min<sup>-1</sup> foram usadas para lavagem do forno.

-Gás de purga secundária: permite utilizar gases mais reativos sem danificar o mecanismo da balança. Este fluxo entra no forno através de um tubo inox próximo aos cadinhos, entre os termopares da amostra e da referência (Figura 2.5).

Necessita de um controlador externo, neste caso foi usado um rotâmetro. Os gases utilizados foram metano e hidrogênio. As vazões utilizadas foram  $20 \text{ mL min}^{-1}$  para o hidrogênio e em torno de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  para o metano.

## 2.3 Calibração do Equipamento

Calibração é o conjunto de procedimentos exigidos para calibrar o sistema de medida da temperatura e da massa, sendo necessário que se realizem experimentos especificamente para este fim.

Estes ensaios foram realizados usando-se nitrogênio analítico como gás de purga, com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . As rampas de aquecimento foram conduzidas com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . Cada uma das etapas dos procedimentos de calibração será discutida separadamente, a seguir.

- Linha de Base: a Linha de Base é um teste com rampa de aquecimento conduzido sem os dois cadinhos. Esta calibração resultará em uma curva característica de fluxo de calor para a condição sem amostra. Posteriormente, durante o processo de calibração, esta curva será subtraída dos dados obtidos em um teste com amostra.

- Peso Padrão: dois pesos conhecidos são colocados nos suportes de referência e de amostra. Uma rampa de aquecimento nas mesmas condições do teste linha de base é realizada.

- Temperatura (Ponto de fusão de amostra padrão): Na calibração da temperatura, os cadinhos de amostra e de referência são colocados no suporte da balança, o qual possui um termopar fixado na base. Qualquer evento que ocorra na amostra será calculado pela medida da diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura de referência. O teste do ponto de fusão consiste na determinação, e posterior comparação, do ponto de fusão de elementos puros como o índio, estanho, chumbo ou zinco. Neste teste coloca-se a amostra de massa conhecida dentro do cadinho de amostra e realiza-se uma rampa de aquecimento com temperatura inicial menor que a temperatura de fusão da amostra e temperatura final maior que a temperatura de fusão da amostra.

Foram realizados três testes deste tipo com amostras diferentes. Escolheu-se o índio, o zinco e o estanho que possuem temperaturas de fusão iguais a 156,66°C, 419,50°C e 231,88°C, respectivamente.

## 2.4 Testes Catalíticos

Em cada teste eram colocados em seus respectivos suportes os cadinhos de referência e de amostra, com a massa de catalisador previamente pesada. O forno era, então, fechado e realizava-se uma lavagem com o gás de purga (nitrogênio analítico) para eliminar possíveis contaminações com o ar ambiente. O tempo utilizado para realizar a troca de atmosfera no interior do forno era de 10 min, com vazão de N<sub>2</sub> de 1000 mL min<sup>-1</sup>.

As condições do teste, temperaturas, taxas de aquecimento, tempo e vazão de gás de purga primária, eram programadas utilizando o software do equipamento e, após, o teste era iniciado. A vazão do gás de purga secundário era ajustada no rotâmetro. Ao final do teste, as vazões dos gases eram interrompidas, e o forno era resfriado com ar comprimido. O equipamento mostrou uma boa repetibilidade, com desvio de 1,5%, e todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em duplicata. A seguir as condições utilizadas em cada teste são detalhadas.

### 2.4.1 Ativação do Catalisador

Cada amostra de catalisador calcinado foi ativada com uma mistura N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (80/20), primeiramente aquecendo de 100 a 500°C a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup> e, após, permanecendo por duas horas em 500°C. As condições sob as quais deve ser realizada a ativação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de redução e composição do gás redutor) ficaram estabelecidas em trabalho precedente (PEREZ-LOPEZ et al., 2005) que avaliou a influência das condições da ativação na taxa da reação. A condição ótima foi escolhida levando em consideração a produção de hidrogênio e também de nanotubos de carbono.

### 2.4.2 Influência do Tamanho das Partículas

Testes preliminares para avaliar a influência da transferência de massa interna a partícula foram realizados em termobalança. A Figura 2.6 apresenta de maneira esquemática as etapas destes testes.



Figura 2.6: Etapas dos testes catalíticos.

Amostras de aproximadamente 20 mg de catalisador, em cada uma das quatro faixas granulométricas, foram primeiramente submetidas a tratamento térmico (calcinação) na termobalança. A amostra em contato com ar sintético, numa vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  foi aquecida a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $600^\circ\text{C}$ , permanecendo por 6h nesta temperatura.

Após, o ar sintético era removido da linha por purga com nitrogênio e cada amostra calcinada foi ativada, como descrito no item 2.4.1 e, ao final da ativação, a vazão de hidrogênio foi interrompida e a decomposição foi realizada com uma mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  (4/96 volumétrica), a  $600^\circ\text{C}$ . O tempo de reação foi limitado em duas horas.

### 2.4.3 Influência da Temperatura de Reação e da Concentração de Metano

A faixa granulométrica adequada aos objetivos deste trabalho, escolhida a partir dos testes de influência da granulometria, foi de  $0,248 < dp < 0,3551 \text{ mm}$ , como será detalhado no próximo capítulo. A massa total obtida de catalisador nesta granulometria foi calcinada (tratamento térmico) como descrito no item 2.1.

Após determinar a faixa granulométrica, foi necessário estabelecer o intervalo de temperatura no qual deveriam ser realizados os ensaios para a determinação da taxa da reação. Assim, um ensaio de varredura foi realizado. Neste, uma amostra do catalisador calcinado foi ativado nas condições descritas anteriormente e, na seqüência, a reação foi realizada entre  $500$  e  $700^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , com uma mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  (4/96). Foram estabelecidos patamares nas

temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C, permanecendo-se 20 minutos em cada patamar.

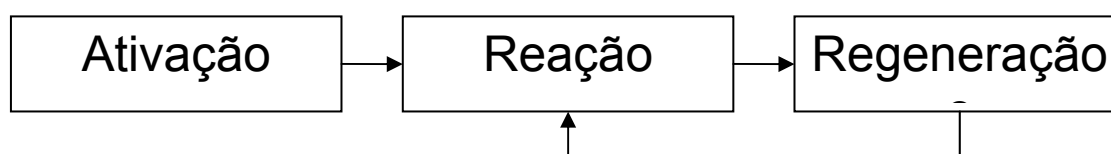
Testes para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição do metano foram feitos. Nestes ensaios, amostras do catalisador calcinado, na faixa de granulometria escolhida, foram ativadas nas condições já descritas. A velocidade da reação de decomposição do metano foi determinada em diferentes temperaturas e concentrações de metano, listadas na Tabela 2.2. Inicialmente a concentração de metano foi mantida constante, variando-se a temperatura. Na seqüência, a temperatura foi mantida constante e variou-se a concentração de metano.

**Tabela 2.2:** Temperaturas de reação e concentrações de CH<sub>4</sub> usadas nos testes para determinação da taxa.

Temperatura (0,854 mol min <sup>-3</sup> de CH <sub>4</sub> )	Concentração de CH <sub>4</sub> (reação a 600°C)
530°C	0,585 mol min <sup>-3</sup>
550°C	0,854 mol min <sup>-3</sup>
570°C	0,964 mol min <sup>-3</sup>
600°C	1,203 mol min <sup>-3</sup>

#### 2.4.4 Regeneração do Catalisador

Ciclos de reação-regeneração, sendo a regeneração a oxidação do carbono depositado, foram avaliados com diferentes temperaturas e tempos de oxidação. A Figura 2.7 apresenta de maneira esquemática as etapas realizadas nestes testes.



**Figura 2.7:** Etapas dos ciclos reação-regeneração.

Após duas horas de reação de decomposição, a 600°C e concentração de CH<sub>4</sub> de 1,25 mol m<sup>-3</sup>, o metano era removido da linha por purga com nitrogênio e ar sintético era adicionado para oxidação do carbono. Após a oxidação, era realizada

novamente purga com nitrogênio e nova reação. Esse procedimento era repetido sucessivamente. Primeiramente, os ciclos reação-regeneração foram realizados com as regenerações (oxidação) ocorrendo em temperaturas entre 500 e 600°C por 30 minutos. Após, na temperatura ótima escolhida (560°C), as regenerações foram realizadas em diferentes tempos: 20, 30 e 45min. Para cada condição foram realizados no mínimo três ciclos de reação-regeneração.

Na regeneração com O<sub>2</sub> (ar), o Ni metálico pode ser parcial ou totalmente convertido à forma de óxido, o que requer uma nova etapa de redução (ativação) após cada oxidação. Então, foi realizado um teste inserindo uma etapa de redução após cada oxidação.

Neste teste, o catalisador virgem passou por processo de ativação e decomposição nas mesmas condições descritas no teste anterior. As oxidações ocorreram na condição ótima obtida, 560°C e 30 min e, após, o catalisador regenerado foi ativado com uma mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 500°C (taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>) por uma hora. Cinco ciclos reação-regeneração, sendo a regeneração composta de oxidação e redução, foram realizados.

#### **2.4.5 Redução à Temperatura Programada (RTP)**

No teste de redução à temperatura programada, uma mistura gasosa redutora é admitida continuamente na câmara de reação, enquanto a temperatura aumenta a uma taxa controlada. As variáveis importantes neste processo são: concentração e fluxo do agente redutor, taxa de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado.

O ensaio de TPR foi realizado em termobalança, usando-se uma amostra de catalisador previamente calcinado, uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> até 800°C e razão N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (volumétrica) de 80/20.



## **2.5 Caracterização do Carbono Depositado**

### **2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A estrutura do carbono formado na decomposição foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV. O equipamento utilizado foi um JEOL modelo JSM 6060 e as amostras foram previamente metalizadas com ouro.

### **2.5.2 Oxidação a Temperatura Programada**

Para determinar a temperatura de oxidação do carbono formado durante a reação de decomposição do metano, ensaios de TPO (Oxidação a Temperatura Programada) foram realizados. Em cada teste, aproximadamente 10mg de amostra de carbono era submetida a aquecimento de 100 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e vazão de ar sintético de 100mL min<sup>-1</sup>.

## **Capítulo 3**

### **Resultados e Discussão**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes descritos no Capítulo 2. Os dados que originaram os gráficos e tabelas que serão exibidos a seguir podem ser vistos no Apêndice A.

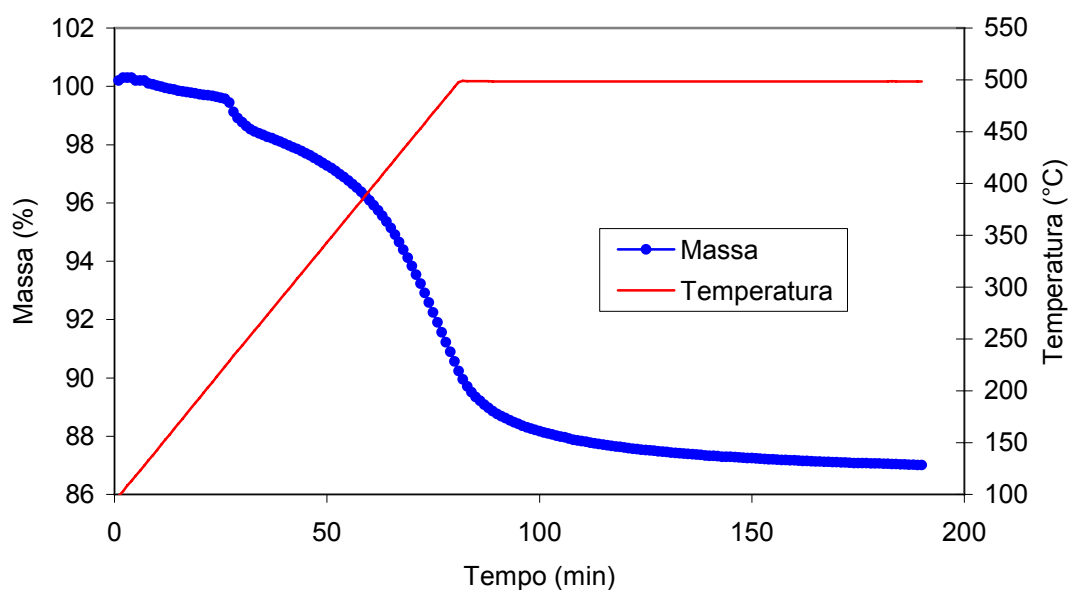
Os resultados discutidos neste capítulo são todos referentes a produção de carbono, que é medida nos experimentos. Os valores de produção de hidrogênio, foram calculados pela estequiometria da reação.

#### **3.1 Ativação do Catalisador**

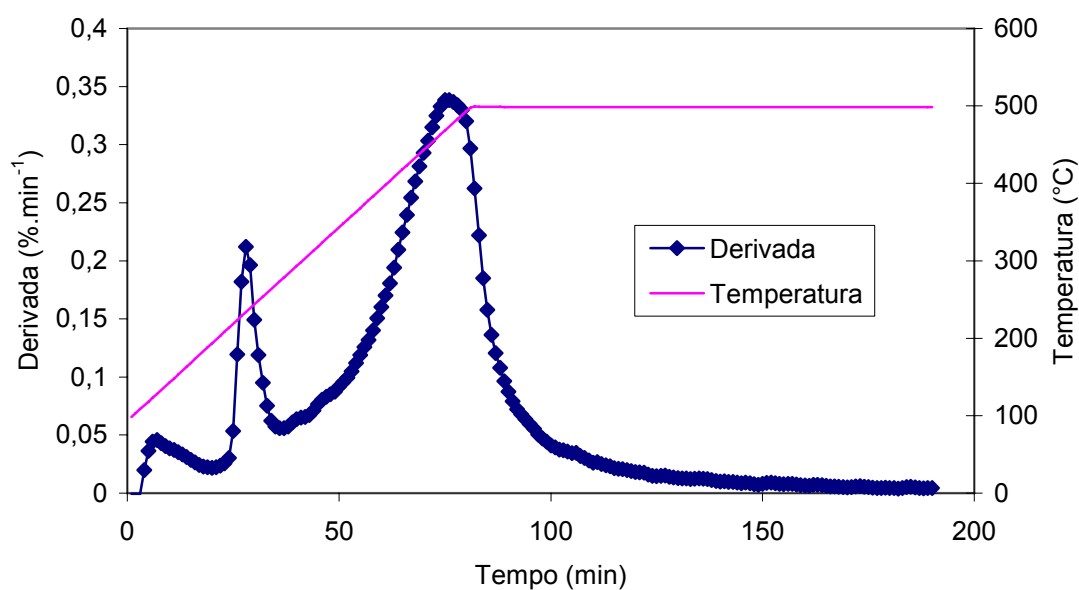
Após a obtenção dos óxidos na etapa de calcinação, foi necessário que estes fossem reduzidos para a forma metálica, que é a fase ativa do catalisador. Esta etapa é chamada ativação ou redução.

A etapa de ativação é importante porque está fortemente relacionada as propriedades do catalisador, influenciando na atividade catalítica e na morfologia dos nanotubos de carbono formados. Como dito no Capítulo 2, a melhor condição de ativação (temperatura, composição do gás redutor, tempo de redução, taxa de aquecimento) foi avaliada por Perez-Lopez et al. (2005).

A Figura 3.1 mostra uma curva de redução obtida nas condições descritas no Capítulo 2.



**Figura 3.1:** Redução do catalisador (condições:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;  $500^{\circ}\text{C}$ ; 2 horas de isoterma) - Perda de massa.



**Figura 3.2:** Redução do catalisador (condições:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;  $500^{\circ}\text{C}$ ; 2 horas de isoterma) – Derivada.

Pode-se verificar, na Figura 3.2, que existem dois picos, correspondentes a redução dos óxidos de cobre e de níquel. O primeiro pico indica a redução do  $\text{Cu}^{+2}$  para  $\text{Cu}^0$  e tem máximo em  $230^{\circ}\text{C}$ , e o segundo pico, correspondente à redução do  $\text{Ni}^{+2}$  para  $\text{Ni}^0$ , tem máximo em  $485^{\circ}\text{C}$ .]

## 3.2 Efeitos de Transferência de Massa

Para que se estude a cinética das reações heterogêneas, os resultados experimentais devem fornecer informações sobre a reação química, sem a interferência significativa de outros fatores como, por exemplo, a resistência à difusão do reagente gasoso até a zona de reação e a resistência à difusão interna à partícula. Esta seção tem como objetivo determinar a influência dos efeitos da transferência de massa na taxa da reação.

### 3.2.1 Difusão Externa à Partícula

Para verificar se a transferência de massa da fase gasosa para a superfície do catalisador pode ser desprezada foi utilizado o critério de Mears (MEARS, 1971), que usa a taxa da reação (formação de carbono) medida,  $r'_C$  ( $kmol_C kg_{cat}^{-1} min^{-1}$ ). Mears propôs que os efeitos da transferência de massa externa podem ser desprezados se

$$\frac{r'_C \rho_b r^n}{k_c C_{CH_4}} < 0,15 \quad (3.1)$$

onde: n: ordem de reação

$r_C$ : raio da partícula de catalisador, m

$\rho_b$ : massa específica do leito catalítico,  $kg\ m^{-3}$

$C_{CH_4}$ : concentração de a na fase gasosa,  $kmol\ m^{-3}$

$k_c$ : coeficiente de transferência de massa,  $m\ s^{-1}$

O coeficiente de transferência de massa,  $k_c$  foi calculado utilizando a correlação de Thoenes-Kramers (THOENES e KRAMERS, 1958), para escoamento através de leito de recheio:

$$\text{Sh}' = 1,0(\text{Re}')^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$$

$$\left[ \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \left( \frac{\phi}{1-\phi} \right) \frac{1}{\gamma} \right] = \left[ \frac{U d_p}{\nu(1-\phi)\gamma} \right]^{1/2} \left( \frac{1}{\nu D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

Onde 
$$\text{Sh}' = \frac{\text{Sh} \phi}{(1-\phi)\gamma}$$

$$\text{Re}' = \frac{\text{Re} \phi}{(1-\phi)\gamma}$$

Sh: número de Sherwood

Re: número de Reynolds

Sc: número de Schmidt

$d_p$ : diâmetro da partícula (m)

$D_{AB}$ : difusividade na fase gasosa ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\phi$ : porosidade do leito

$\gamma$ : fator de forma

U: velocidade superficial do gás através do leito ( $\text{m s}^{-1}$ )

$\nu$ : viscosidade cinemática ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).

A tabela 3.1 apresenta os dados utilizados no cálculo do coeficiente de transferência de massa e do critério de Mears.

**Tabela 3.1:** Valores utilizados nos cálculos.

Variável	Valor	Fonte	Observações
$d_p$	0,2995 mm	Medido	Diâmetro médio entre malhas nº42 e 60.
$\phi$	0,35	Foust (1982)	$D_0/D=0,056$ , esferas lisas uniformes.
$\gamma$	1	Considerado	
$U$	225,6 mm s <sup>-1</sup>	Medido	Vazão=93,7mL min <sup>-1</sup> ; Área = 415,3mm <sup>2</sup>
$v$	82,53 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Foust (1982)	$v = \frac{\mu}{\rho}$
$D_{AB}$	105,2 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Perry (1999)	$D_{AB} = \frac{0,001858T^{3/2}M_{AB}^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$
$r'_C$	2,6x10 <sup>-5</sup> kmol kg <sub>cat</sub> s <sup>-1</sup>	Medido	Reação à 600°C por 2h e $C_{CH_4}=0,854$ mol m <sup>-3</sup>
$\rho_b$	255,55 kg <sub>cat</sub> m <sup>-3</sup>	Medido	$M_{cat}=23$ mg; $V_{cad}=90$ mm <sup>3</sup>
$C_{CH_4}$	8,54x10 <sup>-4</sup> kmol m <sup>-3</sup>	Medido	

O valor de  $k_c$  calculado pela Equação 3.2 foi de 0,0873 m s<sup>-1</sup> e aplicando o critério de Mears:

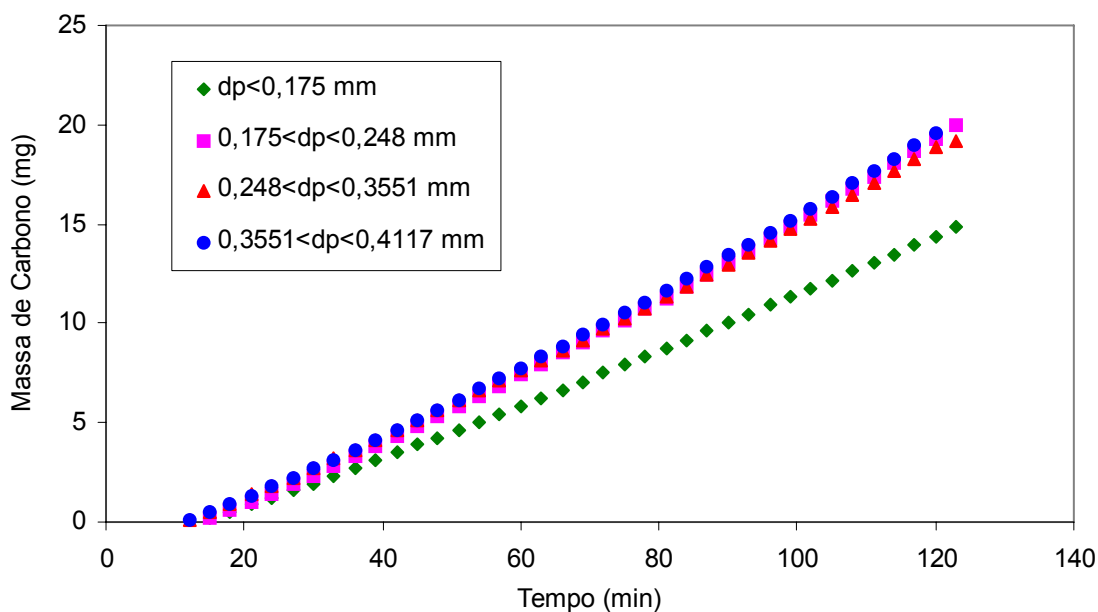
$$\frac{r'_C \rho_b r_p}{k_c C_{CH_4}} = 0,013$$

O critério de Mears foi, portanto, satisfeito, e os efeitos da transferência de massa externa foram desprezados.

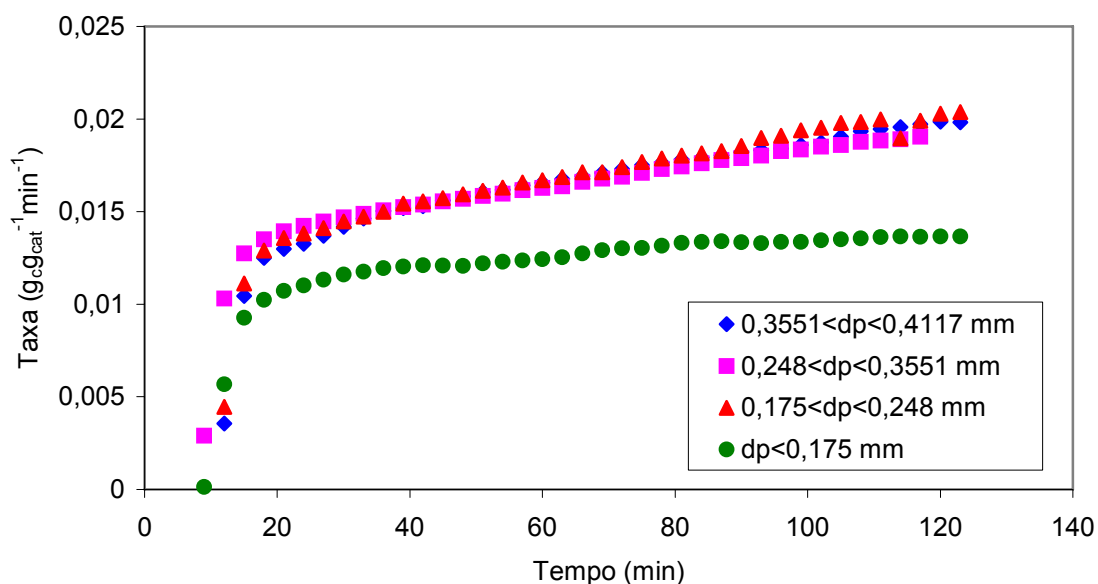
### 3.2.2 Difusão Interna à Partícula

A velocidade da reação é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula, quando a difusão interna (nos poros da partícula de catalisador) controla o processo. Para avaliar essa possível influência, foram construídas as figuras 3.3 e 3.4, onde se pode ver o efeito do diâmetro da partícula na quantidade de carbono formado e na

taxa de formação de carbono. As curvas das taxas de formação de carbono foram obtidas a partir da derivada numérica da massa de carbono formado.



