



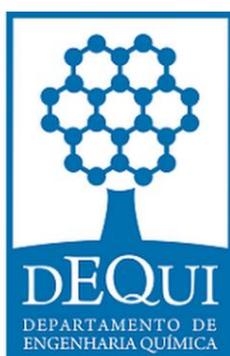
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO – AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso

Autora: Aline Posteral Silva

Orientador: Oscar W. Perez Lopez



Porto Alegre, junho de 2018.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Decomposição Catalítica do Metano (DCM)	4
2.2 Reagentes	5
2.3 Produtos gerados pela DCM	6
2.4 Catalisador	7
2.4.1 Tipos de Catalisadores.....	7
2.4.2 Cobalto-Alumínio.....	9
2.4.3 Métodos de preparo.....	9
2.5 Ativação do Catalisador	10
2.6 Desativação do Catalisador	11
3 METODOLOGIA	14
3.1 Preparo da Amostra	14
3.2 Testes de Temperatura	16
3.3 Testes de Taxa Molar	17
3.4 Teste de Redução	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1 Influência da Temperatura	20
4.1.1 Rampa de Temperatura.....	20
4.1.2 Temperatura Constante.....	21
4.2 Influência da taxa molar	22
4.3 Influência do método de ativação	24
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
6 REFERÊNCIAS	27

AGRADECIMENTOS

Deixo, primeiramente, meu agradecimento a minha família, especialmente aos meus pais, Lino e Ilda, por me proporcionarem uma educação de qualidade e garantirem condições para que eu pudesse me dedicar ao curso. Ao meu irmão, Filipe, pelo apoio e amizade constante, apesar da distância.

Ao professor Oscar W. Perez Lopez, pelos ensinamentos repassados e por, prontamente, se interessar e se disponibilizar para ser meu orientador. Ao Laboratório de Processos Catalíticos, por fornecer o suporte necessário para a pesquisa.

Agradeço aos meus amigos, especialmente ao Ícaro, pelo companheirismo e incentivo nas longas horas dedicadas para desenvolvimento desta monografia.

A todos que colaboraram para o sucesso deste trabalho, principalmente aos componentes da banca que investiram seu tempo e conhecimento.

Por fim, agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e a Escola de Engenharia por terem, não só oferecido um ensino de alto nível, como, também, proporcionado um crescimento pessoal imensurável.

RESUMO

Com o aumento da demanda de energia no mundo, e conseqüente risco de esgotamento das fontes de combustíveis convencionais, a busca por alternativas energéticas vem crescendo. Neste contexto, a utilização de hidrogênio está sendo cada vez mais desenvolvida, por se tratar de uma fonte renovável cuja queima não gera poluentes. No presente trabalho foi utilizado a decomposição catalítica do metano para produção de H₂, avaliando-se as condições de operação. O catalisador empregado foi de cobalto-alumínio na proporção 2:1, preparado pelo método de coprecipitação. Testes de atividade foram realizados em um reator tubular de leito fixo, e os produtos da reação foram analisados em linha utilizando-se cromatografia gasosa. Os fatores considerados para definir as melhores condições foram: conversão e estabilidade. Avaliando-se temperaturas entre 500 e 700°C, concluiu-se que a 600°C a reação apresenta melhor desempenho, com conversão de CH₄ de cerca de 33% por um tempo de quase 4h. Ao se analisar a atividade com diferentes vazões volumétricas de reagente, verificou-se que na menor vazão os resultados foram superiores, apresentando conversão de aproximadamente 54%. Comparando-se os métodos de ativação (redução com H₂ e ativação com CH₄) nas condições aplicadas não houve diferença significativa.

Palavras-chave: Decomposição catalítica do metano, cobalto-alumínio, hidrogênio, condições de operação.

ABSTRACT

Along with the boost in the world's energy demand, and the consequent depletion of conventional fuel sources, the search for power alternatives has been increasing. In this context, the use of hydrogen is being increasingly developed, because it is a renewable source which generates greenhouse free energy. In the present work the operational conditions were evaluated for the production of H₂ through the catalytic decomposition of methane. The catalyst used is cobalt-aluminum based in a proportion of 2:1, prepared by co-precipitation. Activity tests were performed in a fixed-bed tubular reactor, and the reaction products were analyzed using gas chromatography. To define the best conditions, the factors considered were conversion and stability. Reaction temperatures between 500 and 700°C were evaluated. At 600°C the reaction demonstrates better performance with a methane conversion of approximately 33% during almost 4h. Analyzing the activity using different methane volumetric flow rates, the lowest flow presented advantageous results showing a conversion about 54%. Comparing the activation methods (reduction with H₂ and activation using CH₄) there were no major differences.