**Figura 3.3:** Influência do diâmetro da partícula na massa de carbono formado (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).



**Figura 3.4:** Influência do diâmetro da partícula na taxa de formação de carbono (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).

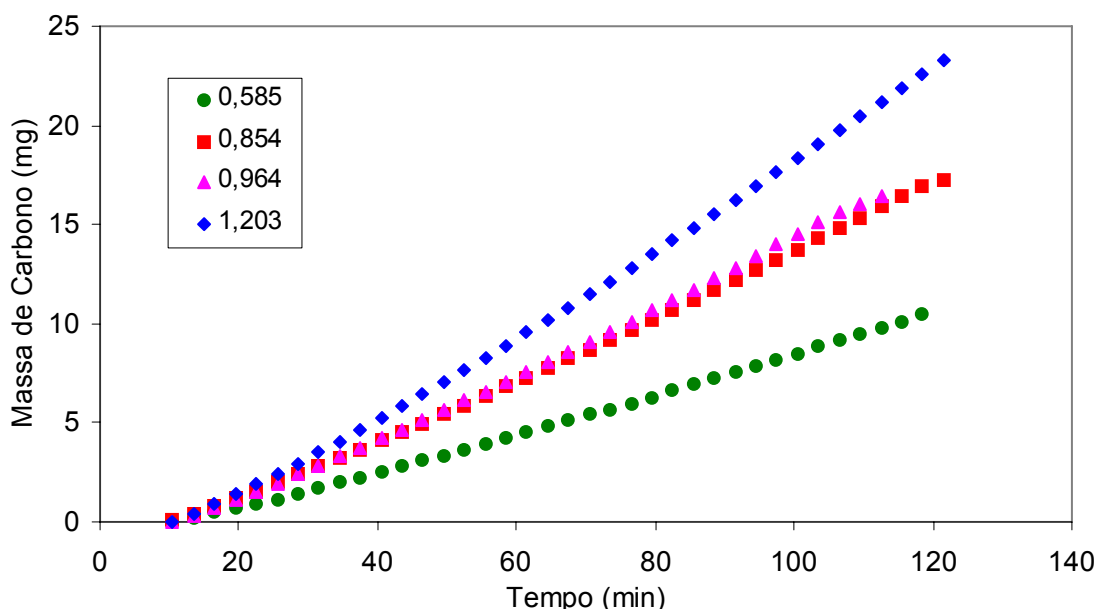
Três das quatro faixas estudadas mostraram comportamento semelhante, indicando que não há influência significativa do diâmetro da partícula e, conseqüentemente da difusão interna à partícula na taxa de formação de carbono.

A amostra de fundo das peneiras, de menor diâmetro, não apresentou boa repetibilidade e sua taxa foi diferente das demais. Isto ocorreu, possivelmente, por que nestes diâmetros tão baixos, houve aglomeração das partículas, formando um bloco compacto, com uma porosidade muito baixa, dificultando a difusão do metano.

Como consequência destes ensaios, ficou estabelecido que nas condições estudadas, os efeitos difusivos não influenciam a velocidade da reação, podendo ser desconsiderados, e os parâmetros cinéticos determinados. Com isso a faixa escolhida para realização dos experimentos foi a intermediária:  $0,248 < dp < 0,3551 \text{ mm}$ .

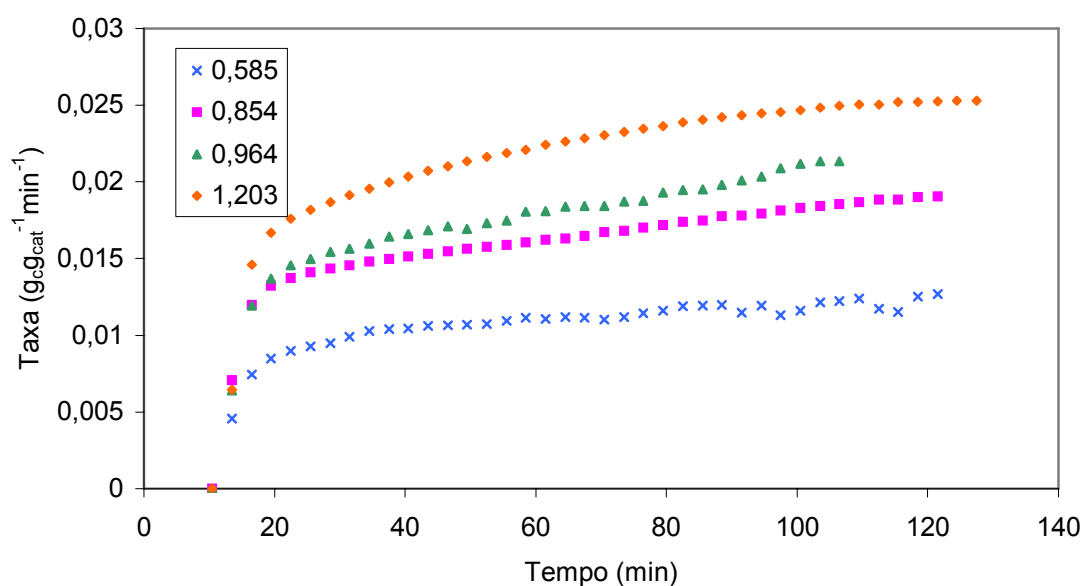
### 3.3 Influência da Concentração de Metano no Gás Reagente

Os resultados obtidos para reação realizada a  $600^\circ\text{C}$  e diferentes concentrações de metano estão ilustrados nas figuras 3.5 e 3.6. Como esperado, o aumento na concentração de metano é acompanhado por um aumento na massa de carbono formado e na velocidade da reação.



**Figura 3.5:** Influência da concentração de metano no gás reagente (em  $\text{mol m}^{-3}$ ) na massa de carbono formado (Reação a  $600^\circ\text{C}$  por 2 horas).



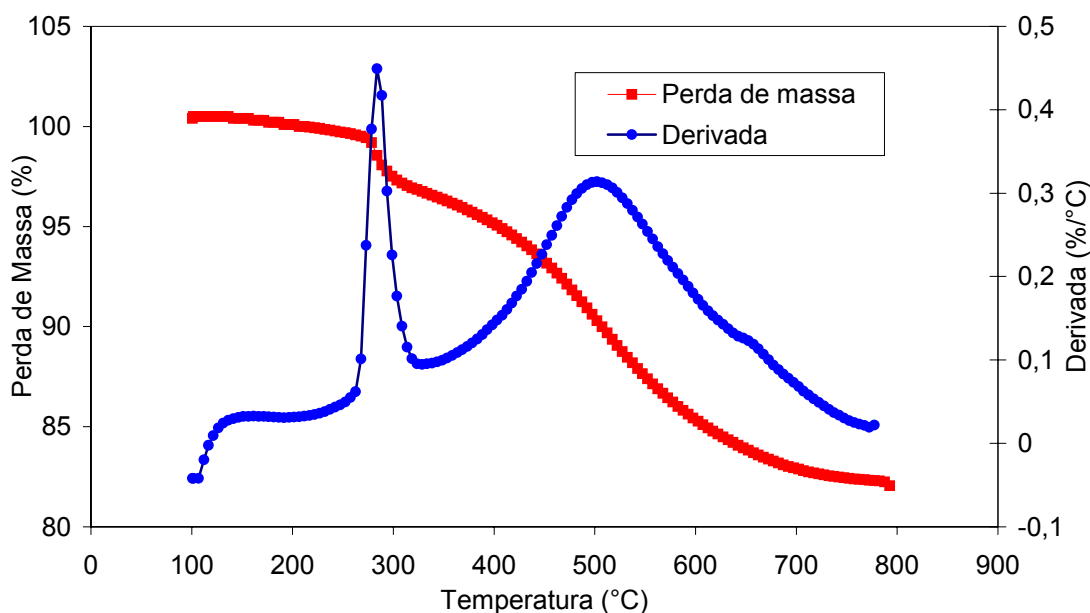


**Figura 3.6:** Influência da concentração de metano no gás reagente (em mol m<sup>-3</sup>) na taxa de formação de carbono (Reação a 600°C por 2 horas).

O comportamento aparentemente linear, coeficiente de correlação de aproximadamente 0,998, da formação de carbono indicaria uma taxa constante, mas a Figura 3.6 mostra que as taxas são crescentes durante as duas horas de reação.

Nos primeiros 10 minutos a taxa cresce rapidamente, é o chamado período de nucleação, quando a taxa acelera até que todas as partículas sejam capazes de formar filamentos (ALSTRUP e TAVARES, 1993; SNOECK et al., 1997-a, b; TOEBES et al., 2002). A partir daí, a taxa de formação de filamentos de carbono deveria ser constante, é a fase de crescimento dos filamentos (SNOECK et al., 1997-a, b; VILLACAMPA et al., 2003). No entanto, nota-se que a taxa continua crescendo, mesmo que lentamente, após este período inicial, indicando que ainda há formação de novos núcleos.

Isso pode ser explicado pelo fato do catalisador continuar ativando, pois, como pode ser visto na TPR apresentada na Figura 3.7, a redução do Ni tem pico em 500°C, mas continua reduzindo até aproximadamente 750°C.

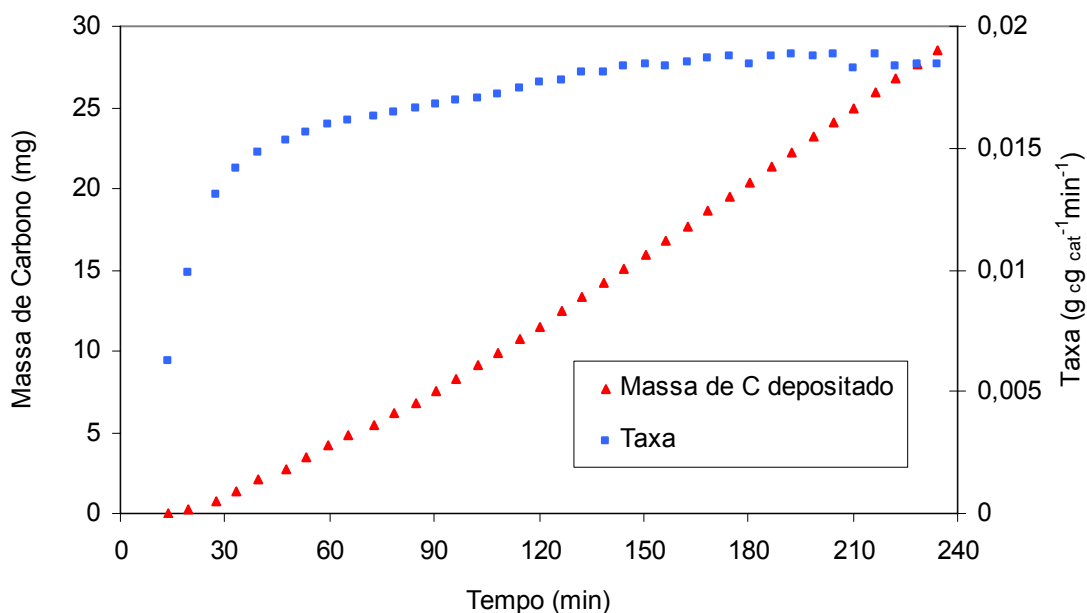


**Figura 3.7:** TPR de amostra do catalisador (Condições:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , vazão  $\text{H}_2/\text{N}_2=20/80$ ).

Como a etapa de ativação é realizada à  $500^{\circ}\text{C}$ , a redução não é completa. Assim, durante a reação, os sítios que se encontram na fase óxida são reduzidos pelo metano (reagente) ou pelo hidrogênio (produto da reação). Com isso, há nucleação dos novos sítios e assim a taxa continua crescendo. Comportamento semelhante foi observado por Snoeck et al. (1997-a, b) e Zhang e Smith (2005).

Para verificar a estabilidade do catalisador, um teste com quatro horas de reação foi realizado. A Figura 3.8 mostra estes resultados e observou-se que com 140 minutos a taxa tornou-se constante, indicando que a partir de então há apenas o crescimento e não mais a formação de novos filamentos.

Taxas de reação constantes (por 400 minutos de reação) foram observadas por Li et al. (1997), utilizando catalisador de Ni suportado em alumina, mas com valores dez vezes maiores ( $0,17 \text{ g}_{\text{c}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). Neste trabalho os ensaios também foram realizados em termobalança.

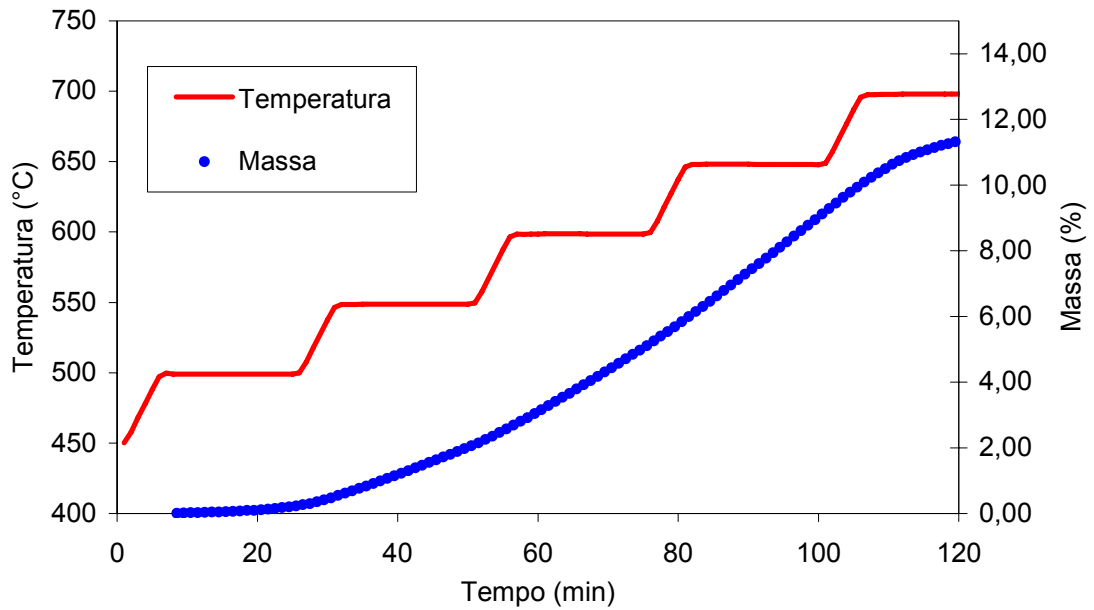


**Figura 3.8:** Massa de carbono formado e taxa de reação (Reação a 600°C, 0,854 mol m<sup>-3</sup> de CH<sub>4</sub> por 4 horas).

### 3.4 Influência da Temperatura da Reação

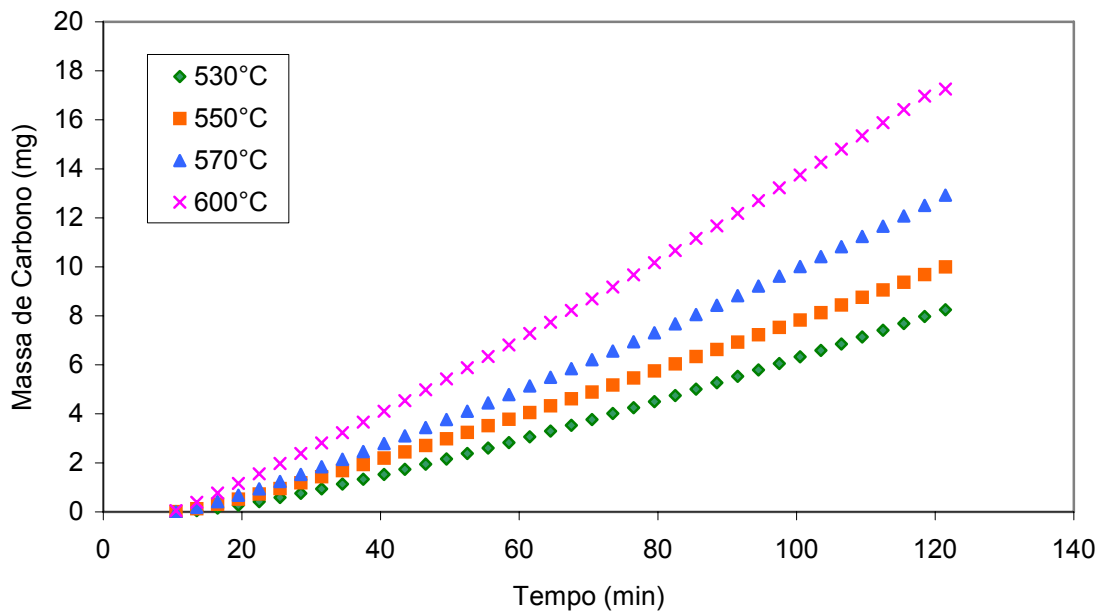
Primeiramente, foi necessário definir a faixa de temperatura adequada aos objetivos deste trabalho. Para isso foi construído o gráfico da Figura 3.9, que mostra a reação realizada de 500 a 700°C.

A inclinação da curva de massa de carbono depositado, ou seja, a taxa de formação de carbono, cresce com a temperatura até atingir 700°C, quando começa a cair. Piao et.al (2002) estudaram a reação de decomposição do metano, em termobalança, sobre catalisador de Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram resultado semelhante, com a perda da atividade começando em 600°C. No presente trabalho, os testes realizados com temperaturas acima de 600°C, a reação ocorreu muito rapidamente, transbordando o cadinho e dificultando a obtenção da taxa. Por isso, a faixa de temperatura escolhida foi de 500 a 600°C.

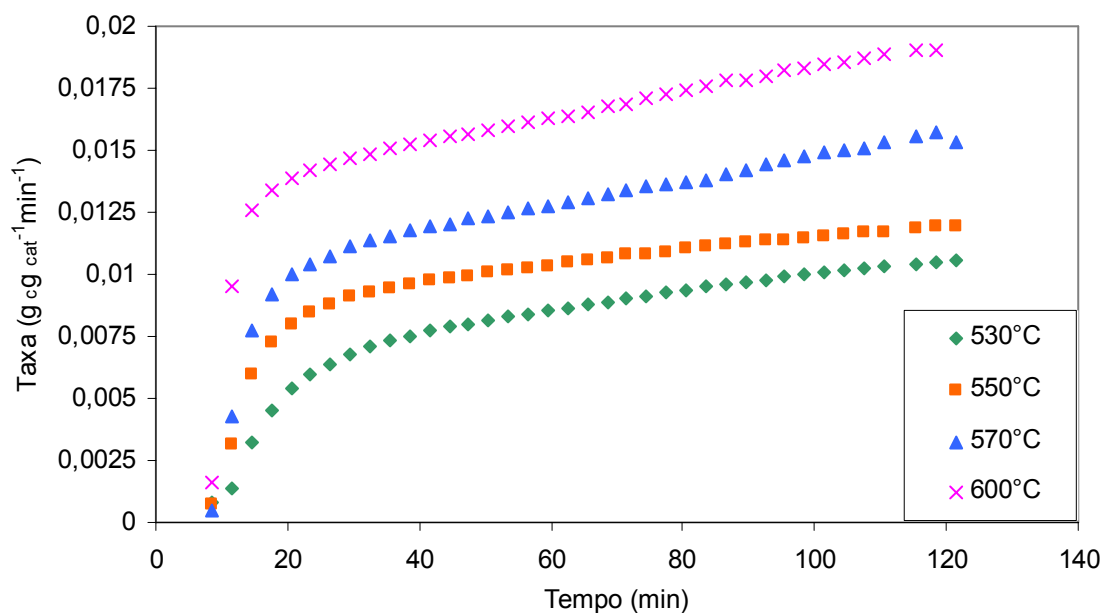


**Figura 3.9:** Influência da temperatura na massa de carbono formado ( $C_{CH_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Os resultados da decomposição do metano em quatro diferentes temperaturas são mostrados nas figuras 3.10 e 3.11.



**Figura 3.10:** Influência da temperatura na massa de carbono formado ( $C_{CH_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).



**Figura 3.11:** Influência da temperatura na taxa de formação de carbono ( $C_{\text{CH}_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Como esperado, o aumento da temperatura da reação foi acompanhado por um aumento na massa de carbono formado e na taxa de reação, que também foi crescente durante as duas horas de reação.

### 3.5 Determinação dos Parâmetros Cinéticos da Reação

No cadinho de uma termobalança, a temperatura e a concentração do reagente são aproximadamente constantes ao longo do leito de catalisador e a conversão do reagente é muito baixa. Assim sendo, pode-se aplicar o tratamento dado a um reator diferencial, tal como descrito na literatura (FOGLER, 1999):

$$r'_c = k' C_{\text{CH}_4}^n \quad (3.3)$$

onde:

$r'_c$ : taxa de formação de carbono

$k'$ : constante de velocidade de reação

$C_{\text{CH}_4}$ : concentração de metano no gás reagente

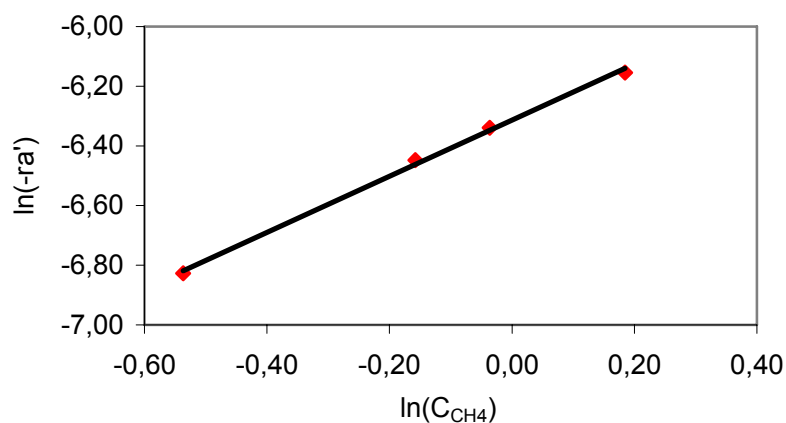
$n$ : ordem da reação

A diferença entre a taxa constante (a partir de 140 min) e a obtida ao final de duas horas de reação foi pequena, assim a última foi utilizada nos cálculos. As taxas obtidas para cada concentração estão listadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Influência da concentração na taxa da reação (T=600°C).

$C_{\text{CH}_4}$ (mol m <sup>-3</sup> )	$r'_c$ (mol <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
0,585	0,00108
0,854	0,00158
0,964	0,00177
1,203	0,00213

Plotando-se  $\ln(r'_c)$  versus  $\ln(C_{\text{CH}_4})$ , Figura 3.12, obtêm-se  $k'$  para 600°C e a ordem da reação,  $n$ .



**Figura 3.12:** Determinação da ordem da reação.

A reta obtida apresentou coeficiente de correlação de 0,998 com a seguinte equação:

$$y = 0,9396x - 6,3139 \quad (3.4)$$

Os parâmetros cinéticos encontrados foram:

$$k'_{600^\circ\text{C}} = 0,00181 \text{ m}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$n = 0,94$$

Sendo a ordem da reação,  $n$ , aproximadamente 1, a equação 3.3 fica:

$$r'_c = k' C_{\text{CH}_4} \quad (3.5)$$

Onde:

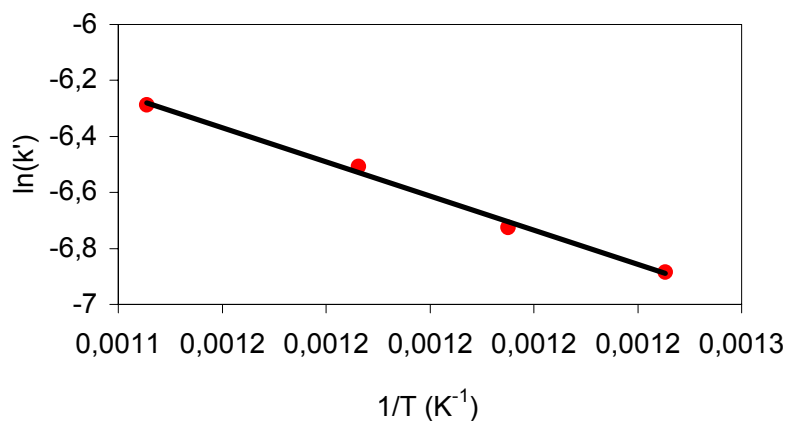
$$k' = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

O  $k'$  para cada temperatura é calculado pela equação 3.5, os resultados obtidos estão na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Influência da temperatura na taxa da reação ( $C_{\text{CH}_4} = 0,854 \text{ mol m}^{-3}$ ).

T (°C)	$r'_c$ ( $\text{mol}_{\text{C}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$k'$ ( $\text{m}^3\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
600	0,00159	0,00186
570	0,00128	0,00149
550	0,00103	0,00120
530	0,00088	0,00102

Da reta  $\ln(k')$  versus  $1/T$ , Figura 3.13, obtém-se o fator de freqüência,  $k_0$ , e a energia de ativação,  $E_a$ .



**Figura 3.13:** Determinação da energia de ativação.

A partir da reta abaixo, com correlação de 0,995, o fator pré-exponencial e a energia de ativação foram encontrados.

$$y = -6092,8x + 0,6986 \quad (3.7)$$

Os parâmetros obtidos foram:

$$k_0 = 2,0 \text{ m}^3 \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$$

$$E_a = 50655 \text{ J mol}^{-1}$$

A Tabela 3.6 apresenta alguns valores de energia de ativação encontrados na literatura para diferentes catalisadores. Observa-se que a energia de ativação calculada neste trabalho ( $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é aproximadamente a metade do valor encontrado por Zavaruhin e Kuvshinov (2006). Como se tratam de catalisadores diferentes, a ordem de grandeza ser comparável já é um bom indicador.

**Tabela 3.4:** Valores de energia de ativação encontrados na literatura.

Trabalho	Catalisador	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Bai et al. (2005)	Carbono ativado	117 – 185
Kim et al. (2004)	Carbono ativado	200
Zavarukhin e Kuvshinov (2006)	Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$	104,2

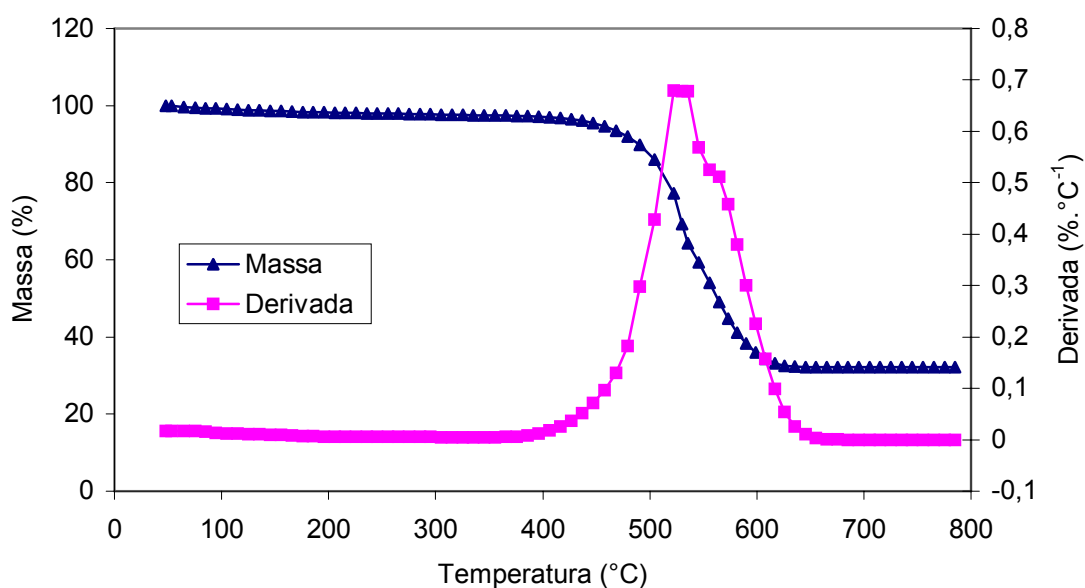
## 3.6 Regeneração do Catalisador

### 3.6.1 Ciclos Reação-Oxidação

O catalisador foi submetido a consecutivos ciclos de reação-oxidação, sendo a reação de decomposição realizada em condição severa (concentração de metano:  $1,203 \text{ mol m}^{-3}$ ). A regeneração com ar, por oxidação do carbono formado, foi realizada em diferentes temperaturas e tempos de oxidação.

Um teste de TPO (Oxidação a Temperatura Programada) foi realizado para verificar a temperatura de oxidação do carbono. A Figura 3.14 mostra o resultado deste teste.



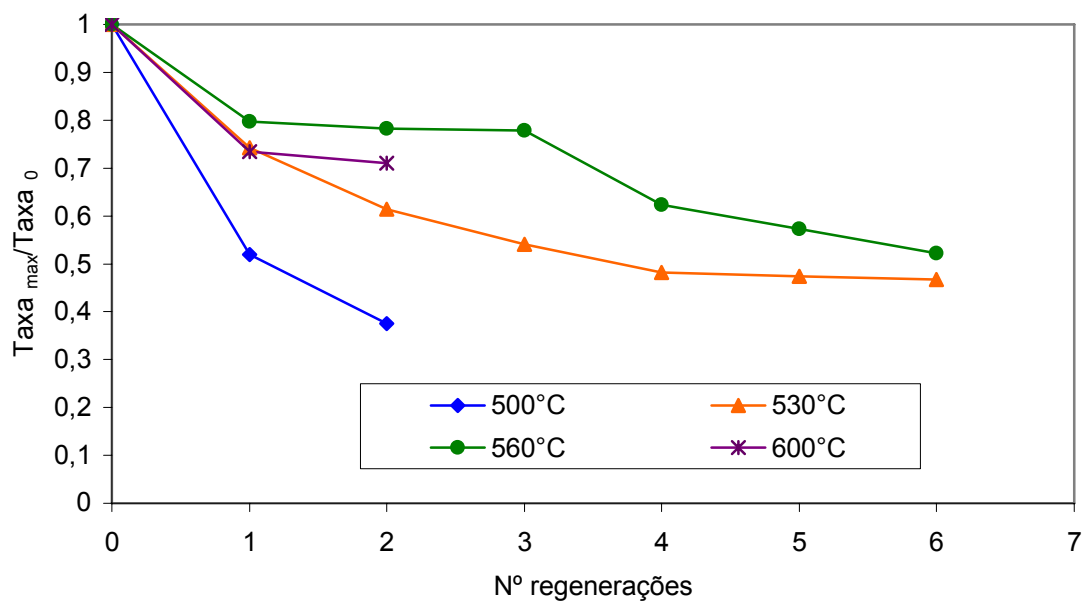


**Figura 3.14:** TPO de amostra de carbono formado com reação a 600°C e 0,854 mol m<sup>-3</sup> de CH<sub>4</sub> na alimentação (Condições: 100mL min<sup>-1</sup> de ar sintético; 10°C min<sup>-1</sup>).

Como a máxima perda de massa ocorreu a aproximadamente 530°C (curva da derivada na Figura 3.14), o primeiro teste foi realizado com as reações de oxidação ocorrendo nesta temperatura durante 30 minutos. Após, testes com temperatura de oxidação de 500, 560 e 600°C foram realizados.

As relações entre a taxa de reação máxima, obtidas após cada oxidação de 30 minutos e as taxas de reação iniciais (catalisador virgem), para diferentes temperaturas de oxidação, são apresentadas na Figura 3.15.

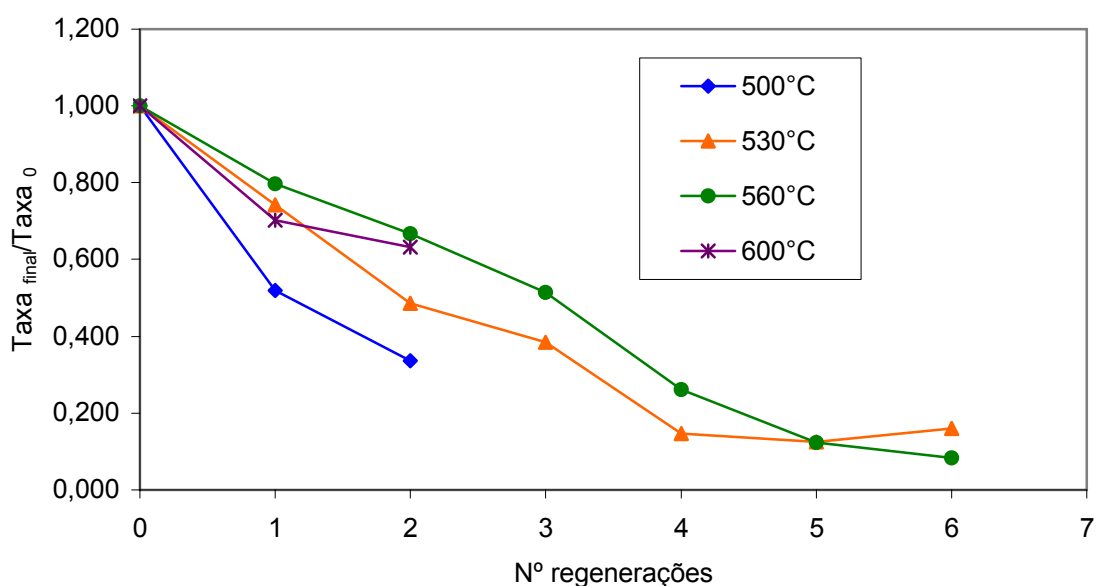
A temperatura ótima encontrada, quando se trabalha com 30 min de oxidação, foi de 560°C, onde a taxa de reação máxima é aproximadamente 80% da taxa inicial, nas primeiras três regenerações. A partir da terceira regeneração, a taxa da reação sofre uma queda brusca e seu valor máximo é 60% do valor inicial.



**Figura 3.15:** Influência da temperatura de oxidação na taxa máxima ao longo das regenerações (30min de oxidação).

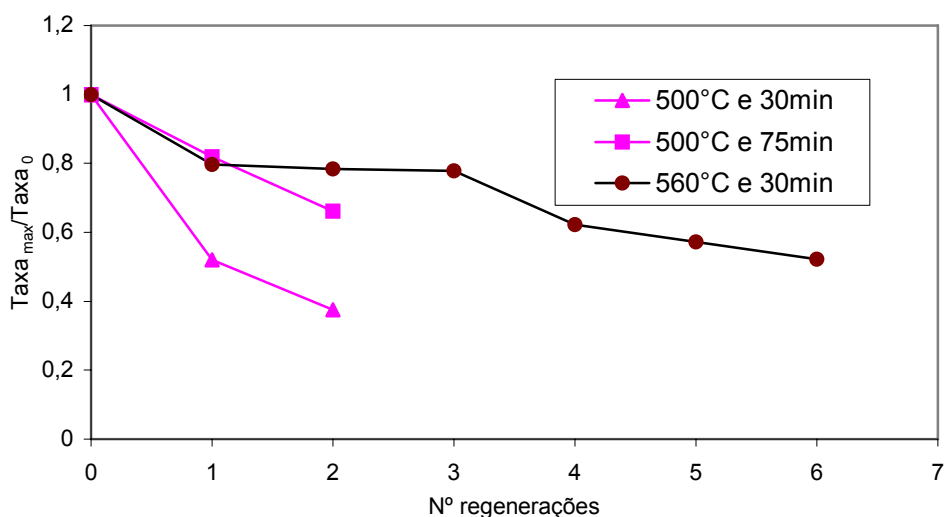
Para possibilitar a comparação entre a taxa de reação final (obtida ao final das duas horas de reação) em cada ciclo e a taxa de reação inicial (catalisador fresco), foi construída a Figura 3.16. Nela se observa que a oxidação a 560°C também apresentou os melhores resultados, mas a taxa final cai muito ao longo das regenerações, chegando a apenas 8% com 6 oxidações.

Provavelmente, nas temperaturas menores que 560°C, o carbono não foi totalmente eliminado, ficando uma parcela acumulada após cada oxidação, causando uma maior desativação do catalisador. Seria necessário, então, um maior tempo de oxidação quando se trabalha com temperaturas de oxidação baixas.



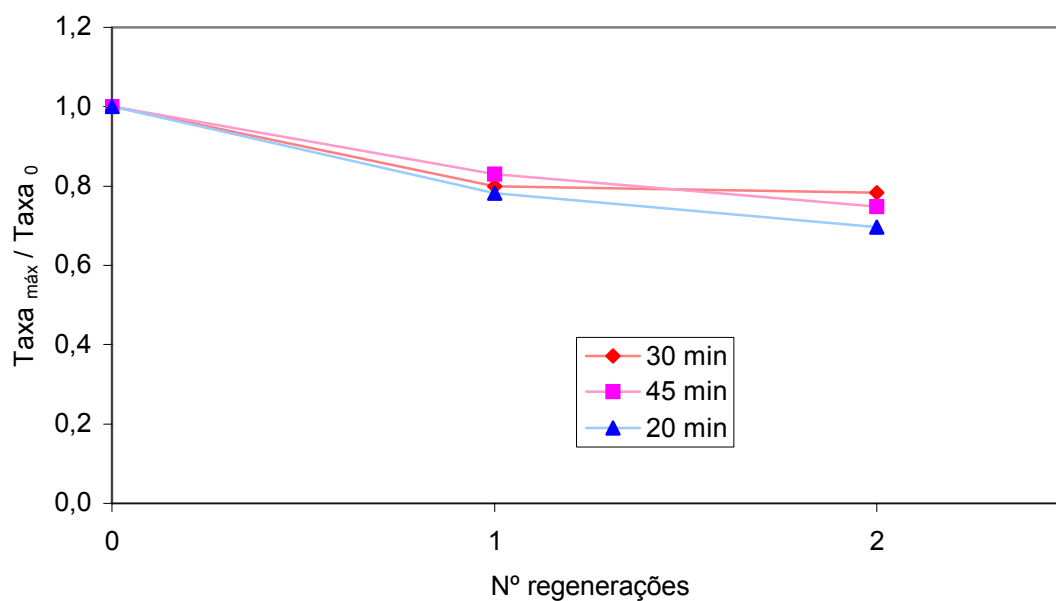
**Figura 3.16:** Influência da temperatura de oxidação na taxa final ao longo das regenerações (30min de oxidação).

Para verificar a influência do tempo de oxidação, um teste com 500°C e 75 min de oxidação foi realizado. Como mostra a Figura 3.17, houve uma melhora significativa, em relação ao teste com 500°C e 30 min, mas ainda assim não atingiu os resultados alcançados com a temperatura ótima (560°C).

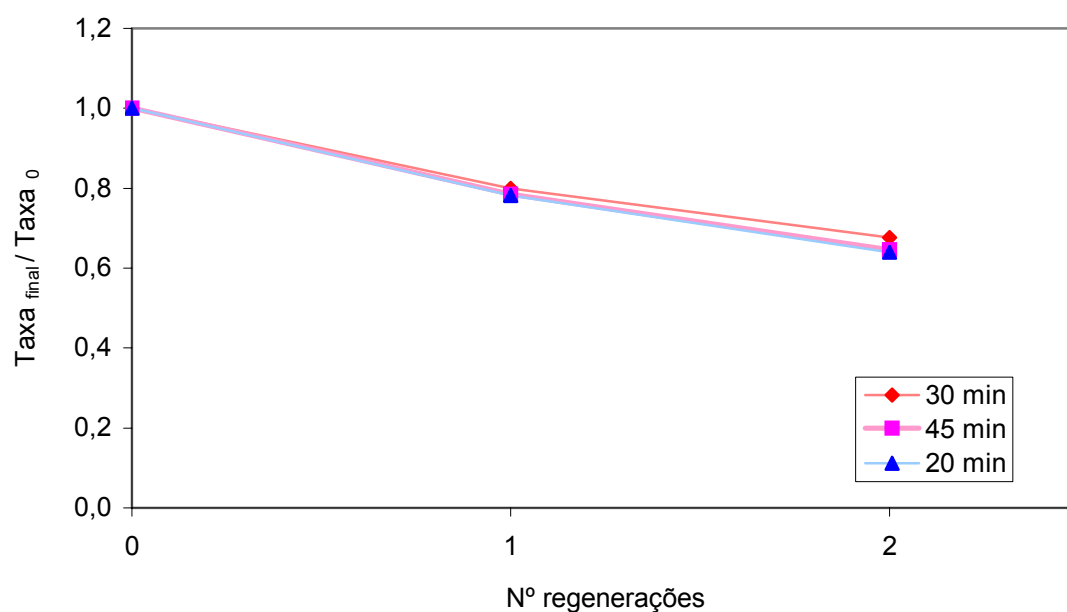


**Figura 3.17:** Comparação entre oxidação à 500°C por 30 e 75 min e a condição ótima (560°C e 30 min).

Diferentes tempos de oxidação, usando a temperatura de 560°C, foram usados. Três ciclos com 20, 30 e 45 min são mostrados nas figuras 3.18 e 3.19.



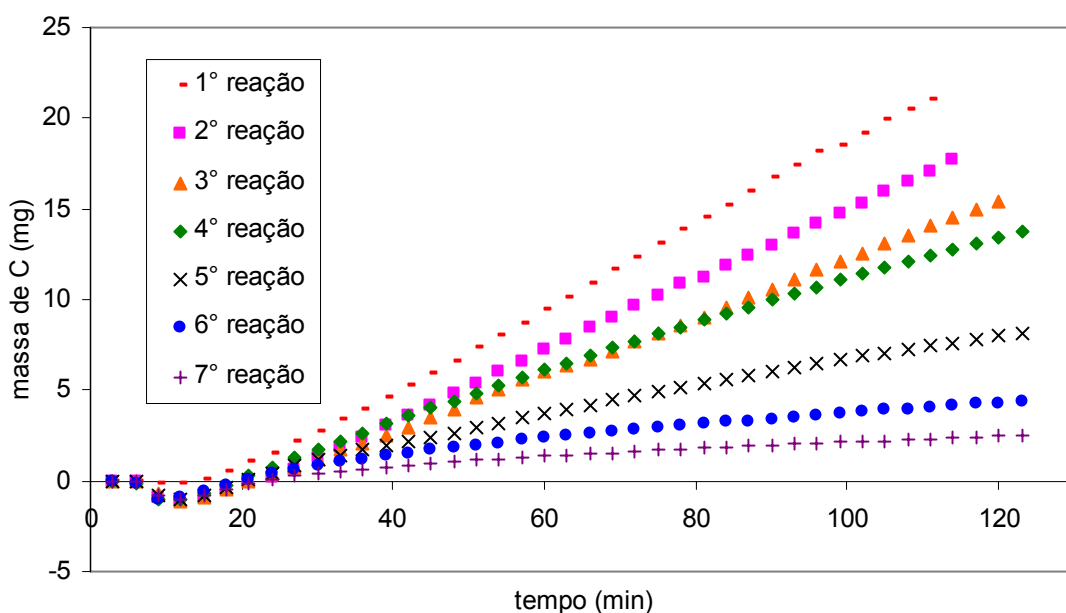
**Figura 3.18:** Influência do tempo de oxidação na taxa máxima ao longo das regenerações (T=560°C).



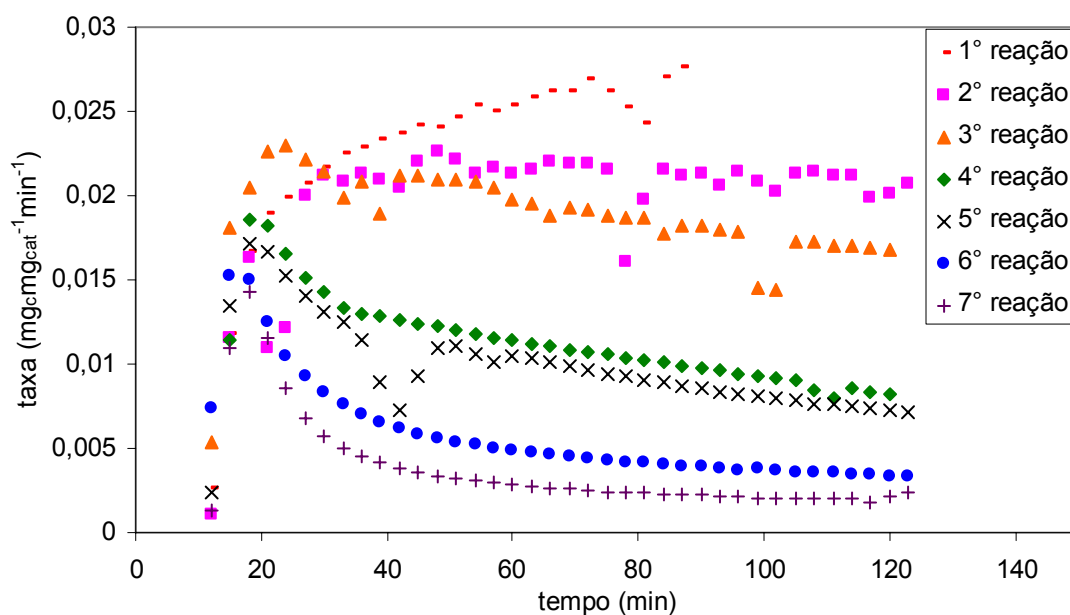
**Figura 3.19:** Influência do tempo de oxidação na taxa final ao longo das regenerações (T=560°C).

Nota-se que os tempos de oxidação utilizados não influenciaram significativamente a taxa da reação, na temperatura de 560°C, indicando que todo o carbono já havia sido oxidado aos 30 min.

As figuras 3.20 e 3.21 mostram os resultados da reação de decomposição ao longo dos ciclos reação-oxidação na condição ótima de regeneração, temperatura e tempo de oxidação de 560°C e 30 min, respectivamente.



**Figura 3.20:** Influência do número de regenerações na massa de carbono formado nos ciclos reação-oxidação (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 1,2 \text{ mol m}^{-3}$ ).