Keywords: catalytic decomposition of methane, cobalt-aluminum, hydrogen, operational conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Catalisador Co-Al não calcinado.....	14
Figura 2: Etapas da metodologia empregada.	15
Figura 3: Sistema forno-cromatógrafo.....	16
Figura 4: Exemplo de cromatograma.	19
Figura 5: Rampa de temperatura	21
Figura 6: Testes a temperatura constante.....	22
Figura 7: Testes a vazão constante	23
Figura 8: Comparação métodos de redução	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teste de temperatura	17
Tabela 2: Teste 6 –Influência da Taxa molar	17
Tabela 3: Testes de taxa molar	18
Tabela 4: Conversão média da Rampa de Vazões.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DCM	Decomposição catalítica do metano
ProCat	Laboratório de Processos Catalíticos
COx	Óxidos de carbono
H₂	Gás hidrogênio
CH₄	Metano
C	Carbono
ΔH_{288K}	Entalpia de reação a temperatura de 288K
H₂O	Água
Co	Cobalto
Al	Alumínio

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o cenário mundial tem sido revolucionado por dois principais fatores: geração de energia e preservação do meio ambiente. Atualmente, em qualquer processo, é de extrema importância a avaliação da demanda energética e dos possíveis impactos ao meio ambiente.

De acordo com o World Energy Outlook 2012, o consumo de energia deve crescer em mais de 30% até o ano de 2035 (International Energy Agency, 2012). Entretanto, o principal recurso utilizado, os combustíveis fósseis, não é renovável e gera demasiada liberação de gases poluentes. Além disso, as fontes renováveis mais desenvolvidas, como eólica, solar e elétrica, são responsáveis por apenas cerca de 10% da produção total de energia, não sendo suficiente para suprir a demanda requerida. Desta forma, a procura por fontes alternativas de “energia limpa” tem se tornado incessante.

O uso do hidrogênio como combustível é promissor, pois possui elevado poder calorífico e não gera poluentes. Sua aplicação majoritária é em células combustíveis, que convertem energia química em energia elétrica, gerando somente água como resíduo. A fim de se desenvolver a obtenção sustentável de hidrogênio, novas tecnologias buscam a utilização de metano como matéria prima. Por ser o principal constituinte do gás natural e do biogás, uma vantagem do metano é o seu baixo custo. Porém, devido às ligações covalentes estáveis entre o carbono e o hidrogênio, são necessárias elevadas temperaturas para “quebrar” esta molécula. Logo, a utilização de catalisadores, levando a diminuição considerável da energia de ativação da reação, é essencial para tornar o processo viável.

A decomposição catalítica do metano (DCM) produz hidrogênio e carbono sólido, sem liberar óxidos de carbono. Assim, não há necessidade de etapa adicional de separação do gás de interesse. Segundo Konieczny et al. (2008), os catalisadores mais ativos para esta decomposição são metais de transição como cobalto, níquel e ferro. A literatura sugere, ainda, que o cobalto co-precipitado em outro metal, como o alumínio, forma óxidos mistos que conferem elevada estabilidade térmica e maior dispersão das partículas metálicas (Li, Tan, Evans, & Duan, 2005).

Visando intensificar a produção de hidrogênio, o objetivo do presente trabalho é analisar as condições de operação do processo de DCM. Para tal, utilizou-se Co-Al como catalisador, e avaliou-se a influência dos parâmetros: temperatura, vazão e método de ativação. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O grupo de pesquisa deste laboratório já vem desenvolvendo trabalhos nesta área há algum tempo, mas geralmente com ênfase no catalisador.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Eventos históricos, como a revolução industrial no século XVIII e a crise do petróleo em 1973, marcaram uma drástica mudança na economia mundial, que passou a depender fundamentalmente da disponibilidade de recursos energéticos. Este aspecto impacta também no desenvolvimento social, influenciando nas decisões estratégicas das empresas e nas políticas governamentais (Queiroz, Almeida, Bomtempo, Looty & Bicalho, 2017). Com isso, ocorreu um aumento expressivo nos estudos relacionados ao uso eficiente dos recursos naturais e a apropriação de novas tecnologias (V. da Rosa, 2014).

Como uma alternativa aos combustíveis convencionais, que estão se esgotando e aumentam os índices de poluição, a produção de hidrogênio vem tomando grandes proporções. É considerada uma fonte de energia limpa, cuja demanda tem crescido devido aos processos de Hidrotratamento na indústria do petróleo e em células combustíveis. Apesar da ideia inicial de que a economia de hidrogênio seria movida pela produção através da eletrólise da água, 90% do H₂ gerado atualmente vem dos processos de Reforma.

Os processos de Reforma ocorrem em várias etapas, e utilizam o gás natural para produzir gás de síntese (CO_x e H₂) (P. Balestieri, 2014). Dentre os métodos de reforma, pode-se citar: Reforma a vapor, Reforma a seco, oxidação parcial e pirólise de hidrocarbonetos. Apesar da alta eficiência desses métodos, chegando a atingir 50% de rendimento, e seu custo razoavelmente baixo, há elevada emissão de poluentes. Pelo menos 1 mol de CO₂ é gerado a cada 1 mol de metano convertido, sendo necessárias etapas posteriores de purificação (Zhang T, 1988).