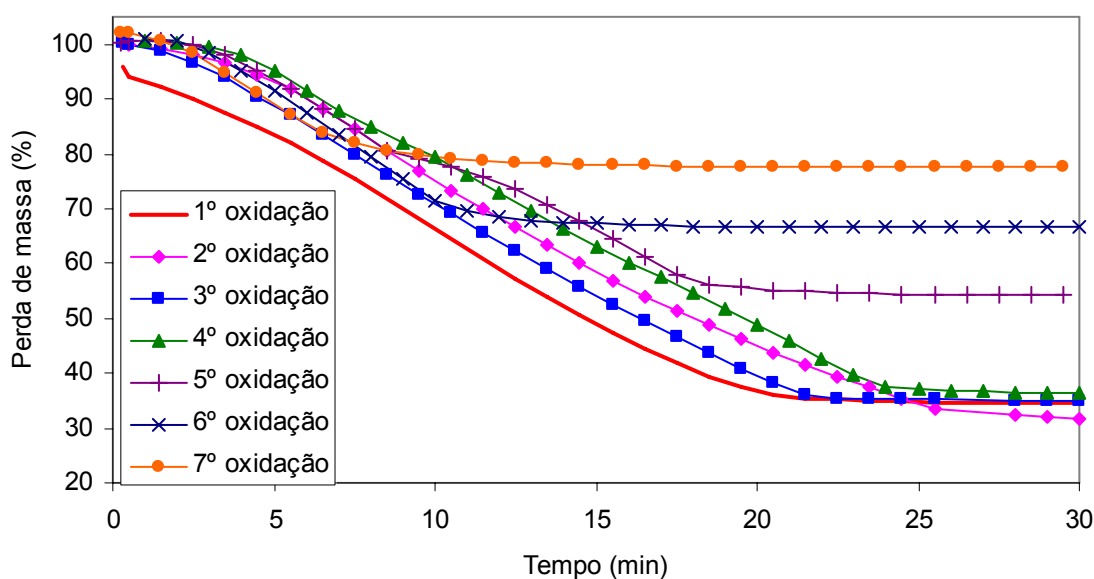


**Figura 3.21:** Influência do número de regenerações na taxa de formação de carbono nos ciclos reação-oxidação (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 1,2 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Observa-se que com até três regenerações a perda de atividade é pequena e que a partir da primeira regeneração, a taxa após o período inicial de nucleação não é crescente. Com a primeira regeneração a taxa é aproximadamente constante e, a partir de então, existe um máximo, evidenciando a perda de estabilidade do catalisador. Com o aumento do número de regenerações esse comportamento é

acentuado. Essa diminuição na taxa da reação pode ser devida a uma oxidação parcial do Ni metálico (fase ativa) durante o estágio de regeneração com ar.

O resultado das etapas de regeneração (oxidação) estão apresentadas na Figura 3.22. Como ao longo das regenerações as quantidades de carbono formado após cada reação diminuíram (Figura 3.20), a perda de massa na etapa de oxidação também diminuiu, principalmente a partir da quinta oxidação.

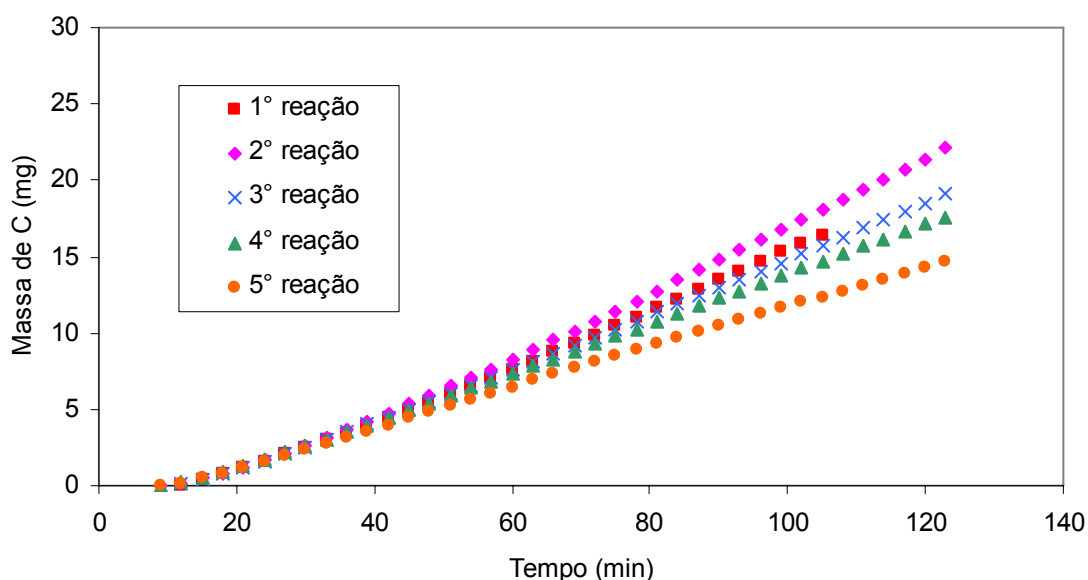


**Figura 3.22:** Oxidação do carbono formado ( $100\text{mL min}^{-1}$  de ar sintético à  $560^{\circ}\text{C}$  por 30 min).

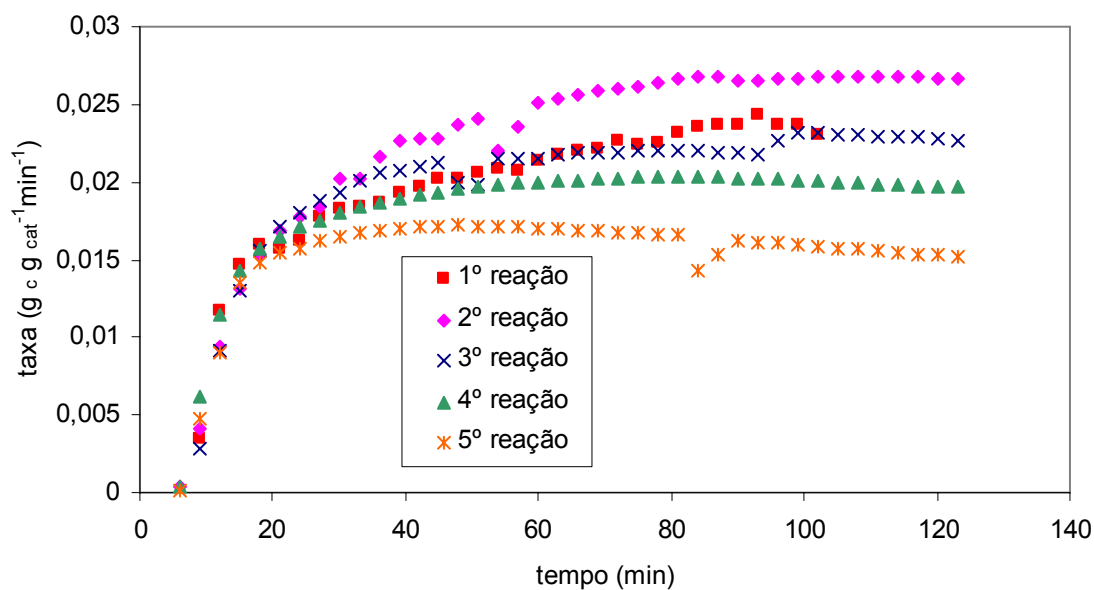
Na regeneração com  $\text{O}_2$ (ar), o Ni metálico pode ser parcial ou totalmente convertido à forma óxida, o que requereria uma nova etapa de redução após cada oxidação. Os resultados apresentados nas figuras 3.20 e 3.21 mostram que após a regeneração, o catalisador é ativado com o metano nos primeiros minutos da reação. A perda de massa inicial, Figura 3.20, é devida a ativação do catalisador. Com base nestes resultados, resolveu-se incluir uma etapa de ativação, após cada regeneração.

### 3.6.2 Ciclos Reação-Oxidação- Redução

As figuras 3.23 e 3.24 mostram os resultados dos testes realizados com a inclusão da etapa de redução na regeneração, utilizando uma mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, após cada oxidação, nas condições ótimas determinadas anteriormente (560°C e 30 min).



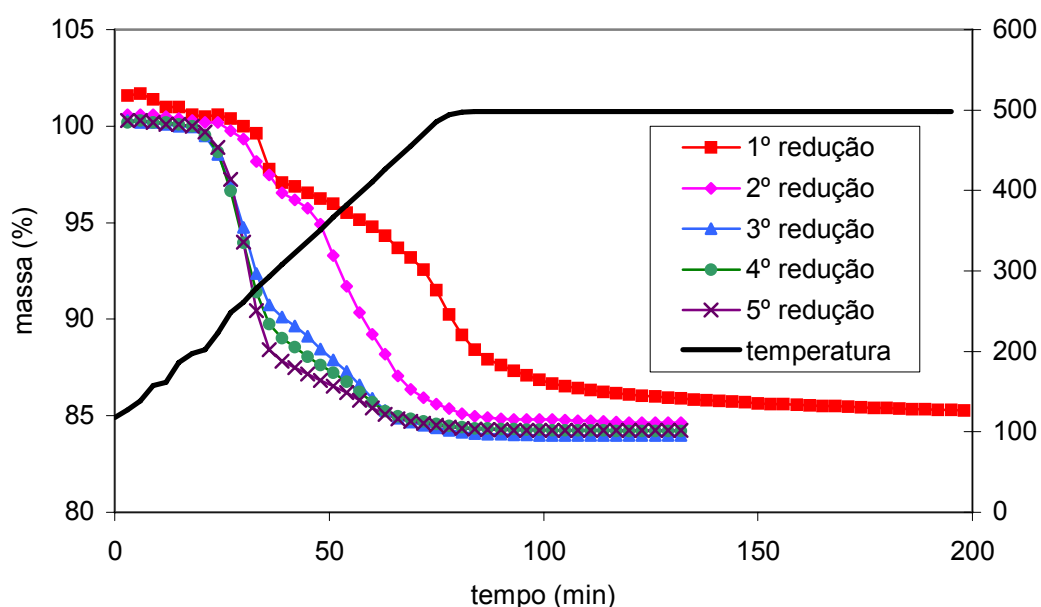
**Figura 3.23:** Influência do número de regenerações na massa de carbono formado nos ciclos reação-oxidação- redução (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 1,2 \text{ mol m}^{-3}$ ).



**Figura 3.24:** Influência do número de regenerações na taxa de formação de carbono nos ciclos reação-oxidação-redução (Reação à 600°C por 2 horas e  $C_{CH_4} = 1,2 \text{ mol m}^{-3}$ ).

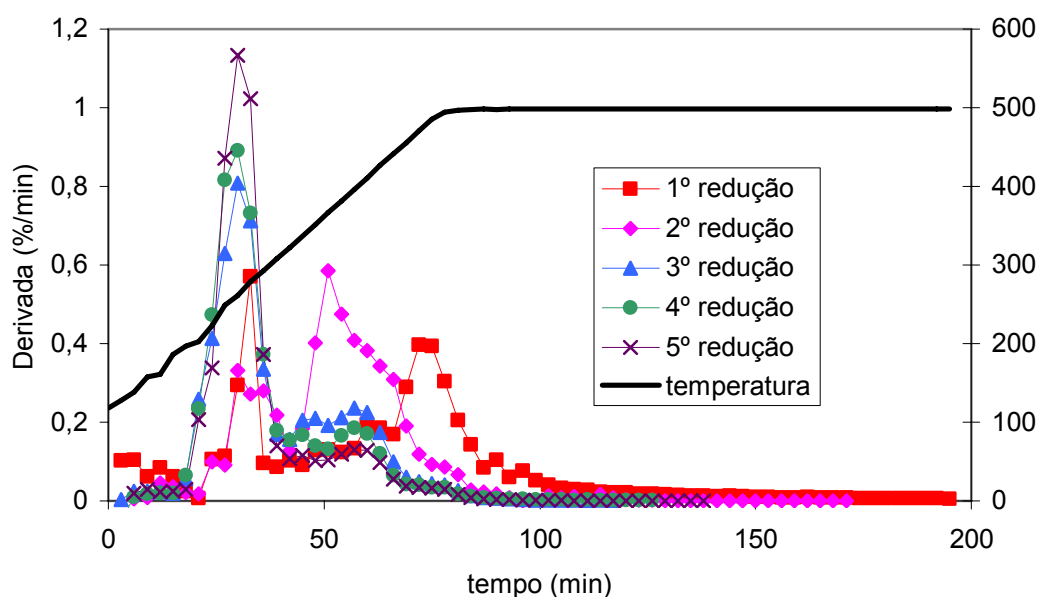
Este teste mostrou que com a inclusão da etapa de redução, após a oxidação, os resultados obtidos são melhores. Após a primeira regeneração, o catalisador foi mais ativo que o catalisador fresco. Como dito anteriormente, o catalisador não é totalmente ativado na etapa de redução, o que é evidenciado pela taxa crescente obtida durante as duas horas de reação. Com uma nova etapa de redução, ocorre a ativação dos sítios não reduzidos inicialmente, além da redução dos óxidos formados na oxidação, por isso o acréscimo na atividade.

Outra explicação seria uma possível re-dispersão das partículas de Ni durante as etapas de reação e oxidação (GUIL-LÓPEZ et. al, 2006), evidenciada por um decréscimo na temperatura de redução do Ni, como mostram as figuras 3.25 e 3.26.



**Figura 3.25:** Etapas de redução nos ciclos de regeneração do catalisador - Perda de massa ( $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;  $500^{\circ}\text{C}$ ; razão volumétrica  $\text{H}_2/\text{N}_2=20/80$ ).





**Figura 3.26:** Etapas de redução nos ciclos de regeneração do catalisador – Derivada ( $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ;  $500^{\circ}\text{C}$ ; razão volumétrica  $\text{H}_2/\text{N}_2=20/80$ ).

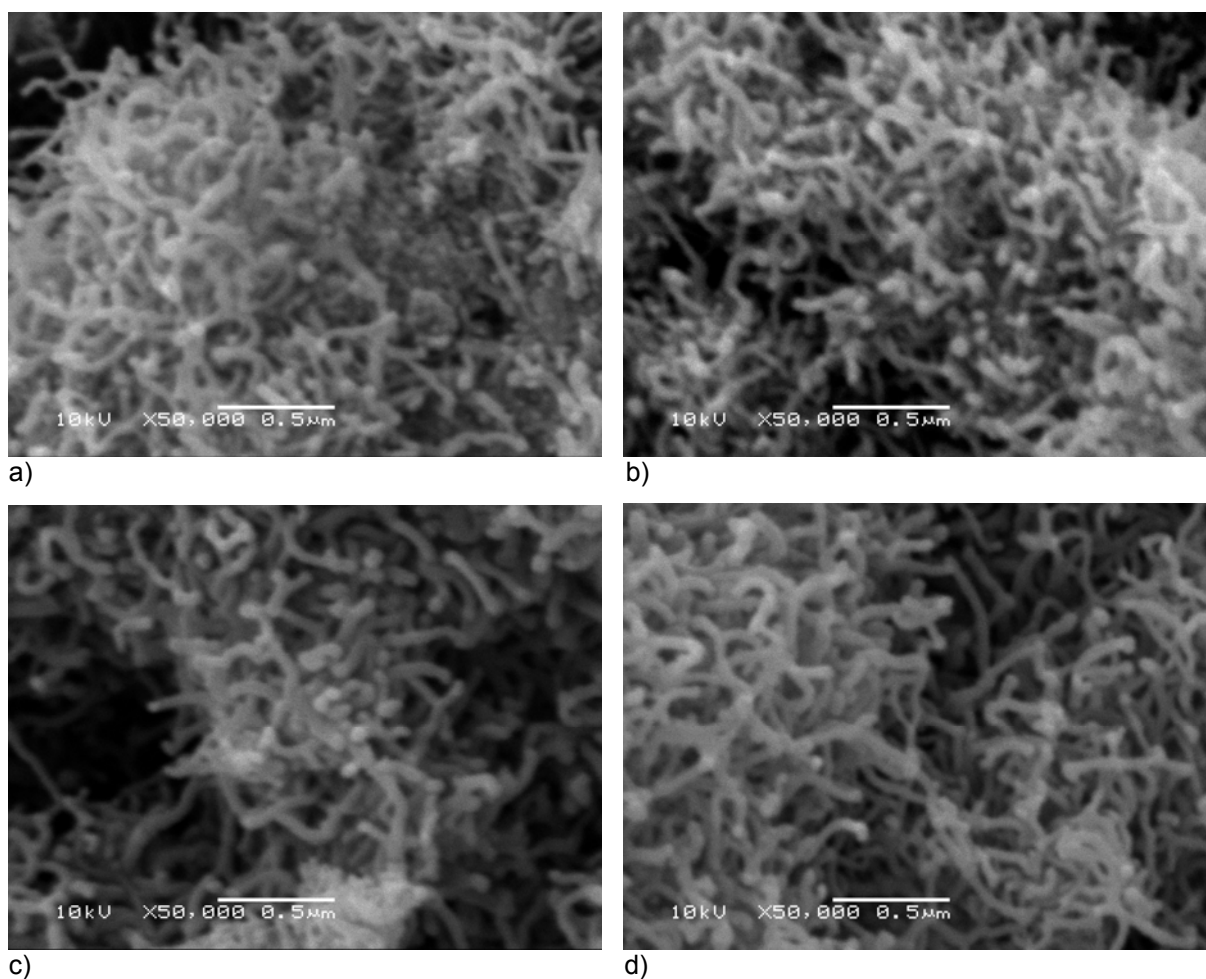
Esse acréscimo na atividade após a primeira regeneração, não se repete nas próximas regenerações. Isso provavelmente se deve ao fato de que o catalisador foi ativado nas mesmas condições após cada oxidação e, como após a primeira regeneração o catalisador encontra-se totalmente ativado, nos ciclos subseqüentes as etapas de redução deveriam ser mais brandas, visando apenas reduzir os sítios que foram oxidados durante a oxidação, ou seja, com uma temperatura mais baixa ou com menor tempo de exposição ao gás redutor. Como a condição de redução foi mantida, pode ter ocorrido a sinterização dos cristais de níquel metálico.

Para obter melhores resultados, seria necessário portanto avaliar a melhor condição para cada ativação, e com isso manter a atividade do catalisador.

## 3.7 Caracterização do carbono formado

### 3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3.27 mostra as micrografias com aumento de 50.000 vezes das amostras do catalisador após a reação com diferentes concentrações de metano.

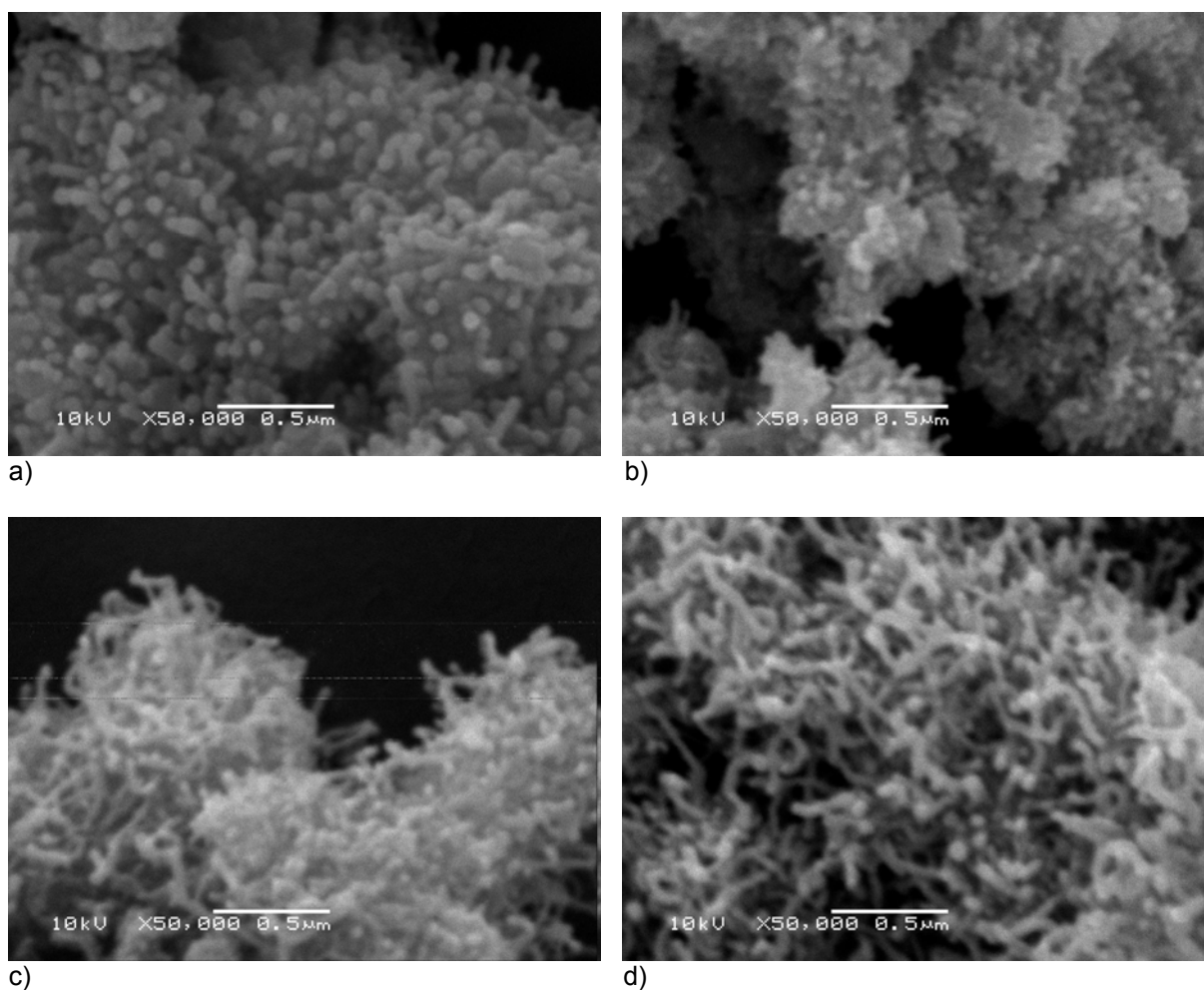


**Figura 3.27:** Imagens de MEV do carbono formado na reação de decomposição à 600°C por 2 h com concentração de metano de: a)  $0,585 \text{ mol m}^{-3}$ , b)  $0,854 \text{ mol m}^{-3}$ , c)  $0,964 \text{ mol m}^{-3}$  e d)  $1,203 \text{ mol m}^{-3}$ .

Pode-se notar que houve a formação de filamentos de carbono nos quatro casos, e que a concentração de metano não influenciou na morfologia dos nanotubos. Com as imagens, determinou-se a faixa de diâmetro dos tubos: de 30 a 60 nm.

As micrografias das amostras de carbono formado em diferentes temperaturas de reação são apresentadas na Figura 3.28.

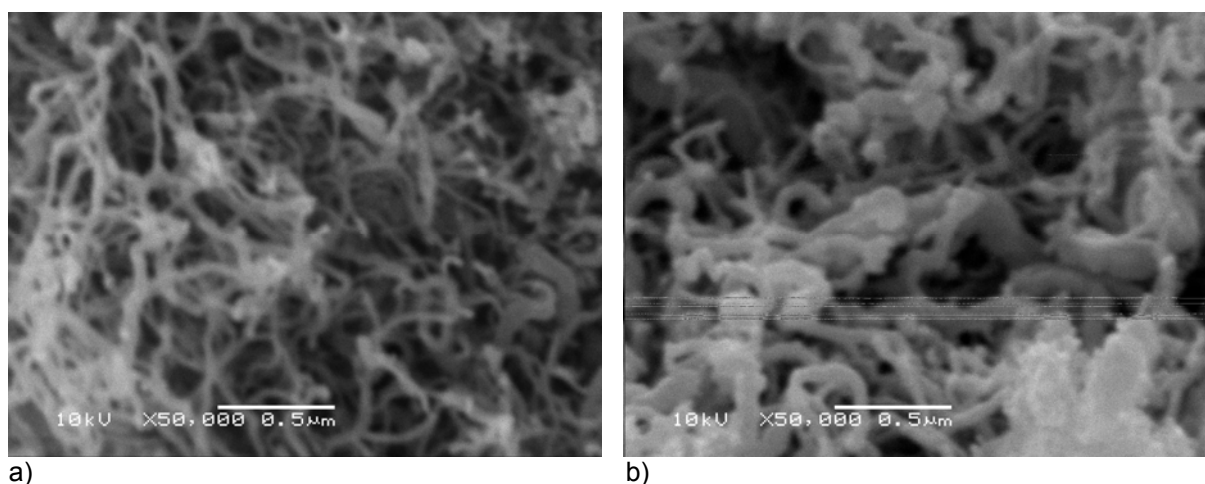
Diferente do que ocorreu com a concentração de metano, a temperatura da reação influenciou na formação dos filamentos, que foi favorecida com o aumento desta variável. Como em baixas temperaturas a taxa da reação é pequena, o tempo de 2 horas de reação não foi suficiente para o crescimento dos filamentos.



**Figura 3.28:** Imagens de MEV do carbono formado na reação de decomposição com concentração de metano de  $0,854 \text{ mol m}^{-3}$  por 2 h e temperatura de: a)  $530^\circ\text{C}$ , b)  $550^\circ\text{C}$ , c)  $570^\circ\text{C}$  e d)  $600^\circ\text{C}$ .

As figuras 3.29 a e b mostram como os ciclos de regeneração do catalisador influenciaram na estrutura do carbono formado. Nota-se uma grande variação nos diâmetros dos nanotubos nos dois casos. Quando foi inserida uma etapa de redução na regeneração do catalisador, verifica-se a formação de menos filamentos, e com diâmetros muito maiores.

O diâmetro dos nanotubos está diretamente ligado ao tamanho das partículas metálicas, conclui-se então que durante a regeneração há um aumento das mesmas, indicando que houve sinterização do catalisador ao longo dos ciclos de regeneração.



**Figura 3.29:** Imagens de MEV do carbono formado após: a) 3 ciclos decomposição-oxidação (oxidação à 560° por 45 min) e b) 4 ciclos decomposição-oxidação-redução (regeneração a 560° por 30 min).

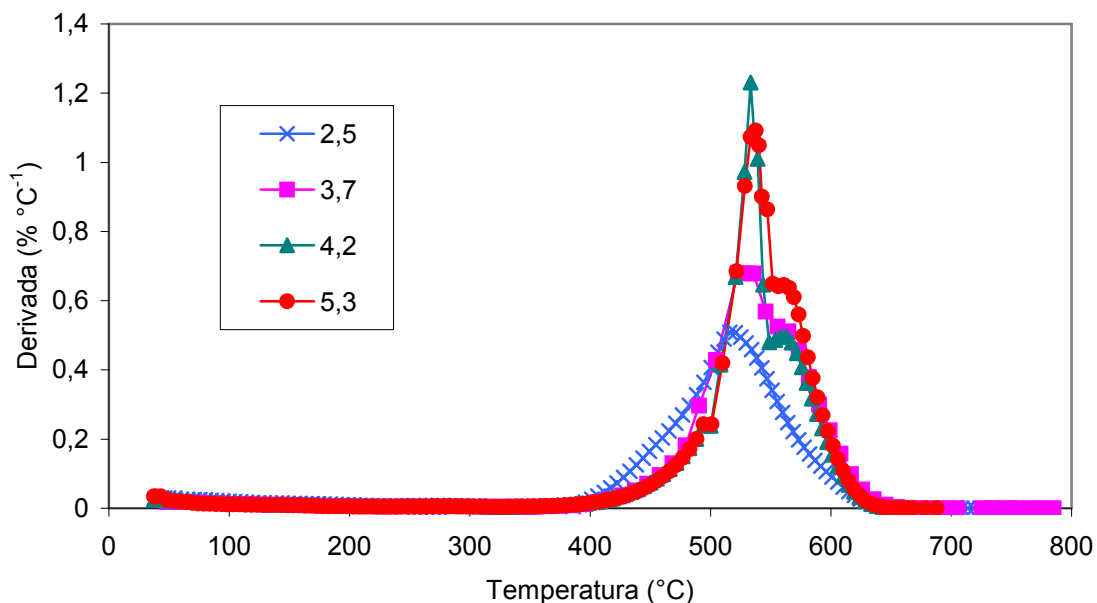
### 3.7.2 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

Ensaio de TPO foram realizados com amostras de carbono obtidas em condições idênticas as das amostras que foram analisadas por MEV.

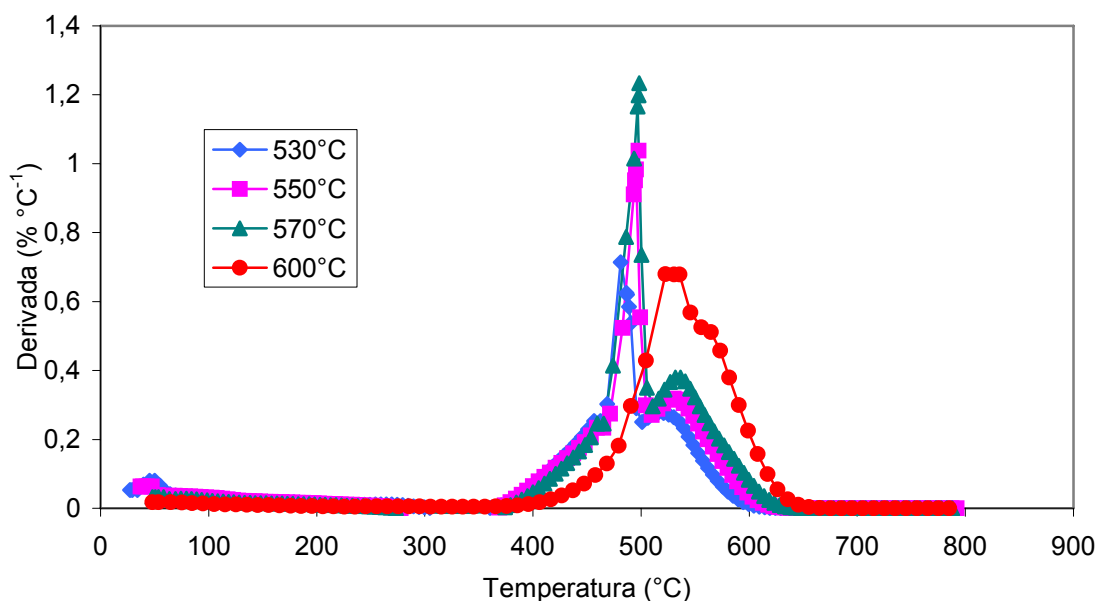
A Figura 3.30 mostra os resultados encontrados com amostras obtidas quando a reação foi conduzida usando-se diferentes concentrações de metano no gás reagente. A amostra do carbono obtido quando a reação ocorreu com a menor concentração de metano no gás reagente apresentou um pico com máximo em 520°C, indicando que há apenas um tipo de nanotubo, enquanto as demais apresentaram dois picos com máximos em aproximadamente 530°C e 564°C, indicando dois tipos de nanotubos.

A literatura registra (HERRERA e RESASCO, 2003; KITTYANAN et al, 2000; PEREIRA et al., 2006) que baixas temperaturas de oxidação, até 510°C, correspondem a nanotubos de camada única, enquanto temperaturas acima de 600°C a nanotubos de múltiplas camadas. Temperaturas de oxidação entre 510 e 600°C, apontam para nanotubos com número de camadas intermediário, entre única e múltiplas, ou seja, a temperatura de oxidação aumentando com o incremento da espessura dos nanotubos.

Os resultados para o carbono obtido com a reação ocorrendo em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 3.31.



**Figura 3.30:** TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano à 600°C por duas horas em diferentes concentrações de metano no gás reagente.

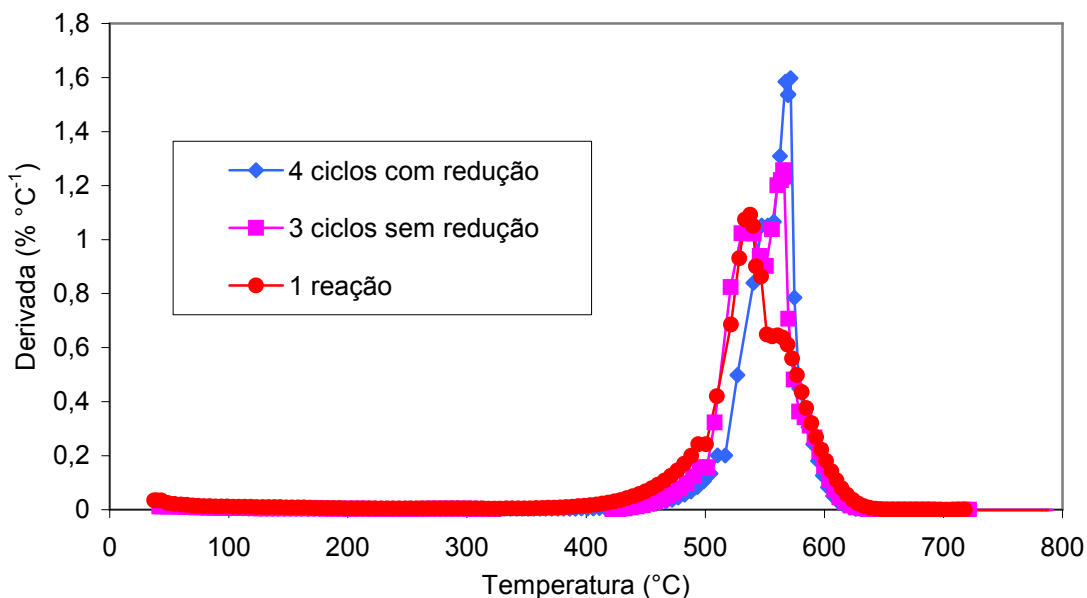


**Figura 3.31:** TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano concentração de metano de 0,854 mol m<sup>-3</sup> por duas horas em diferentes temperaturas.

Todas as amostras apresentaram dois picos, sendo que para temperaturas de reação menores, os máximos dos picos são deslocados para temperaturas mais baixas. Nota-se também que há uma diferença bastante significativa entre a reação à 600°C e as demais, o que também foi verificado nas imagens de MEV.

Além disso, para temperaturas de reação menores que 600°C, o primeiro pico tem máximo abaixo de 500°C, indicando formação de nanotubos de parede simples.

A Figura 3.32 mostra a influência dos ciclos de regeneração no carbono formado. Nota-se que os ciclos de regeneração levaram a um deslocamento para temperaturas de oxidação maiores, próximas de 600°C, indicando uma maior espessura dos nanotubos, o que também foi visto nas micrografias.



**Figura 3.32:** TPO de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano à 600°C por duas horas com concentração de metano de 0,854 mol m<sup>-3</sup> e após ciclos de regeneração por oxidação e por oxidação e redução.

### 3.8 Considerações Finais

A Tabela 3.5 apresenta um resumo dos resultados dos testes utilizados para obtenção dos parâmetros cinéticos. Estão listadas as taxas de formação e as quantidades totais de carbono (medido) e de hidrogênio (calculado a partir da massa de carbono pela estequiometria da reação) ao final de 2 horas de reação.

**Tabela 3.5:** Influência da concentração de metano e da temperatura na taxa da reação.

T (°C)	$C_{CH_4}$ (mol m <sup>-3</sup> )	C total (mg)	H <sub>2</sub> (mmol)	$r'_C$ (mol <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$r'_{H_2}$ (mol <sub>H<sub>2</sub></sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
600°C	0,585	10,13	1,69	0,00108	0,00216
600°C	0,854	17,15	2,85	0,00158	0,00316
600°C	0,964	17,54	2,92	0,00177	0,00354
600°C	1,203	23,04	3,84	0,00213	0,00426
570°C	0,854	16,27	2,71	0,00149	0,00298
550°C	0,854	9,79	1,58	0,00120	0,00240
530°C	0,854	8,16	1,34	0,00102	0,00204

Como esperado, as taxas crescem com o aumento da temperatura e da concentração. Para determinação das condições em que a reação deve ser levada e escolha do tipo de reator a ser utilizado será necessário definir se é interessante o aproveitamento dos nanotubos de carbono.

Se o objetivo é apenas a obtenção de hidrogênio puro, uma alternativa é a regeneração do catalisador por oxidação do carbono depositado seguido de ativação do catalisador com N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, nas condições discutidas anteriormente.

Embora o objetivo principal seja a produção do H<sub>2</sub>, o carbono depositado no catalisador, co-produto da decomposição do metano, quando na forma de nanotubos, tem um alto valor agregado, podendo ser comercializado. Os nanotubos de carbono vêm sendo apontados como um dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos e, a vantagem da produção dos mesmos por essa rota, são as grandes quantidades produzidas, o que não ocorre nos processos usuais.

Além disso, a queima desse carbono durante a regeneração do catalisador, gera gases de efeito estufa o que diminui o apelo ambiental do hidrogênio. É interessante, portanto, aliar as melhores condições para produção de H<sub>2</sub> e também dos nanotubos.

Como visto na Tabela 3.5, maiores concentrações e temperaturas levam a maiores taxas de reação, e como visto na análise por MEV, a reação à 600°C

---

favorece a formação e o crescimento dos filamentos. A reação nesta temperatura favorece, portanto, a formação de  $H_2$  e também dos nanotubos. Quanto a concentração de metano na alimentação, não houve influência na morfologia dos nanotubos.

Os desafios encontrados para a produção paralela de  $H_2$  e nanotubos de carbono em escala industrial são muitos. Que tipo de reator utilizar e como separar os nanotubos do catalisador são alguns dos problemas a serem solucionados.



# Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

O presente trabalho teve como objetivo a determinação da taxa da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al para obtenção de hidrogênio de alta pureza. A regeneração do catalisador por oxidação do carbono depositado também foi estudada, assim como a estrutura deste carbono. As principais conclusões passam a ser descritas.

O catalisador Cu-Ni-Al co-precipitado mostrou-se ativo para temperaturas acima de 500°C, e começa a perder atividade a 700°C.

A taxa, no período de reação estudado, foi crescente, indicando que o catalisador continua ativando. Um patamar constante foi atingido a partir de 140 min de reação e o catalisador mostrou-se bastante estável no período estudado (até quatro horas de reação).

Nas condições estudadas, os efeitos difusivos não influenciam a velocidade da reação, podendo ser desconsiderados. Assim, os parâmetros cinéticos foram obtidos de forma satisfatória a partir da temperatura da reação e da composição do gás reagente. Da reta  $\ln(r'_C)$  versus  $\ln(C_{CH_4})$ , com correlação 0,998, obteve-se que a reação é de primeira ordem. O fator pré-exponencial e a energia de ativação obtidos da reta  $\ln(k')$  versus  $1/T$  ( $R^2=0,995$ ) foram respectivamente  $2 \text{ m}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $50655 \text{ J mol}^{-1}$ .

Quanto à regeneração do catalisador, a melhor condição de oxidação foi a 560°C por 30 min. Nessas condições o catalisador pode ser regenerado três vezes, com perda de 20% da sua atividade. A inserção de uma etapa de redução após a oxidação melhorou significativamente a atividade do catalisador ao longo das regenerações. Após a primeira regeneração, o catalisador foi mais ativo que o catalisador fresco pois, com uma nova etapa de redução, há uma ativação mais completa dos sítios, além da redução dos óxidos formados na oxidação. Esse acréscimo na atividade após a primeira regeneração, não se repetiu nas regenerações seguintes.

A estrutura dos nanotubos de carbono não foi alterada com mudanças na concentração de metano no gás reagente. Já o aumento da temperatura da reação favoreceu a formação dos filamentos. O diâmetro dos nanotubos, medido pelas imagens de MEV, ficou entre 30 e 60nm.

A análise de MEV do carbono formado após os ciclos de reação-regeneração mostrou nanotubos com uma grande variedade de diâmetros, principalmente quando a regeneração incluía uma etapa de redução. Observou-se aumento no diâmetro médio dos nanotubos e, como este parâmetro está associado ao tamanho das partículas de Ni, conclui-se que os ciclos de reação-regeneração causaram sinterização do catalisador.

Os testes de TPO revelaram que as amostras apresentaram dois tipos de nanotubos e que com temperaturas de reação menores que 600°C há, provavelmente, formação de nanotubos de parede simples. Os ciclos de regeneração causaram deslocamento dos picos de perda de massa para temperaturas maiores, indicando aumento no diâmetro médio dos tubos.

Como sugestões para trabalhos futuros, salienta-se a necessidade da continuação do estudo da melhor condição de regeneração, variando-se as condições da etapa de redução, utilizando diferentes composições O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> no ar sintético, substituindo o ar sintético por CO<sub>2</sub> ou vapor. Além disso, seria também interessante realizar um estudo cinético da reação de oxidação do carbono.

---

Outra possibilidade é a utilização de  $H_2$  no gás reagente, visando um aumento na taxa da reação e nova determinação dos parâmetros cinéticos.

## Referências Bibliográficas

- AIELLO, R.; FISCUS, J.E.; LOYE, H.C.Z.; AMIRIDIS, M. D. **Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration.** Applied Catalysis, v.192, p. 227-234, 2000.
- ALSTRUP, I; TAVARES, M. T. **Kinetics of carbon formation from CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> on Silica-Supported Nickel and Ni-Cu catalysts.** Journal of Catalysis, v. 139, p. 513-524, 1993.
- ARMOR, J. N. **The multiple roles for catalysis in the production of hydrogen.** Applied Catalysis, v.176, p. 159-176, 1999.
- BAI, Z.; CHEN, H.; LI, B; LI, W. **Catalytic decomposition of methane over activated carbon.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 73, p. 335-341, 2005.
- \_\_\_\_\_. **Methane decomposition over Ni loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon.** International Journal of Hydrogen Energy, v.32, p. 32-37, 2007.
- BIYIKOGLU, A. **Review of proton exchange membrane fuel cell models.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, p. 1181-1212, 2005.
- CHEN, J.; LI, Y.; LI, Z.; ZHANG, X. **Production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalyst.** Applied Catalysis, v.269, p. 179-186, 2004.
- CONTE, M.; JACOBACCI, A.; RONCHETTI, M.; VELLONE, R. **Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-art and technological perspectives.** Journal of Power Sources, v. 100, p. 171-187, 2001.
- COOK, B. **Introduction to fuel cells and hydrogen technology.** Engineering Science and Education Journal, p. 205-216, 2002.

- ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D.Y. **Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition.** *Catalysis Today*, v. 77, p. 225-235, 2002.
- ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D.Y.; KUVSHINOV, G. G. **Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts.** *Applied Catalysis*, v. 201, p. 61-70, 2000.
- FAGHRI, A.; GUO, Z. **Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 48, p. 3891–3920, 2005.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias.** 2. ed. LTC, 1982.
- GOMES NETO, E. H. **Brasil H<sub>2</sub> Fuel Cell Energy.** Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/celulacombustivel.html>> Acesso em: 15 jan. 2007.
- GUIL-LÓPEZ, R.; LA PAROLA, V.; PEÑA M. A.; FIERRO, J. L. G. **Hydrogen production via CH<sub>4</sub> pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalyst.** *Catalysis Today*, v. 116, p. 289-297, 2006.
- HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. **In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes.** *Chemical Physics Letters*, v. 376, p. 302–309, 2003.
- KIM, M. H.; LEE, E. K.; JUN, J. H.; KONG, S. J. **Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, p. 187– 193, 2004.
- KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W. E.; HARWELL J. H.; RESASCO D. E. **Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts.** *Chemical Physics Letters*, v. 317, p. 497-503, 2000.
- LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L. **Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from eitknecht compound precursor.** *Applied Catalysis*, v.163, p. 45-57, 1997.
- MEARS, D.E. **Tests for Transport Limitation in Experimental Catalytic Reactors.** *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v.10, p. 541, 1971.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo: iEditora, 2002.
- MURADOV, N. Z. **Catalysis of methane decomposition over elemental carbon.** *Catalysis Communications*, v. 2, p. 89–94, 2001.

- MURADOV, N. Z.; VEZIROGLU, T. N. **From hydrogen-carbon to hydrogen economy.** *Hydrogen Energy*, v. 30, p. 225-237, 2005.
- OTSUKA, K; TAKENAKA, S.; OHTSUKI, H. **Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported-Ni-based catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 273, p.113–124, 2004.
- PARADISE, M.; Goswami, T. **Carbon nanotubes – Production and industrial applications.** *Materials and Design*, v. 28, 1477-1489, 2007.
- PEREIRA, F.; LANSARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. **Obtenção de nanotubos de carbono sobre catalisadores preparados por impregnação e coprecipitação.** In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, São Paulo, 2006. **Anais.**
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; FAGGION, P.; LANSARIN, M.A. **Influence of the catalyst activation on the production of carbon nanotubes by methane decomposition.** In: III Congresso Brasileiro de Carbono, Rio de Janeiro, 2005. **Anais.**
- PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, 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, 2004a. **Anais.**
- \_\_\_\_\_. **Obtenção de materiais nanoestruturados por decomposição catalítica.** In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Paraná, 2004b. **Anais.**
- PERRY, R. H.; GREEN D. W. **Chemical Engineer's Handbook.** McGraw Hill handbooks, 1999.
- 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. 154-155, 2002.
- RODRIGUES, C. P. **Modelagem e Simulação da Câmara de Reação de uma Caldeira a Carvão Pulverizado.** Porto Alegre: UFRGS, 2004. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. **Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis.** *Applied Catalysis*, v.253, p. 337-358, 2003.
- SNOECK, J. W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. **Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth.** *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 240-249, 1997a.
- \_\_\_\_\_. **Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst.** *Journal of Catalysis*, v. 169, p. 250-262, 1997b.

- SONG, C. **Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century.** *Catalysis Today*, v. 77, p. 17-49, 2002.
- SUELVES, I.; LÁZARO, 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.
- TAKENAKA, S., SHIGETA, Y., TANABE, E., OTSUKA, K. **Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts.** *Journal of Catalysis*, v.220, p. 468–477, 2003.
- THOENES, D.; KRAMERS, H. Jr. **Mass Transfer from Spheres in Various Regular Packings to a Flowing Fluid.** *Chemical Engineering Science*, v. 8, p. 271, 1958.
- TOEBES, M. L.; BITTER, J. H.; JOS VAN DILLEN, A.; DE JONG, K. P. **Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers.** *Catalysis Today*, v. 76, p. 33-42, 2002.
- VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. **Catalytic decomposition of methane over Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies.** *Applied Catalysis*, v.252, p.363-383, 2003.
- ZAVARUKHIN, S. G.; KUVSHINOV, G. G. **The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub> mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation.** *Applied Catalysis*, v.272, p.219-227, 2004.
- \_\_\_\_\_. **Mathematic modeling of the process of production of nanofibrous carbon from methane in an isothermal reactor with a fixed bed of the Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** *Chemical Engineering Journal*, v.120, p.139–147, 2006.
- ZHANG, C. Y. **Production and Applications of Carbon nanotubes (CNTs).** Disponível em: < <http://www.ntp.com.cn> > Acesso em: fev/2006.
- ZHANG, T.; AMIRIDIS, M. D. **Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts.** *Applied Catalysis*, v.167, p.161-172, 1998.
- ZHANG, Y.; SMITH, K. J. **A kinetic model of CH<sub>4</sub> decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts.** *Journal of Catalysis*. v. 231, p. 354–364, 2005.





# Apêndice A

## Resultados dos testes Catalíticos

### A.1 Ativação do Catalisador

Tabela A.1: Ativação do catalisador na faixa de diâmetro 0,248-0,3551 mm. Condições do experimento: 5°C/min; 500°C; 2 h de isoterma.

Tempo min	Temperatura °C	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>	Tempo min	Temperatura °C	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>
0,28	98,42	100,2	-0,00053	30,5	253,43	98,53	0,09492
0,5	103,13	100,3	-0,00053	31,5	258,38	98,45	0,07529
1,5	108,57	100,3	-0,00053	32,5	263,35	98,39	0,06234
2,5	112,97	100,3	0,01969	33,5	268,3	98,33	0,05718
3,5	117,77	100,2	0,03622	34,5	273,25	98,27	0,05578
4,5	122,89	100,2	0,04438	35,5	278,3	98,22	0,05598
5,5	127,92	100,2	0,04564	36,5	283,26	98,16	0,05737
6,5	132,92	100,1	0,04302	37,5	288,2	98,1	0,06082
7,5	137,96	100,07	0,04049	38,5	293,22	98,04	0,06346
8,5	143	100,03	0,03857	39,5	298,21	97,97	0,06494
9,5	148,01	99,99	0,03729	40,5	303,18	97,91	0,06558
10,5	153,02	99,95	0,03534	41,5	308,19	97,85	0,06706
11,5	158,11	99,92	0,03325	42,5	313,13	97,78	0,0711
12,5	163,18	99,89	0,03113	43,5	318,14	97,7	0,07663
13,5	168,23	99,85	0,02868	44,5	323,13	97,63	0,08038
14,5	173,25	99,83	0,02656	45,5	328,14	97,54	0,08294
15,5	178,27	99,8	0,02431	46,5	333,15	97,46	0,08518
16,5	183,3	99,78	0,02298	47,5	338,09	97,37	0,08731
17,5	188,3	99,76	0,02217	48,5	343,12	97,28	0,09175
18,5	193,31	99,73	0,02176	49,5	348,12	97,19	0,09542
19,5	198,35	99,71	0,02225	50,5	353,11	97,09	0,09945
20,5	203,34	99,69	0,02377	51,5	358,15	96,99	0,1048
21,5	208,33	99,67	0,02553	52,5	363,11	96,89	0,1121
22,5	213,43	99,64	0,03022	53,5	368,13	96,77	0,119
23,5	218,42	99,61	0,05343	54,5	373,15	96,64	0,1259
24,5	223,39	99,57	0,1195	55,5	378,13	96,52	0,1319
25,5	228,61	99,44	0,1821	56,5	383,15	96,38	0,1401
26,5	233,92	99,13	0,2119	57,5	388,15	96,24	0,1506
27,5	238,65	98,92	0,1962	58,5	393,16	96,08	0,1601
28,5	243,57	98,77	0,1493	59,5	398,18	95,92	0,1702
29,5	248,49	98,64	0,1188	60,5	403,15	95,74	0,1805

Tempo min	Temperatura °C	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>	Tempo min	Temperatura °C	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>
61,5	408,19	95,56	0,194	119,5	498,59	87,59	0,01802
62,5	413,17	95,36	0,2094	120,5	498,59	87,57	0,01767
63,5	418,18	95,14	0,2243	121,5	498,59	87,56	0,01596
64,5	423,16	94,91	0,2395	122,5	498,6	87,54	0,01484
65,5	428,13	94,66	0,2545	123,5	498,59	87,53	0,01471
66,5	433,13	94,4	0,2684	124,5	498,59	87,51	0,01497
67,5	438,12	94,12	0,2814	125,5	498,6	87,5	0,01514
68,5	443,11	93,83	0,293	126,5	498,59	87,48	0,01398
69,5	448,1	93,54	0,3034	127,5	498,59	87,47	0,01336
70,5	453,11	93,23	0,3148	128,5	498,59	87,46	0,01305
71,5	458,12	92,91	0,3248	129,5	498,6	87,44	0,01279
72,5	463,12	92,58	0,3329	130,5	498,59	87,43	0,01262
73,5	468,09	92,24	0,3382	131,5	498,6	87,42	0,01215
74,5	473,09	91,9	0,3383	132,5	498,6	87,41	0,01241
75,5	478,1	91,56	0,3368	133,5	498,6	87,39	0,01276
76,5	483,09	91,22	0,3338	134,5	498,59	87,38	0,01231
77,5	488,1	90,89	0,3298	135,5	498,61	87,37	0,01224
78,5	493,1	90,56	0,3202	136,5	498,59	87,36	0,0113
79,5	497,76	90,24	0,2968	137,5	498,6	87,34	0,01039
80,5	499,07	89,95	0,2624	138,5	498,6	87,33	0,009913
81,5	498,75	89,71	0,2219	139,5	498,6	87,33	0,01019
82,5	498,73	89,51	0,1849	140,5	498,59	87,32	0,00975
83,5	498,71	89,35	0,1578	141,5	498,6	87,3	0,009633
84,5	498,65	89,21	0,1363	142,5	498,61	87,3	0,008978
85,5	498,64	89,08	0,1205	143,5	498,59	87,29	0,008521
86,5	498,63	88,97	0,1079	144,5	498,61	87,28	0,009084
87,5	498,6	88,86	0,09627	145,5	498,61	87,27	0,008585
88,5	498,61	88,77	0,08736	146,5	498,6	87,26	0,00775
89,5	498,59	88,69	0,07908	147,5	498,6	87,25	0,007272
90,5	498,6	88,62	0,07222	148,5	498,61	87,25	0,007857
91,5	498,59	88,55	0,06761	149,5	498,6	87,24	0,008675
92,5	498,58	88,48	0,0637	150,5	498,6	87,23	0,008997
93,5	498,58	88,42	0,05943	151,5	498,6	87,22	0,008421
94,5	498,59	88,36	0,05537	152,5	498,61	87,21	0,007855
95,5	498,58	88,31	0,05036	153,5	498,6	87,21	0,007603
96,5	498,59	88,26	0,04699	154,5	498,61	87,2	0,007928
97,5	498,58	88,22	0,04429	155,5	498,6	87,19	0,007901
98,5	498,59	88,17	0,04105	156,5	498,61	87,18	0,007486
99,5	498,59	88,13	0,03924	157,5	498,6	87,17	0,006876
100,5	498,58	88,1	0,03732	158,5	498,6	87,17	0,006591
101,5	498,58	88,06	0,03688	159,5	498,6	87,16	0,006396
102,5	498,58	88,02	0,03567	160,5	498,6	87,15	0,007176
103,5	498,59	87,99	0,03451	161,5	498,6	87,15	0,007264
104,5	498,58	87,96	0,03457	162,5	498,61	87,14	0,006886
105,5	498,58	87,92	0,03207	163,5	498,61	87,13	0,006415
106,5	498,59	87,88	0,03031	164,5	498,6	87,13	0,005852
107,5	498,59	87,86	0,02819	165,5	498,61	87,12	0,005846
108,5	498,59	87,83	0,02628	166,5	498,61	87,12	0,005445
109,5	498,59	87,81	0,02664	167,5	498,61	87,11	0,005151
110,5	498,59	87,78	0,02514	168,5	498,61	87,11	0,005054
111,5	498,59	87,76	0,024	169,5	498,61	87,1	0,00533
112,5	498,59	87,73	0,023	170,5	498,61	87,1	0,005898
113,5	498,59	87,71	0,0215	171,5	498,61	87,09	0,006059
114,5	498,59	87,69	0,02104	172,5	498,61	87,08	0,00564
115,5	498,59	87,67	0,02051	173,5	498,61	87,08	0,005116
116,5	498,59	87,65	0,01995	174,5	498,61	87,07	0,004701
117,5	498,59	87,63	0,01897	175,5	498,61	87,07	0,004406
118,5	498,59	87,61	0,01814	176,5	498,61	87,06	0,004459



Tempo min	Temperatura °C	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>
177,5	498,61	87,06	0,004596
178,5	498,61	87,06	0,004418
179,5	498,61	87,05	0,004372
180,5	498,61	87,05	0,00396
181,5	498,62	87,04	0,004446
182,5	498,61	87,04	0,005241
183,5	498,61	87,03	0,005392
184,5	498,61	87,03	0,005067
185,5	498,61	87,02	0,004346
186,5	498,61	87,02	0,004216
187,5	498,61	87,01	0,00429
188,5	498,61	87,01	0,004423

## A.2 Efeitos de Transferência de Massa – Difusão Interna à Partícula

**Tabela A.2:** Influência do diâmetro da partícula. Descarbonização realizada à 600°C por duas horas e  $C_{CH_4} = 0,854 \text{ gmol m}^{-3}$ .

Dp (mm)	<0,175		0,175 - 0,248		0,248 - 0,3551		0,3551 - 0,4117	
	t (min)	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)
12	0,00	0,0057	0,00	0,0045	0,13	0,0103	0,00	0,0036
15	0,21	0,0093	0,18	0,0111	0,50	0,0128	0,13	0,0104
18	0,54	0,0102	0,58	0,0129	0,92	0,0135	0,51	0,0125
21	0,87	0,0107	1,01	0,0136	1,36	0,0139	0,92	0,0130
24	1,22	0,0110	1,45	0,0138	1,80	0,0142	1,35	0,0133
27	1,58	0,0113	1,89	0,0141	2,25	0,0145	1,78	0,0137
30	1,95	0,0116	2,36	0,0145	2,71	0,0147	2,23	0,0142
33	2,33	0,0118	2,83	0,0147	3,17	0,0149	2,69	0,0146
36	2,70	0,0119	3,31	0,0150	3,65	0,0151	3,16	0,0150
39	3,09	0,0120	3,79	0,0154	4,13	0,0152	3,65	0,0152
42	3,49	0,0121	4,29	0,0156	4,61	0,0154	4,14	0,0153
45	3,87	0,0121	4,80	0,0157	5,10	0,0156	4,63	0,0156
48	4,26	0,0121	5,30	0,0159	5,59	0,0157	5,14	0,0158
51	4,65	0,0122	5,81	0,0161	6,09	0,0159	5,65	0,0161
54	5,04	0,0123	6,34	0,0163	6,59	0,0160	6,16	0,0162
57	5,44	0,0124	6,86	0,0166	7,09	0,0162	6,69	0,0164
60	5,84	0,0124	7,40	0,0167	7,61	0,0163	7,22	0,0166
63	6,25	0,0125	7,93	0,0169	8,12	0,0164	7,76	0,0168
66	6,65	0,0128	8,49	0,0171	8,64	0,0166	8,29	0,0169
69	7,06	0,0129	9,04	0,0171	9,16	0,0168	8,84	0,0171
72	7,48	0,0130	9,59	0,0174	9,70	0,0169	9,39	0,0173
75	7,90	0,0130	10,15	0,0177	10,24	0,0171	9,95	0,0175
78	8,32	0,0132	10,73	0,0179	10,77	0,0173	10,52	0,0177
81	8,75	0,0133	11,29	0,0180	11,32	0,0174	11,08	0,0178
84	9,18	0,0134	11,88	0,0181	11,88	0,0176	11,66	0,0179
87	9,61	0,0134	12,46	0,0183	12,43	0,0178	12,23	0,0180
90	10,05	0,0134	13,06	0,0185	13,00	0,0179	12,82	0,0182
93	10,46	0,0133	13,66	0,0190	13,56	0,0180	13,41	0,0183
96	10,89	0,0134	14,27	0,0191	14,14	0,0183	13,99	0,0184
99	11,33	0,0134	14,89	0,0194	14,71	0,0184	14,58	0,0186
102	11,76	0,0135	15,51	0,0195	15,29	0,0185	15,18	0,0187
105	12,19	0,0135	16,14	0,0198	15,88	0,0186	15,79	0,0190
108	12,63	0,0136	16,79	0,0198	16,47	0,0188	16,40	0,0193
111	13,07	0,0136	17,42	0,0200	17,06	0,0188	17,03	0,0195
114	13,50	0,0137	18,06	0,0190	17,66	0,0189	17,65	0,0196
117	13,94	0,0136	18,66	0,0199	18,26	0,0191	18,28	0,0197
120	14,38	0,0137	19,31	0,0203	18,85		18,93	0,0199
123	14,82	0,0137	19,96	0,0204	19,18		19,56	0,0198

### A.3 Influência da Concentração de Metano no Gás Reagente

**Tabela A.3:** Influência da concentração de metano no gás reagente. Descarboxilação realizada à 600°C por duas horas;  $0,248 < d_p < 0,3551$ .

$C_{CH_4}$	0,585 gmol m <sup>-3</sup>		0,854 gmol m <sup>-3</sup>		0,964 gmol m <sup>-3</sup>		1,203 gmol m <sup>-3</sup>	
t (min)	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
10,5	0,02	0,0046	0,06	0,0000	0,02	0,0000	0,03	0,0065
13,5	0,23	0,0075	0,39	0,0071	0,34	0,0064	0,42	0,0146
16,5	0,46	0,0085	0,77	0,0120	0,71	0,0119	0,89	0,0167
19,5	0,70	0,0090	1,16	0,0132	1,11	0,0137	1,38	0,0176
22,5	0,91	0,0093	1,56	0,0137	1,52	0,0146	1,89	0,0182
25,5	1,16	0,0095	1,97	0,0141	1,95	0,0150	2,42	0,0187
28,5	1,43	0,0099	2,38	0,0144	2,38	0,0155	2,95	0,0191
31,5	1,70	0,0103	2,81	0,0146	2,83	0,0156	3,51	0,0196
34,5	1,98	0,0104	3,23	0,0148	3,28	0,0160	4,07	0,0200
37,5	2,27	0,0105	3,66	0,0150	3,73	0,0164	4,64	0,0204
40,5	2,55	0,0106	4,10	0,0151	4,20	0,0166	5,22	0,0207
43,5	2,81	0,0107	4,54	0,0153	4,67	0,0168	5,81	0,0210
46,5	3,07	0,0107	4,98	0,0155	5,14	0,0171	6,42	0,0214
49,5	3,36	0,0108	5,43	0,0156	5,61	0,0169	7,03	0,0216
52,5	3,66	0,0109	5,89	0,0158	6,10	0,0173	7,65	0,0219
55,5	3,96	0,0111	6,34	0,0159	6,60	0,0175	8,27	0,0221
58,5	4,26	0,0111	6,81	0,0161	7,10	0,0180	8,90	0,0224
61,5	4,56	0,0112	7,28	0,0162	7,60	0,0181	9,54	0,0226
64,5	4,86	0,0112	7,74	0,0163	8,06	0,0184	10,18	0,0229
67,5	5,15	0,0110	8,22	0,0165	8,55	0,0185	10,83	0,0230
70,5	5,41	0,0112	8,69	0,0167	9,07	0,0185	11,49	0,0233
73,5	5,65	0,0115	9,18	0,0168	9,58	0,0187	12,15	0,0235
76,5	5,96	0,0116	9,67	0,0170	10,12	0,0188	12,81	0,0237
79,5	6,28	0,0119	10,17	0,0172	10,65	0,0193	13,49	0,0239
82,5	6,61	0,0120	10,66	0,0174	11,17	0,0195	14,17	0,0241
85,5	6,93	0,0120	11,16	0,0175	11,72	0,0195	14,85	0,0242
88,5	7,23	0,0115	11,68	0,0178	12,27	0,0198	15,53	0,0244
91,5	7,56	0,0120	12,18	0,0178	12,82	0,0201	16,22	0,0245
94,5	7,85	0,0113	12,71	0,0180	13,39	0,0204	16,92	0,0245
97,5	8,18	0,0116	13,23	0,0182	13,98	0,0209	17,61	0,0247
100,5	8,50	0,0122	13,75	0,0183	14,55	0,0212	18,31	0,0249
103,5	8,83	0,0122	14,27	0,0184	15,14	0,0213	19,01	0,0250
106,5	9,16	0,0124	14,81	0,0186	15,60	0,0214	19,72	0,0250
109,5	9,47	0,0117	15,35	0,0187	15,99		20,43	0,0251
112,5	9,79	0,0115	15,88	0,0188	16,43		21,14	0,0252
115,5	10,13	0,0125	16,42	0,0188			21,85	0,0252
118,5	10,47	0,0127	16,97	0,0190			22,56	0,0252
121,5			17,26	0,0191			23,28	0,0253

**Tabela A.4:** TPR de amostra do catalisador ( $0,248 < d_p < 0,3551$ ). Condições:  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , vazão  $\text{N}_2/\text{H}_2=80/20$ .

Tempo (min)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Massa %	Derivada $\% \text{ min}^{-1}$	Tempo (min)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Massa %	Derivada $\% \text{ min}^{-1}$
0,06	100,74	100,4	-0,04188	50,5	353,54	96,27	0,1026
0,5	101,47	100,5	-0,04188	51,5	358,51	96,16	0,1056
1,5	106,75	100,5	-0,04188	52,5	363,48	96,06	0,109
2,5	112	100,5	-0,01947	53,5	368,45	95,95	0,1126
3,5	116,48	100,5	-0,00213	54,5	373,38	95,83	0,1162
4,5	121,28	100,5	0,009167	55,5	378,32	95,71	0,1206
5,5	126,33	100,5	0,0186	56,5	383,3	95,59	0,1251
6,5	131,3	100,5	0,02433	57,5	388,29	95,46	0,1305
7,5	136,24	100,5	0,02772	58,5	393,27	95,33	0,1363
8,5	141,24	100,4	0,02985	59,5	398,19	95,19	0,1421
9,5	146,26	100,4	0,03124	60,5	403,09	95,05	0,1477
10,5	151,27	100,4	0,03238	61,5	407,96	94,9	0,1538
11,5	156,28	100,4	0,03234	62,5	412,82	94,74	0,1607
12,5	161,31	100,3	0,03262	63,5	417,65	94,58	0,1681
13,5	166,34	100,3	0,0324	64,5	422,52	94,4	0,1766
14,5	171,37	100,3	0,03221	65,5	427,46	94,22	0,1849
15,5	176,4	100,2	0,03204	66,5	432,41	94,03	0,1943
16,5	181,45	100,2	0,03152	67,5	437,36	93,84	0,2047
17,5	186,49	100,2	0,03133	68,5	442,33	93,63	0,2154
18,5	191,52	100,1	0,03095	69,5	447,31	93,4	0,2268
19,5	196,56	100,1	0,03126	70,5	452,29	93,17	0,2383
20,5	201,61	100,1	0,03158	71,5	457,27	92,93	0,2494
21,5	206,68	100	0,03199	72,5	462,25	92,67	0,2609
22,5	211,76	100	0,03272	73,5	467,24	92,41	0,2722
23,5	216,85	99,97	0,03338	74,5	472,23	92,13	0,2828
24,5	221,93	99,93	0,03458	75,5	477,22	91,84	0,2923
25,5	227,03	99,9	0,03626	76,5	482,21	91,54	0,2996
26,5	232,11	99,86	0,03829	77,5	487,21	91,24	0,3056
27,5	237,22	99,82	0,04094	78,5	492,2	90,93	0,3102
28,5	242,3	99,78	0,04354	79,5	497,2	90,62	0,3128
29,5	247,39	99,73	0,0463	80,5	502,19	90,3	0,3138
30,5	252,5	99,69	0,04981	81,5	507,19	89,99	0,3126
31,5	257,62	99,64	0,05492	82,5	512,18	89,68	0,3101
32,5	262,76	99,58	0,06213	83,5	517,2	89,37	0,3063
33,5	267,94	99,51	0,1013	84,5	522,22	89,06	0,301
34,5	273,18	99,44	0,2375	85,5	527,23	88,76	0,2945
35,5	278,66	99,2	0,3769	86,5	532,25	88,47	0,2875
36,5	283,97	98,55	0,4492	87,5	537,28	88,19	0,2796
37,5	288,83	98,07	0,4174	88,5	542,29	87,91	0,2714
38,5	293,75	97,76	0,3027	89,5	547,31	87,65	0,2629
39,5	298,72	97,51	0,2258	90,5	552,33	87,39	0,2539
40,5	303,67	97,32	0,1768	91,5	557,35	87,14	0,2451
41,5	308,62	97,17	0,1406	92,5	562,37	86,9	0,2361
42,5	313,61	97,04	0,1157	93,5	567,39	86,67	0,2275
43,5	318,6	96,94	0,1017	94,5	572,41	86,44	0,2193
44,5	323,58	96,85	0,09565	95,5	577,43	86,23	0,2114
45,5	328,58	96,75	0,09479	96,5	582,45	86,02	0,2036
46,5	333,58	96,66	0,09546	97,5	587,47	85,82	0,1959
47,5	338,58	96,56	0,09638	98,5	592,48	85,63	0,1882
48,5	343,57	96,47	0,09794	99,5	597,49	85,44	0,1804
49,5	348,56	96,37	0,09971	100,5	602,44	85,27	0,1729

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa %	Derivada % min <sup>-1</sup>
101,5	607,25	85,1	0,1656	120,5	702	82,88	0,068
102,5	612,21	84,94	0,1589	121,5	707,02	82,81	0,06292
103,5	617,17	84,78	0,1531	122,5	712,06	82,75	0,0582
104,5	622,15	84,63	0,1478	123,5	717,09	82,69	0,05348
105,5	627,14	84,49	0,1429	124,5	722,12	82,64	0,04939
106,5	632,14	84,35	0,1374	125,5	727,15	82,6	0,04515
107,5	637,16	84,21	0,1326	126,5	732,19	82,55	0,04092
108,5	642,18	84,08	0,1288	127,5	737,22	82,51	0,03714
109,5	647,19	83,95	0,1262	128,5	742,26	82,48	0,0338
110,5	652,21	83,83	0,1233	129,5	747,29	82,45	0,0306
111,5	657,23	83,71	0,1191	130,5	752,33	82,42	0,0275
112,5	662,23	83,59	0,1135	131,5	757,36	82,39	0,02505
113,5	667,22	83,48	0,107	132,5	762,4	82,37	0,02302
114,5	672,18	83,38	0,1004	133,5	767,44	82,35	0,02151
115,5	677,11	83,28	0,09412	134,5	772,48	82,32	0,01942
116,5	682,04	83,19	0,08848	135,5	777,52	82,31	0,02207
117,5	686,98	83,1	0,08319	136,5	782,55	82,29	
118,5	691,97	83,02	0,07804	137,5	787,59	82,25	
119,5	696,98	82,95	0,07306	138,5	792,63	82,05	

Tabela A.5: Descarbonização realizada à 600°C por quatro horas e  $C_{CH_4} = 0,854 \text{ gmol m}^{-3}$ .

Tempo (min)	Massa de C (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Massa de C (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
13,5	0	0,0062	132,5	13,277	0,0181
19,5	0,292	0,0099	138,5	14,145	0,0181
27,5	0,7469	0,0131	144,5	15,004	0,0183
33,5	1,3471	0,0141	150,5	15,896	0,0184
39,5	2,0445	0,0148	156,5	16,789	0,0183
47,5	2,7663	0,0153	162,5	17,697	0,0186
53,5	3,48	0,0156	168,5	18,605	0,0187
59,5	4,1369	0,0159	174,5	19,513	0,0188
65,5	4,8263	0,0162	180,5	20,422	0,0184
72,5	5,4507	0,0163	186,5	21,322	0,0187
78,5	6,132	0,0165	192,5	22,247	0,0188
84,5	6,8132	0,0166	198,5	23,155	0,0188
90,5	7,535	0,0168	204,5	24,071	0,0189
96,5	8,3055	0,0169	210,5	24,98	0,0183
102,5	9,0921	0,0171	216,5	25,888	0,0189
108,5	9,9193	0,0172	222,5	26,78	0,0183
114,5	10,698	0,0175	228,5	27,672	0,0184
120,5	11,541	0,0177	234,5	28,564	0,0184
126,5	12,409	0,0178			



## A.4 Influência da Temperatura da Reação

**Tabela A.6:** Influência da temperatura na massa de carbono formado. Reação realizada de 500 à 700°C ( $C_{CH_4} = 0,854 \text{ gmol m}^{-3}$ ).

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa %	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa %	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa %
8,5	498,96	0,01	47,5	548,77	1,80	86,5	648,2	6,80
9,5	499	0,02	48,5	548,77	1,89	87,5	648,18	6,96
10,5	499,06	0,03	49,5	549,69	1,98	88,5	648,16	7,12
11,5	499,1	0,03	50,5	557,55	2,06	89,5	648,13	7,29
12,5	499,12	0,04	51,5	567,68	2,16	90,5	648,11	7,45
13,5	499,13	0,05	52,5	577,49	2,26	91,5	648,08	7,61
14,5	499,13	0,05	53,5	587,42	2,36	92,5	648,06	7,78
15,5	499,13	0,06	54,5	596,39	2,47	93,5	648,03	7,94
16,5	499,12	0,06	55,5	598,43	2,58	94,5	648	8,11
17,5	499,11	0,07	56,5	598,37	2,69	95,5	647,98	8,28
18,5	499,1	0,09	57,5	598,54	2,81	96,5	647,95	8,44
19,5	499,1	0,10	58,5	598,61	2,92	97,5	647,92	8,61
20,5	499,09	0,12	59,5	598,63	3,04	98,5	647,89	8,78
21,5	499,07	0,14	60,5	598,64	3,16	99,5	648,97	8,94
22,5	499,07	0,16	61,5	598,65	3,29	100,5	657,14	9,12
23,5	499,06	0,18	62,5	598,64	3,41	101,5	667,09	9,29
24,5	499,9	0,20	63,5	598,63	3,54	102,5	676,93	9,45
25,5	507,6	0,23	64,5	598,63	3,66	103,5	686,88	9,63
26,5	517,83	0,27	65,5	598,62	3,79	104,5	695,68	9,79
27,5	527,58	0,31	66,5	598,61	3,92	105,5	697,5	9,94
28,5	537,46	0,36	67,5	598,6	4,05	106,5	697,63	10,09
29,5	546,48	0,42	68,5	598,59	4,18	107,5	697,77	10,24
30,5	548,63	0,48	69,5	598,58	4,31	108,5	697,83	10,38
31,5	548,44	0,55	70,5	598,56	4,44	109,5	697,87	10,51
32,5	548,64	0,62	71,5	598,55	4,58	110,5	697,91	10,64
33,5	548,73	0,69	72,5	598,54	4,71	111,5	697,95	10,75
34,5	548,77	0,77	73,5	598,53	4,85	112,5	697,99	10,84
35,5	548,78	0,84	74,5	599,53	4,98	113,5	698,02	10,93
36,5	548,79	0,92	75,5	607,53	5,11	114,5	698,04	11,01
37,5	548,8	0,99	76,5	617,56	5,25	115,5	698,06	11,08
38,5	548,8	1,07	77,5	627,38	5,40	116,5	698,06	11,15
39,5	548,8	1,15	78,5	637,31	5,54	117,5	698,07	11,21
40,5	548,79	1,23	79,5	646,18	5,69	118,5	698,07	11,27
41,5	548,79	1,30	80,5	648,07	5,84	119,5	698,08	11,32
42,5	548,79	1,39	81,5	648,07	5,99	120,5	698,08	11,37
43,5	548,78	1,47	82,5	648,19	6,15	121,5	698,09	11,42
44,5	548,78	1,55	83,5	648,22	6,31	122,5	698,09	11,46
45,5	548,78	1,64	84,5	648,22	6,47	123,5	698,08	11,51
46,5	548,78	1,72	85,5	648,22	6,63			

**Tabela A.7:** Influência da temperatura da reação. Descarbonização realizada com concentração de metano no gás reagente de  $0,854 \text{ gmol m}^{-3}$  por duas horas;  $0,248 < d_p < 0,3551$ .

T (°C)	530		550		570		600	
t (min)	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
10,5	0,01	0,0008	0,01	0,0007	0,00	0,0005	0,06	-0,0007
13,5	0,05	0,0013	0,13	0,0032	0,18	0,0043	0,39	-0,0008
16,5	0,15	0,0032	0,31	0,0059	0,42	0,0078	0,77	-0,0016
19,5	0,28	0,0046	0,52	0,0073	0,68	0,0092	1,16	0,0016
22,5	0,42	0,0054	0,73	0,0080	0,95	0,0100	1,56	0,0095
25,5	0,59	0,0059	0,96	0,0085	1,24	0,0104	1,97	0,0126
28,5	0,76	0,0064	1,19	0,0088	1,53	0,0108	2,38	0,0134
31,5	0,94	0,0068	1,44	0,0091	1,84	0,0111	2,81	0,0139
34,5	1,13	0,0071	1,69	0,0093	2,15	0,0113	3,23	0,0142
37,5	1,33	0,0073	1,94	0,0095	2,46	0,0115	3,66	0,0144
40,5	1,53	0,0075	2,19	0,0096	2,78	0,0118	4,10	0,0147
43,5	1,74	0,0077	2,45	0,0097	3,10	0,0119	4,54	0,0149
46,5	1,95	0,0079	2,71	0,0098	3,44	0,0120	4,98	0,0151
49,5	2,16	0,0080	2,98	0,0099	3,77	0,0122	5,43	0,0152
52,5	2,38	0,0082	3,24	0,0101	4,11	0,0124	5,89	0,0154
55,5	2,61	0,0083	3,51	0,0102	4,45	0,0125	6,34	0,0155
58,5	2,83	0,0084	3,77	0,0103	4,79	0,0127	6,81	0,0157
61,5	3,06	0,0085	4,06	0,0104	5,13	0,0128	7,28	0,0158
64,5	3,29	0,0086	4,33	0,0105	5,49	0,0129	7,74	0,0160
67,5	3,53	0,0088	4,61	0,0106	5,85	0,0131	8,22	0,0161
70,5	3,77	0,0089	4,89	0,0107	6,21	0,0132	8,69	0,0163
73,5	4,01	0,0090	5,18	0,0108	6,57	0,0134	9,18	0,0164
76,5	4,25	0,0091	5,46	0,0108	6,94	0,0135	9,67	0,0166
79,5	4,50	0,0093	5,75	0,0109	7,31	0,0136	10,17	0,0168
82,5	4,75	0,0094	6,04	0,0110	7,68	0,0137	10,66	0,0169
85,5	5,01	0,0095	6,34	0,0111	8,06	0,0138	11,16	0,0171
88,5	5,27	0,0096	6,63	0,0112	8,44	0,0140	11,68	0,0173
91,5	5,53	0,0097	6,93	0,0113	8,82	0,0142	12,18	0,0174
94,5	5,78	0,0098	7,22	0,0113	9,22	0,0144	12,71	0,0176
97,5	6,05	0,0099	7,53	0,0114	9,62	0,0146	13,23	0,0178
100,5	6,32	0,0100	7,83	0,0115	10,01	0,0148	13,75	0,0179
103,5	6,59	0,0101	8,14	0,0116	10,42	0,0149	14,27	0,0180
106,5	6,86	0,0101	8,44	0,0116	10,83	0,0150	14,81	0,0182
109,5	7,13	0,0102	8,75	0,0117	11,24	0,0151	15,35	0,0183
112,5	7,41	0,0103	9,06	0,0117	11,66	0,0153	15,88	0,0185
115,5	7,69	0,0104	9,37	0,0118	12,08	0,0156	16,42	0,0186
118,5	7,97	0,0105	9,68	0,0119	12,50	0,0157	16,97	0,0187
121,5	8,25	0,0106	10,00	0,0120	12,93	0,0153	17,26	0,0188

## A.5 Regeneração do catalisador

**Tabela A.8:** TPO de amostra de carbono formado com reação à 600°C e 0,854 gmol m<sup>-3</sup> de CH<sub>4</sub> na alimentação. Condições: 10°C min<sup>-1</sup>, 100ml min<sup>-1</sup> de ar sintético.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa (%)	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )
0,4	48,1	99,97	0,0173	37,5	426,63	96,54	0,0367
0,5	53,51	99,88	0,0173	38,5	436,84	96,11	0,0517
1,5	64,72	99,69	0,0173	39,5	447,21	95,52	0,0712
2,5	75,21	99,5	0,0165	40,5	457,68	94,68	0,0966
3,5	84,78	99,35	0,0151	41,5	468,31	93,55	0,1300
4,5	94,77	99,21	0,0135	42,5	479,19	92	0,1822
5,5	105	99,08	0,0124	43,5	490,53	89,85	0,2972
6,5	115,11	98,96	0,0116	44,5	504,53	86,09	0,4286
7,5	125,14	98,85	0,0109	45,5	522,54	77,18	0,6795
8,5	135,2	98,74	0,0104	46,5	530,38	69,28	0,6783
9,5	145,26	98,64	0,0097	47,5	535,58	64,25	0,6783
10,5	155,31	98,54	0,0090	48,5	545,75	59,26	0,5685
11,5	165,62	98,45	0,0082	49,5	555,7	53,97	0,5253
12,5	175,82	98,37	0,0075	50,5	564,56	49,03	0,5118
13,5	185,72	98,3	0,0067	51,5	573,04	44,73	0,4578
14,5	195,67	98,24	0,0061	52,5	581,53	41,15	0,3793
15,5	205,68	98,18	0,0056	53,5	590,21	38,24	0,2997
16,5	215,64	98,13	0,0052	54,5	599,01	35,94	0,2256
17,5	225,57	98,08	0,0051	55,5	607,88	34,26	0,1577
18,5	235,5	98,03	0,0050	56,5	616,88	33,16	0,0992
19,5	245,42	97,98	0,0051	57,5	626,12	32,54	0,0547
20,5	255,38	97,93	0,0052	58,5	635,64	32,24	0,0258
21,5	265,34	97,88	0,0053	59,5	645,4	32,14	0,0102
22,5	275,31	97,82	0,0054	60,5	655,31	32,11	0,0033
23,5	285,27	97,77	0,0053	61,5	665,28	32,1	0,0009
24,5	295,25	97,72	0,0051	62,5	675,26	32,1	0,0002
25,5	305,22	97,67	0,0049	63,5	685,25	32,1	-0,0001
26,5	315,22	97,62	0,0046	64,5	695,24	32,1	-0,0003
27,5	325,24	97,57	0,0044	65,5	705,23	32,11	-0,0004
28,5	335,27	97,53	0,0044	66,5	715,23	32,11	-0,0005
29,5	345,34	97,49	0,0047	67,5	725,22	32,12	-0,0004
30,5	355,43	97,44	0,0049	68,5	735,21	32,12	-0,0003
31,5	365,53	97,38	0,0051	69,5	745,2	32,12	-0,0002
32,5	375,66	97,34	0,0062	70,5	755,19	32,12	-0,0001
33,5	385,81	97,28	0,0084	71,5	765,18	32,12	-0,0001
34,5	395,97	97,18	0,0122	72,5	775,18	32,12	-0,0001
35,5	406,18	97,04	0,0179	73,5	785,17	32,12	-0,0001
36,5	416,42	96,84	0,0257				

**Tabela A.9:** Influência da temperatura e do tempo de oxidação na relação entre taxa máxima e taxa inicial (catalisador virgem) ao longo das regenerações

N° regenerações	Taxa <sub>máxima</sub> /Taxa <sub>0</sub>						
	500°C		530	560°C			600°C
	30 min	75min	30min	20 min	30 min	45 min	30 min
0	1	1	1	1	1	1	1
1	0,52	0,82	0,74	0,78	0,80	0,83	0,73
2	0,38	0,66	0,61	0,70	0,75	0,75	0,71
3			0,54		0,78		
4			0,48		0,62		
5			0,47		0,57		
6			0,47		0,52		

**Tabela A.10:** Influência da temperatura e do tempo de oxidação na relação entre taxa final e taxa inicial (catalisador virgem) ao longo das regenerações

N° regenerações	Taxa <sub>final</sub> /Taxa <sub>0</sub>						
	500°C		530	560°C			600°C
	30 min	75min	30min	20 min	30 min	45 min	30 min
0	1	1	1	1	1	1	1
1	0,52	0,82	0,74	0,78	0,80	0,78	0,70
2	0,34	0,54	0,49	0,64	0,67	0,65	0,63
3			0,38		0,51		
4			0,15		0,26		
5			0,12		0,12		
6			0,16		0,08		

**Tabela A.11:** Etapas de reação dos ciclos reação-regeneração (reação à 600°C e 1,2 g mol m<sup>-3</sup> de metano e oxidação à 560°C e 30 min).

t (min)	Reação 1		Reação 2		Reação 3	
	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
12,5	0,28	0,01485	0,37	0,0180	0,42	0,0054
15,5	0,74	0,0176	0,84	0,0158	1,01	0,0181
18,5	1,25	0,01877	1,23	0,0137	1,59	0,0205
22,5	1,79	0,01958	1,65	0,0190	2,17	0,0227
26,5	2,35	0,02013	2,21	0,0189	2,69	0,0229
29,5	2,91	0,02084	2,66	0,0154	3,24	0,0221
32,5	3,50	0,02135	3,11	0,0177	3,72	0,0214
35,5	4,10	0,02095	3,56	0,0144	4,27	0,0199
38,5	4,69	0,02183	3,96	0,0146	4,82	0,0209
41,5	5,30	0,02246	4,62	0,0123	5,36	0,0190
44,5	5,94	0,02298	5,06	0,0181	5,91	0,0212
47,5	6,59	0,0234	5,59	0,0195	6,47	0,0212
50,5	7,24	0,0234	6,11	0,0196	7,00	0,0209
53,5	7,90	0,02373	6,61	0,0134	7,55	0,0211
56,5	8,57	0,02424	6,91	0,0118	8,07	0,0210
59,5	9,25	0,02428	7,59	0,0171	8,58	0,0208
62,5	9,93	0,02473	8,12	0,0202	9,07	0,0205
65,5	10,63	0,02502	8,68	0,0204	9,57	0,0198
68,5	11,33	0,02528	9,19	0,0161	10,07	0,0195
71,5	12,04	0,02552	9,59	0,0146	10,57	0,0188
74,5	12,75	0,02558	10,01	0,0136	11,05	0,0193
77,5	13,47	0,02424	10,33	0,0150	11,54	0,0192
81,5	14,04	0,02034	10,86	0,0207	12,01	0,0189
84,5	14,71	0,02038	11,43	0,0213	12,48	0,0187
87,5	15,22	0,01954	11,98	0,0193	12,96	0,0187
90,5	15,82	0,02557	12,53	0,0205	13,43	0,0178
93,5	16,59	0,0254	13,07	0,0202	13,89	0,0182
96,5	17,28	0,02013	13,63	0,0206	14,35	0,0182
99,5	17,62	0,01575	14,20	0,0208	14,66	0,0180
102,5	18,27	0,02335	14,73	0,0189	15,11	0,0179
105,5	18,83	0,0155	15,25	0,0176	15,56	0,0146
108,5	18,87	-0,01205	15,70	0,0165	16,01	0,0144
111,5	19,28	0,009178			16,45	0,0173
114,5	19,63	0,01808			16,89	0,0173
117,5	20,15	0,01092			17,33	0,0171
120,5	20,41	0,006655				
123,5	20,48	0,00411				

Tabela A.11: Continuação

Reação 4		Reação 5		Reação 6		Reação 7	
M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
0,29	0,0185	0,04	0,0167	0,11	0,0125	0,07	0,0086
0,78	0,0182	0,44	0,0152	0,39	0,0105	0,26	0,0068
1,27	0,0166	0,80	0,0141	0,63	0,0092	0,41	0,0057
1,75	0,0151	1,13	0,0131	0,85	0,0083	0,55	0,0050
2,21	0,0143	1,44	0,0125	1,05	0,0076	0,66	0,0045
2,66	0,0133	1,75	0,0114	1,22	0,0070	0,77	0,0041
3,11	0,0130	2,00	0,0089	1,39	0,0065	0,87	0,0038
3,57	0,0129	2,19	0,0073	1,55	0,0062	0,96	0,0036
4,00	0,0127	2,38	0,0093	1,70	0,0059	1,04	0,0034
4,43	0,0124	2,65	0,0110	1,84	0,0056	1,12	0,0032
4,86	0,0122	2,92	0,0111	1,97	0,0054	1,20	0,0031
5,27	0,0120	3,19	0,0106	2,10	0,0052	1,28	0,0030
5,69	0,0118	3,45	0,0101	2,23	0,0050	1,35	0,0028
6,10	0,0116	3,70	0,0105	2,35	0,0049	1,42	0,0028
6,50	0,0114	3,96	0,0103	2,47	0,0047	1,49	0,0027
6,91	0,0112	4,21	0,0101	2,59	0,0046	1,55	0,0026
7,30	0,0110	4,45	0,0098	2,70	0,0045	1,61	0,0025
7,69	0,0108	4,69	0,0096	2,81	0,0044	1,68	0,0024
8,08	0,0107	4,93	0,0094	2,92	0,0043	1,74	0,0024
8,47	0,0106	5,16	0,0092	3,02	0,0042	1,79	0,0024
8,85	0,0104	5,39	0,0090	3,12	0,0042	1,85	0,0023
9,22	0,0103	5,61	0,0089	3,22	0,0041	1,91	0,0022
9,59	0,0101	5,83	0,0087	3,32	0,0040	1,96	0,0022
9,96	0,0099	6,05	0,0086	3,42	0,0039	2,02	0,0022
10,33	0,0098	6,25	0,0084	3,52	0,0038	2,07	0,0021
10,70	0,0096	6,46	0,0082	3,61	0,0038	2,12	0,0021
11,05	0,0094	6,67	0,0081	3,70	0,0038	2,17	0,0020
11,41	0,0093	6,86	0,0080	3,79	0,0037	2,22	0,0020
11,77	0,0092	7,05	0,0078	3,88	0,0036	2,27	0,0020
12,12	0,0090	7,25	0,0077	3,97	0,0036	2,32	0,0020
12,46	0,0085	7,43	0,0076	4,06	0,0035	2,37	0,0020
12,80	0,0080	7,62	0,0074	4,15	0,0035	2,42	0,0018
13,12	0,0086	7,80	0,0073	4,24	0,0034	2,46	0,0022
13,45	0,0084	7,99	0,0072	4,32	0,0034	2,52	0,0023
13,79	0,0082	8,17	0,0072	4,40	0,0034		

**Tabela A.12:** Etapas de regeneração (oxidação) dos ciclos reação-regeneração (reação à 600°C e 1,2 gmol m<sup>-3</sup> de metano e oxidação à 560°C e 30 min).

Tempo (min)	Oxid. 1 Massa (%)	Oxid. 2 Massa (%)	Oxid. 3 Massa (%)	Oxid. 4 Massa (%)	Oxid. 5 Massa (%)	Oxid. 6 Massa (%)	Oxid. 7 Massa (%)
0,5	94,11	99,87	99,75	100,4	100,7	100,5	102
1,5	92,09	99,17	98,68	99,64	100,7	98,33	100,8
2,5	89,87	98,16	96,69	98,02	100	95,14	98,28
3,5	87,44	96,72	93,88	95,25	98,14	91,5	94,82
4,5	84,84	94,6	90,54	91,41	95,22	87,61	91,06
5,5	81,98	91,79	87,01	87,99	91,82	83,61	87,05
6,5	78,83	88,25	83,45	84,89	88,19	79,54	83,82
7,5	75,43	84,41	79,84	82,08	84,4	75,49	81,89
8,5	71,81	80,4	76,2	79,45	80,58	71,52	80,65
9,5	68,11	76,83	72,6	76,21	79,2424	69,51	79,8
10,5	64,42	73,31	69,08	72,82	77,8	68,55	79,2
11,5	60,82	70,01	65,61	69,48	75,9305	67,94	78,77
12,5	57,34	66,63	62,2	66,21	73,5857	67,53	78,45
13,5	53,86	63,3	58,87	63,1	70,8379	67,25	78,22
14,5	50,52	60,06	55,62	60,21	67,8484	67,05	78,05
15,5	47,38	56,98	52,46	57,48	64,6413	66,91	77,93
16,5	44,45	54,06	49,41	54,66	61,1602	66,81	77,83
17,5	41,77	51,36	46,52	51,86	57,8726	66,75	77,76
18,5	39,47	48,7	43,77	48,87	56,2448	66,7	77,71
19,5	37,62	46,33	40,84	45,73	55,576	66,67	77,67
20,5	36,1	43,84	38,14	42,63	55,149	66,64	77,64
21,5	35,48	41,4	36,09	39,64	54,8669	66,63	77,64
22,5	35,17	39,18	35,49	37,47	54,6655	66,62	77,64
23,5	34,97	37,42	35,34	37,02	54,5204	66,61	77,64
24,5	34,82	35,39	35,23	36,81	54,4157	66,61	77,64
25,5	34,71	33,49	35,16	36,66	54,3351	66,61	77,64
26,5	34,62	32,49	35,1	36,55	54,2787	66,61	77,64
27,5	34,55	32,02	35,07	36,47	54,2303	66,61	77,64
28,5	34,5	31,73	35,04	36,42	54,1981	66,61	77,64

**Tabela A.13:** Etapas de reação dos ciclos reação-regeneração-redução (reação à 600°C e 1,2 g mol m<sup>-3</sup> de metano, oxidação à 560°C e 30 min e redução à 500°C, 5°C min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=80/20).

t (min)	Reação 1		Reação 2		Reação 3	
	M <sub>C</sub> (Mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
12	0,03	0,0035	0,2	0,0093	0,1	0,0091
15	0,39	0,0117	0,5	0,0131	0,4	0,0131
18	0,78	0,0147	0,8	0,0153	0,8	0,0156
21	1,19	0,0160	1,2	0,0169	1,2	0,0172
24	1,60	0,0157	1,7	0,0178	1,6	0,0180
27	2,04	0,0162	2,1	0,0185	2,1	0,0188
30	2,51	0,0178	2,6	0,0202	2,5	0,0194
33	2,99	0,0183	3,1	0,0203	3,0	0,0201
36	3,45	0,0184	3,6	0,0216	3,5	0,0206
39	3,95	0,0186	4,2	0,0227	4,0	0,0207
42	4,45	0,0193	4,8	0,0228	4,5	0,0210
45	4,96	0,0197	5,3	0,0228	5,0	0,0212
48	5,48	0,0202	5,9	0,0237	5,6	0,0200
51	6,00	0,0202	6,5	0,0241	6,0	0,0199
54	6,54	0,0207	7,1	0,0220	6,5	0,0215
57	7,07	0,0209	7,6	0,0236	7,1	0,0216
60	7,61	0,0207	8,2	0,0252	7,6	0,0215
63	8,17	0,0214	8,9	0,0254	8,1	0,0217
66	8,74	0,0217	9,5	0,0256	8,6	0,0219
69	9,30	0,0220	10,1	0,0259	9,2	0,0219
72	9,88	0,0221	10,8	0,0261	9,7	0,0219
75	10,47	0,0227	11,4	0,0262	10,3	0,0220
78	11,04	0,0225	12,1	0,0264	10,8	0,0220
81	11,63	0,0225	12,8	0,0267	11,3	0,0220
84	12,23	0,0232	13,4	0,0268	11,9	0,0220
87	12,84	0,0236	14,1	0,0267	12,4	0,0220
90	13,45	0,0236	14,8	0,0266	12,9	0,0219
93	14,07	0,0237	15,4	0,0265	13,5	0,0218
96	14,69	0,0243	16,1	0,0266	14,0	0,0227
99	15,30	0,0237	16,7	0,0267	14,6	0,0232
102	15,89	0,0237	17,4	0,0268	15,2	0,0232
105	16,41		18,1	0,0268	15,7	0,0230
108			18,7	0,0267	16,3	0,0230
111			19,4	0,0267	16,8	0,0230
114			20,1	0,0267	17,4	0,0229
117			20,7	0,0268	18,0	0,0229
120			21,4	0,0267	18,5	0,0228
123			22,1	0,0267	19,1	0,0227



Tabela A.13: Continuação

t (min)	Reação 4		Reação 5	
	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
12	0,3	0,0115	0,2	0,0090
15	0,6	0,0143	0,5	0,0135
18	1,0	0,0157	0,8	0,0149
21	1,4	0,0165	1,2	0,0155
24	1,8	0,0171	1,6	0,0158
27	2,2	0,0176	2,0	0,0162
30	2,6	0,0180	2,3	0,0165
33	3,1	0,0184	2,8	0,0167
36	3,5	0,0187	3,2	0,0169
39	4,0	0,0190	3,6	0,0170
42	4,4	0,0192	4,0	0,0171
45	4,9	0,0194	4,4	0,0171
48	5,4	0,0195	4,8	0,0172
51	5,9	0,0197	5,2	0,0172
54	6,4	0,0198	5,6	0,0171
57	6,8	0,0199	6,1	0,0171
60	7,3	0,0200	6,5	0,0170
63	7,8	0,0201	6,9	0,0169
66	8,3	0,0201	7,3	0,0169
69	8,8	0,0202	7,7	0,0168
72	9,3	0,0202	8,1	0,0168
75	9,8	0,0203	8,5	0,0167
78	10,3	0,0203	8,9	0,0166
81	10,8	0,0203	9,3	0,0166
84	11,3	0,0203	9,7	0,0143
87	11,8	0,0203	10,0	0,0153
90	12,3	0,0202	10,4	0,0163
93	12,7	0,0202	10,8	0,0162
96	13,2	0,0202	11,2	0,0161
99	13,7	0,0201	11,6	0,0160
102	14,2	0,0200	12,0	0,0159
105	14,7	0,0200	12,4	0,0158
108	15,2	0,0199	12,8	0,0157
111	15,7	0,0199	13,1	0,0156
114	16,2	0,0198	13,5	0,0154
117	16,7	0,0198	13,9	0,0154
120	17,1	0,0197	14,3	0,0153
123	17,6	0,0197	14,6	0,0152

**Tabela A.14:** Etapas de redução dos ciclos reação-regeneração-redução (reação à 600°C e 1,2 g/mol m<sup>-3</sup> de metano, oxidação à 560°C e 30 min e redução à 500°C, 5°C min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=80/20).

t (min)	Redução 1		Redução 2		Redução 3	
	M <sub>C</sub> (Mg)	Taxa (g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	M <sub>C</sub> (mg)	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
6	101,7	0,1026	100,6	0,0050	100,2	0,0238
9	101,4	0,1042	100,6	0,0074	100,2	0,0240
12	101	0,0617	100,5	0,0459	100,1	0,0221
15	101	0,0846	100,4	0,0351	100	0,0198
18	100,6	0,0616	100,3	0,0213	99,96	0,0562
21	100,5	0,0245	100,2	0,0180	99,48	0,2584
24	100,6	0,0062	100,2	0,1000	98,54	0,4126
27	100,4	0,1051	99,77	0,0904	96,95	0,6300
30	100	0,1138	99,32	0,3321	94,77	0,8084
33	99,62	0,2950	98,16	0,2716	92,36	0,7120
36	97,76	0,5714	97,48	0,2799	90,73	0,3349
39	97,09	0,0957	96,54	0,2176	90,1	0,1685
42	96,87	0,0866	96,17	0,1266	89,66	0,1560
45	96,53	0,1028	95,75	0,1833	89,12	0,2050
48	96,25	0,0917	94,93	0,4020	88,47	0,2100
51	95,98	0,1279	93,31	0,5848	87,88	0,1912
54	95,52	0,1301	91,72	0,4745	87,29	0,2114
57	95,16	0,1232	90,36	0,4085	86,61	0,2356
60	94,78	0,1338	89,22	0,3823	85,9	0,2243
63	94,32	0,1954	88,18	0,3439	85,28	0,1740
66	93,69	0,1851	87,06	0,3097	84,88	0,0987
69	93,2	0,1695	86,37	0,1904	84,66	0,0600
72	92,57	0,2891	85,95	0,1180	84,5	0,0484
75	91,5	0,3966	85,61	0,0930	84,37	0,0435
78	90,25	0,3930	85,37	0,0867	84,24	0,0409
81	89,19	0,3033	85,11	0,0659	84,13	0,0259
84	88,43	0,2054	84,97	0,0279	84,08	0,0135
87	87,94	0,1430	84,92	0,0228	84,05	0,0088
90	87,61	0,0843	84,84	0,0175	84,03	0,0059
93	87,32	0,1035	84,81	0,0088	84,01	0,0049
96	87,08	0,0604	84,8	-0,0003	84	0,0033
99	86,87	0,0757	84,81	-0,0086	83,99	0,0022
102	86,67	0,0523	84,82	0,0133	83,98	0,0019
105	86,54	0,0403	84,79	0,0087	83,98	0,0014
108	86,43	0,0322	84,73	0,0114	83,98	0,0012
111	86,34	0,0291	84,75	0,0006	83,97	0,0005
114	86,25	0,0269	84,7	0,0166	83,97	0,0008
117	86,18	0,0230	84,66	0,0083	83,97	0,0004
120	86,11	0,0219	84,65	0,0036	83,97	
123	86,05	0,0206	84,64	0,0022	83,97	
126	85,99	0,0175	84,63	0,0009	83,97	
129	85,94	0,0175	84,63	0,0004	83,97	
132	85,89	0,0157	84,63	0,0002	83,97	
135	85,84	0,0149				
138	85,8	0,0127				
141	85,76	0,0136				
144	85,72	0,0115				
147	85,69	0,0127				
150	85,65	0,0114				
153	85,62	0,0098				
156	85,59	0,0105				
159	85,56	0,0084				
162	85,54	0,0086				
165	85,51	0,0097				

Tabela A.14: Continuação

t (min)	Redução 4		Redução 5	
	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	M <sub>C</sub> mg	Taxa g <sub>C</sub> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
6	100,3	0,0090	100,3	0,0200
9	100,2	0,0185	100,2	0,0298
12	100,2	0,0192	100,1	0,0220
15	100,1	0,0190	100,1	0,0245
18	100	0,0654	99,98	0,0296
21	99,54	0,2340	99,69	0,2072
24	98,66	0,4733	98,9	0,3379
27	96,63	0,8161	97,25	0,8708
30	93,96	0,8905	94	1,1340
33	91,42	0,7315	90,46	1,0230
36	89,74	0,3722	88,43	0,3726
39	89,03	0,1795	87,82	0,1399
42	88,57	0,1540	87,49	0,1071
45	88,07	0,1674	87,16	0,1151
48	87,61	0,1394	86,82	0,1025
51	87,22	0,1314	86,53	0,1046
54	86,78	0,1651	86,19	0,1193
57	86,24	0,1860	85,81	0,1295
60	85,69	0,1715	85,42	0,1284
63	85,24	0,1202	85,06	0,0979
66	84,97	0,0651	84,84	0,0560
69	84,83	0,0419	84,71	0,0373
72	84,7	0,0414	84,6	0,0341
75	84,59	0,0349	84,51	0,0325
78	84,48	0,0338	84,41	0,0292
81	84,4	0,0179	84,34	0,0166
84	84,36	0,0108	84,31	0,0086
87	84,34	0,0082	84,28	0,0057
90	84,31	0,0064	84,27	0,0039
93	84,3	0,0055	84,26	0,0029
96	84,28	0,0044	84,25	0,0023
99	84,27	0,0039	84,25	0,0013
102	84,26	0,0033	84,24	0,0013
105	84,25	0,0029	84,24	0,0009
108	84,24	0,0023	84,24	0,0005
111	84,23	0,0026	84,24	0,0003
114	84,23	0,0022	84,24	0,0002
117	84,22	0,0017	84,24	
120	84,22	0,0014	84,24	
123	84,21	0,0015	84,24	
126	84,21	0,0012	84,24	
129	84,21		84,24	
132	84,21		84,23	

## A.6 Caracterização do Carbono – TPO

**Tabela A.15:** Resultados das TPOs de amostras de carbono formado na reação de decomposição do metano com diferentes temperaturas e concentrações de metano e após ciclos de regeneração por oxidação e por oxidação e redução.

T (°C)	600°C			0,854 gmol m <sup>-3</sup>			Ciclos de regeneração	
	0,585 gmol m <sup>-3</sup>	0,964 gmol m <sup>-3</sup>	1,203 gmol m <sup>-3</sup>	530°C	550°C	570°C	4 ciclos reg. por oxi + red	3 ciclos reg. por oxidação
	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )	Derivada (% °C <sup>-1</sup> )
43,8	0,0295	0,0242	0,0342	0,0525	0,0634	0,0327	0,0151	0,0119
46,2	0,0295	0,0242	0,0342	0,0683	0,0634	0,0327	0,0151	0,0119
49,6	0,0295	0,0226	0,0342	0,0799	0,0634	0,0327	0,0151	0,0119
54,4	0,0295	0,0222	0,0244	0,0794	0,0383	0,0327	0,0137	0,0114
60,0	0,0255	0,0215	0,0210	0,0661	0,0365	0,0265	0,0125	0,0107
65,5	0,0255	0,0202	0,0192	0,0502	0,0363	0,0272	0,0113	0,0099
70,6	0,0254	0,0188	0,0175	0,0412	0,0360	0,0281	0,0101	0,0091
75,5	0,0248	0,0175	0,0158	0,0374	0,0354	0,0282	0,0091	0,0084
80,2	0,0239	0,0166	0,0143	0,0358	0,0347	0,0273	0,0082	0,0078
84,9	0,0228	0,0158	0,0133	0,0349	0,0341	0,0259	0,0073	0,0072
89,7	0,0218	0,0152	0,0126	0,0341	0,0336	0,0244	0,0066	0,0068
94,7	0,0208	0,0146	0,0121	0,0332	0,0329	0,0230	0,0059	0,0064
99,6	0,0199	0,0140	0,0117	0,0319	0,0318	0,0217	0,0055	0,0063
104,6	0,0191	0,0134	0,0114	0,0305	0,0310	0,0205	0,0052	0,0061
109,5	0,0182	0,0129	0,0111	0,0290	0,0296	0,0194	0,0049	0,0060
114,5	0,0173	0,0124	0,0109	0,0274	0,0279	0,0184	0,0046	0,0057
119,4	0,0165	0,0120	0,0106	0,0259	0,0260	0,0175	0,0044	0,0055
124,4	0,0158	0,0117	0,0103	0,0245	0,0239	0,0168	0,0042	0,0053
129,3	0,0154	0,0115	0,0100	0,0232	0,0226	0,0162	0,0041	0,0052
134,3	0,0150	0,0114	0,0097	0,0221	0,0216	0,0155	0,0040	0,0051
139,3	0,0148	0,0113	0,0094	0,0212	0,0208	0,0151	0,0039	0,0050
144,2	0,0145	0,0112	0,0092	0,0205	0,0202	0,0148	0,0038	0,0049
149,2	0,0142	0,0111	0,0090	0,0199	0,0196	0,0146	0,0038	0,0048
154,2	0,0140	0,0109	0,0087	0,0194	0,0190	0,0143	0,0038	0,0047
159,2	0,0137	0,0108	0,0085	0,0191	0,0183	0,0140	0,0038	0,0046
164,2	0,0134	0,0106	0,0082	0,0187	0,0177	0,0136	0,0037	0,0045
169,1	0,0130	0,0104	0,0078	0,0184	0,0172	0,0133	0,0036	0,0044
174,1	0,0127	0,0101	0,0071	0,0180	0,0168	0,0129	0,0035	0,0043
179,1	0,0122	0,0096	0,0064	0,0176	0,0164	0,0125	0,0035	0,0042
184,1	0,0117	0,0091	0,0060	0,0172	0,0159	0,0121	0,0034	0,0041
189,1	0,0112	0,0086	0,0057	0,0165	0,0155	0,0116	0,0034	0,0039
194,1	0,0106	0,0081	0,0056	0,0157	0,0150	0,0112	0,0033	0,0037
199,1	0,0101	0,0078	0,0055	0,0146	0,0145	0,0107	0,0033	0,0035
204,1	0,0094	0,0075	0,0052	0,0136	0,0138	0,0101	0,0032	0,0034
209,1	0,0087	0,0073	0,0050	0,0127	0,0132	0,0095	0,0032	0,0033
214,1	0,0080	0,0071	0,0049	0,0118	0,0125	0,0088	0,0032	0,0033
219,1	0,0075	0,0070	0,0048	0,0112	0,0119	0,0082	0,0033	0,0030
224,1	0,0069	0,0069	0,0047	0,0106	0,0113	0,0075	0,0034	0,0028
229,2	0,0063	0,0068	0,0046	0,0102	0,0106	0,0070	0,0036	0,0026
234,2	0,0056	0,0068	0,0046	0,0099	0,0098	0,0065	0,0036	0,0024
239,2	0,0051	0,0069	0,0046	0,0098	0,0090	0,0060	0,0037	0,0025
244,2	0,0046	0,0071	0,0046	0,0099	0,0084	0,0055	0,0038	0,0024
249,2	0,0042	0,0074	0,0046	0,0102	0,0079	0,0049	0,0039	0,0025
254,3	0,0036	0,0077	0,0047	0,0105	0,0073	0,0042	0,0042	0,0026
259,3	0,0030	0,0080	0,0048	0,0108	0,0065	0,0032	0,0043	0,0026
264,3	0,0022	0,0082	0,0049	0,0110	0,0055	0,0018	0,0045	0,0028
269,4	0,0012	0,0083	0,0050	0,0111	0,0039	0,0001	0,0048	0,0030

Tabela A.15: Continuação

T (°C)	600°C			0,854 gmol m <sup>-3</sup>			Ciclos de regeneração	
	0,585 gmol m <sup>-3</sup>	0,964 gmol m <sup>-3</sup>	1,203 gmol m <sup>-3</sup>	530°C	550°C	570°C	4 ciclos reg. por oxi + red	3 ciclos reg. por oxidação
	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )
274,4	-0,0003	0,0083	0,0051	0,0109	0,0021	-0,0020	0,0049	0,0032
279,4	-0,0021	0,0082	0,0051	0,0102	-0,0002	-0,0042	0,0052	0,0034
284,5	-0,0044	0,0080	0,0052	0,0090	-0,0026	-0,0064	0,0054	0,0035
289,5	-0,0068	0,0078	0,0052	0,0074	-0,0051	-0,0084	0,0054	0,0036
294,5	-0,0093	0,0075	0,0051	0,0057	-0,0072	-0,0101	0,0054	0,0036
299,5	-0,0115	0,0072	0,0050	0,0040	-0,0088	-0,0114	0,0052	0,0034
304,5	-0,0134	0,0069	0,0048	0,0023	-0,0099	-0,0124	0,0049	0,0030
309,6	-0,0149	0,0066	0,0046	0,0008	-0,0106	-0,0129	0,0046	0,0025
314,6	-0,0159	0,0062	0,0044	-0,0006	-0,0110	-0,0133	0,0042	0,0017
319,6	-0,0164	0,0050	0,0042	-0,0018	-0,0110	-0,0134	0,0039	0,0008
324,7	-0,0167	0,0041	0,0041	-0,0027	-0,0110	-0,0134	0,0038	-0,0002
329,7	-0,0168	0,0040	0,0040	-0,0033	-0,0109	-0,0134	0,0037	-0,0012
334,7	-0,0168	0,0045	0,0040	-0,0036	-0,0108	-0,0132	0,0035	-0,0020
339,8	-0,0166	0,0056	0,0042	-0,0037	-0,0107	-0,0129	0,0033	-0,0029
344,8	-0,0163	0,0061	0,0043	-0,0037	-0,0104	-0,0122	0,0031	-0,0036
349,9	-0,0157	0,0064	0,0046	-0,0035	-0,0097	-0,0110	0,0031	-0,0042
355,0	-0,0147	0,0068	0,0049	-0,0028	-0,0084	-0,0090	0,0031	-0,0050
360,0	-0,0132	0,0072	0,0052	-0,0015	-0,0063	-0,0062	0,0032	-0,0057
365,1	-0,0111	0,0078	0,0057	0,0006	-0,0029	-0,0023	0,0032	-0,0063
370,2	-0,0083	0,0084	0,0062	0,0038	0,0021	0,0027	0,0031	-0,0068
375,4	-0,0048	0,0093	0,0068	0,0084	0,0087	0,0090	0,0033	-0,0071
380,5	-0,0006	0,0103	0,0076	0,0149	0,0172	0,0167	0,0033	-0,0073
385,6	0,0044	0,0114	0,0086	0,0232	0,0275	0,0255	0,0035	-0,0074
390,8	0,0104	0,0128	0,0096	0,0335	0,0389	0,0355	0,0038	-0,0072
396,0	0,0173	0,0144	0,0109	0,0454	0,0514	0,0465	0,0041	-0,0069
401,2	0,0255	0,0160	0,0125	0,0585	0,0643	0,0586	0,0045	-0,0064
406,4	0,0351	0,0175	0,0144	0,0728	0,0775	0,0716	0,0049	-0,0056
411,7	0,0462	0,0201	0,0168	0,0878	0,0910	0,0854	0,0053	-0,0047
417,0	0,0590	0,0239	0,0195	0,1035	0,1044	0,0999	0,0059	-0,0035
422,3	0,0735	0,0289	0,0227	0,1200	0,1180	0,1150	0,0065	-0,0020
427,7	0,0897	0,0345	0,0264	0,1367	0,1317	0,1307	0,0074	-0,0001
433,0	0,1072	0,0402	0,0308	0,1533	0,1457	0,1472	0,0085	0,0021
438,4	0,1258	0,0469	0,0361	0,1700	0,1601	0,1648	0,0097	0,0048
443,8	0,1449	0,0547	0,0422	0,1875	0,1754	0,1842	0,0113	0,0082
449,1	0,1643	0,0637	0,0495	0,2072	0,1923	0,2062	0,0131	0,0122
454,5	0,1838	0,0740	0,0579	0,2295	0,2114	0,2461	0,0153	0,0170
460,0	0,2036	0,0857	0,0677	0,2537	0,2337	0,2461	0,0182	0,0229
465,4	0,2242	0,0989	0,0791	0,2537	0,2337	0,4142	0,0216	0,0300
471,0	0,2462	0,1139	0,0922	0,3029	0,2747	0,7877	0,0257	0,0386
476,6	0,2703	0,1313	0,1074	0,7137	0,5237	1,0150	0,0308	0,0493
482,4	0,2973	0,1510	0,1252	0,5846	0,9105	1,2340	0,0373	0,0623
488,3	0,3282	0,1738	0,1461	0,6251	1,0380	1,1990	0,0453	0,0785
494,3	0,3647	0,2008	0,1708	0,6198	0,9517	1,1660	0,0554	0,0986
500,4	0,4069	0,2387	0,2006	0,5376	0,9828	0,7355	0,0680	0,1236
506,2	0,4513	0,2387	0,2433	0,2908	0,5538	0,3501	0,0842	0,1571
511,3	0,4895	0,4150	0,2433	0,2509	0,2987	0,2964	0,1052	0,1571
516,0	0,5086	0,6686	0,4200	0,2631	0,2712	0,3184	0,1333	0,3234
520,5	0,5073	0,9723	0,6854	0,2740	0,2884	0,3445	0,2017	0,8238
525,1	0,4950	1,2310	0,9313	0,2786	0,3048	0,3666	0,2017	1,0230
529,5	0,4785	1,0830	1,0740	0,2770	0,3153	0,3794	0,4983	1,0230
533,9	0,4586	1,0830	1,0920	0,2722	0,3188	0,3801	0,8398	1,0220

Tabela A.15: Continuação

T (°C)	600°C			0,854 gmol m <sup>-3</sup>			Ciclos de regeneração	
	0,585 gmol m <sup>-3</sup>	0,964 gmol m <sup>-3</sup>	1,203 gmol m <sup>-3</sup>	530°C	550°C	570°C	4 ciclos reg. por oxi + red	3 ciclos reg. por oxidação
Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )	Derivada (%°C <sup>-1</sup> )
538,3	0,4343	1,0100	1,0500	0,2644	0,3155	0,3683	1,0510	0,9390
542,6	0,4060	0,6465	0,9010	0,2521	0,3054	0,3472	1,0510	0,9018
546,8	0,3745	0,4801	0,8636	0,2327	0,2892	0,3224	1,0660	1,0380
551,1	0,3415	0,4865	0,6487	0,2084	0,2687	0,2965	1,3080	1,2010
555,4	0,3087	0,4969	0,6420	0,1836	0,2459	0,2711	1,5840	1,2200
559,8	0,2773	0,4961	0,6454	0,1603	0,2230	0,2466	1,5350	1,2560
564,1	0,2482	0,4791	0,6375	0,1383	0,2006	0,2236	1,5380	1,2330
568,6	0,2217	0,4482	0,6105	0,1172	0,1791	0,2026	1,5970	0,7068
573,1	0,1978	0,4076	0,5604	0,0975	0,1580	0,1828	0,7848	0,4824
577,6	0,1763	0,3628	0,4984	0,0795	0,1371	0,1634	0,4494	0,3641
582,2	0,1569	0,3173	0,4362	0,0631	0,1168	0,1435	0,3728	0,3418
586,8	0,1391	0,2730	0,3762	0,0485	0,0970	0,1231	0,3070	0,3114
591,5	0,1224	0,2310	0,3205	0,0361	0,0783	0,1026	0,2425	0,2681
596,1	0,1062	0,1915	0,2693	0,0258	0,0611	0,0828	0,1809	0,2154
600,8	0,0905	0,1550	0,2229	0,0177	0,0460	0,0647	0,1268	0,1613
605,5	0,0755	0,1218	0,1809	0,0118	0,0334	0,0487	0,0834	0,1130
610,2	0,0613	0,0927	0,1427	0,0073	0,0232	0,0351	0,0514	0,0744
614,9	0,0482	0,0680	0,1088	0,0043	0,0154	0,0240	0,0298	0,0463
619,7	0,0367	0,0477	0,0795	0,0023	0,0098	0,0155	0,0161	0,0272
624,5	0,0267	0,0318	0,0554	0,0011	0,0059	0,0093	0,0081	0,0152
629,3	0,0186	0,0201	0,0366	0,0005	0,0034	0,0053	0,0038	0,0081
634,2	0,0122	0,0119	0,0228	0,0002	0,0019	0,0029	0,0016	0,0042
639,1	0,0075	0,0065	0,0133	0,0000	0,0010	0,0014	0,0005	0,0021
644,0	0,0044	0,0032	0,0070	0,0000	0,0006	0,0008	0,0001	0,0009
649,0	0,0024	0,0012	0,0033	-0,0001	0,0003	0,0004	-0,0001	0,0002
654,0	0,0012	0,0002	0,0013	-0,0002	0,0003	0,0003	-0,0003	-0,0001
659,0	0,0006	-0,0003	0,0004	-0,0003	0,0003	0,0003	-0,0004	-0,0002
663,9	0,0002	-0,0004	-0,0001	-0,0004	0,0003	0,0003	-0,0004	-0,0003
668,9	0,0001	-0,0005	-0,0003	-0,0004	0,0004	0,0001	-0,0004	-0,0004
673,9	0,0001	-0,0005	-0,0004	-0,0005	0,0003	0,0001	-0,0004	-0,0004
678,9	0,0001	-0,0005	-0,0005	-0,0005	0,0002	0,0001	-0,0005	-0,0005
683,9	0,0000	-0,0005	-0,0005	-0,0003	0,0001	0,0000	-0,0006	-0,0004
688,9	0,0000	-0,0006	-0,0005	-0,0002	0,0000	0,0000	-0,0006	-0,0005
693,9	-0,0001	-0,0006	-0,0005	-0,0002	0,0000	-0,0001	-0,0005	-0,0005
698,9	-0,0002	-0,0006	-0,0005	-0,0003	0,0000	0,0000	-0,0005	-0,0006
708,9	-0,0002	-0,0007	-0,0005	-0,0005	-0,0001	0,0000	-0,0006	-0,0006
713,9	-0,0001	-0,0007	-0,0006	-0,0006	0,0000	0,0000	-0,0007	-0,0005
718,9	-0,0001	-0,0007	-0,0006	-0,0006	0,0000	-0,0001	-0,0007	-0,0005
723,9	-0,0002	-0,0007	-0,0006	-0,0006	0,0000	-0,0001	-0,0007	-0,0005
733,9	-0,0003	-0,0006	-0,0006	-0,0007	-0,0002	-0,0003	-0,0008	-0,0007
738,9	-0,0003	-0,0006	-0,0006	-0,0008	-0,0002	-0,0003	-0,0008	-0,0007
748,9	-0,0003	-0,0007	-0,0007	-0,0011	-0,0004	-0,0003	-0,0009	-0,0007
753,9	-0,0004	-0,0007	-0,0008	-0,0012	-0,0004	-0,0003	-0,0008	-0,0008
763,9	-0,0005	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0003	-0,0004	-0,0009	-0,0008
768,9	-0,0005	-0,0008	-0,0008	-0,0007	-0,0002	-0,0004	-0,0009	-0,0008
773,9	-0,0005	-0,0008	-0,0008	-0,0007	-0,0002	-0,0005	-0,0010	-0,0008
778,8	-0,0005	-0,0008	-0,0008	-0,0008	-0,0001	-0,0005	-0,0009	-0,0009
783,8	-0,0005	-0,0008	-0,0010	-0,0009	-0,0002	-0,0005	-0,0008	-0,0009