Além destes métodos, outras opções têm sido amplamente avaliadas, tais como: gaseificação de biomassa, eletrólise da água e processos fermentativos (Hermes, Perez-Lopez, & Lansarin, 2010). Infelizmente, o grande investimento inicial torna estes métodos economicamente não vantajosos para produção em larga escala. Neste contexto, um método alternativo conhecido como “decomposição catalítica do

metano” tem despertado grande interesse, por se tratar de uma reação simples, em um único estágio, com baixo custo e livre da emissão de óxidos de carbono.

2.1 Decomposição Catalítica do Metano (DCM)

No processo de decomposição catalítica a quebra do metano é realizada em temperaturas moderadas na presença de um catalisador. O metano é decomposto em carbono sólido e gás hidrogênio, não sendo necessária nenhuma etapa de purificação ou separação de gases. De acordo com a estequiometria da reação, ocorre um aumento no número de mols, e, conseqüentemente, um aumento de volume, fazendo com que a reação seja favorecida a baixas pressões, usualmente à pressão atmosférica (Inoue, et al., 2008). A reação é endotérmica e está indicada a seguir (U.P.M. Ashik, 2015):



Sua principal vantagem é a possibilidade de ser executada sem emissão de poluentes, desde que seja conduzida na ausência de oxigênio (C. de Escobar, 2012). Como o hidrogênio produzido é de alta pureza, pode ser diretamente utilizado como combustível em células de hidrogênio ou motores de combustão interna. Além disso, em condições específicas, o carbono produzido pode ser depositado na forma de nanotubos, que possuem grande valor agregado na indústria (Perez-Lopez & Senger, 2004).

De acordo com Ashik (2015), o mecanismo da DCM normalmente se baseia em cinco etapas:

- i) Difusão intrapartícula e adsorção do metano no catalisador.
- ii) Reação levando a quebra progressiva das quatro ligações C-H.
- iii) Dessorção das moléculas de hidrogênio formadas pela junção do hidrogênio atômico adsorvido, seguida da liberação da fase gasosa.
- iv) Difusão do carbono atômico da face interna até a face externa do catalisador devido ao gradiente de concentração. A formação de carbono cristalino pode levar a deposição de sólido no catalisador e sua conseqüente desativação.

v) Nucleação do carbono seguida da formação e crescimento de nanofibras.

Diferentes características do catalisador podem afetar a taxa de decomposição do metano e a migração dessas espécies na sua superfície, como: composição, tamanho das partículas, dispersão e o tipo de suporte (M. da Silva, M. de Oliveira, F. Guarino, & B. Passos, 2008). Outros fatores importantes são as condições com que se manipula a reação, incluindo temperatura e vazão dos reagentes. De acordo com a literatura, em reações endotérmicas, um aumento de temperatura contribui para uma maior dissociação do reagente e para maior taxa de difusão no catalisador (Zhang, Ge, & Xu, 2011). Em contrapartida, altas vazões de reagente diminuem o tempo de residência e aumentam o depósito de carbono, assim reduzindo a concentração de hidrogênio produzido (Suelves, Lázaro, Moliner, Corbella, & Palacios, 2005). Assim sendo, se conclui que a DCM é favorecida em elevadas temperaturas e baixas vazões.

2.2 Reagentes

O único reagente deste processo é o metano. Sua fórmula molecular é CH_4 , e é o hidrocarboneto mais simples existente da natureza. Em condições normais de temperatura e pressão encontra-se no estado gasoso. Poderiam ser utilizados outros hidrocarbonetos com o mesmo objetivo, porém este é o mais vantajoso por possuir maior razão H/C e ter um custo relativamente baixo (C. de Escobar, 2012).

Suas principais fontes naturais são depósitos geológicos, geleiras e o manto terrestre. Atualmente as atividades de pecuária têm aumentado muito as emissões deste gás. Metano é o constituinte predominante do gás natural (cerca de 80%), que resulta da degradação de matéria orgânica e de fósseis de animais (Demirbas, 2010). Por ser altamente inflamável, é comumente utilizado como combustível para veículos.

Sendo considerado um causador do efeito estufa, juntamente com o CO_2 , a grande quantidade de CH_4 emitida para atmosfera é preocupante por potencializar o aquecimento global (EPA, 2018). Então, a utilização deste gás como matéria prima torna-se benéfica pois, além de produzir uma energia limpa, ainda contribui para o consumo de um agente poluente.

2.3 Produtos gerados pela DCM

Os produtos da DCM são, basicamente, hidrogênio e carbono. Neste trabalho o objetivo principal é a obtenção do gás hidrogênio, entretanto a possível formação de nanotubos de carbono expande as aplicações dos produtos deste processo. Estudos científicos dão ênfase tanto para o hidrogênio quanto para os nanotubos de carbono.

O hidrogênio é considerado o elemento químico mais simples com número atômico igual a um (1). Devido às suas propriedades singulares, não é enquadrado em nenhum grupo da tabela periódica. Mesmo sendo o elemento mais abundante no universo, constituindo cerca de 75% em massa, sua obtenção natural como gás diatômico na Terra é escassa (M. V. M. Souza, 2009). Por ter baixa densidade, ele tende a escapar facilmente da atmosfera. Logo, a maior parte do hidrogênio da Terra está combinada quimicamente com outros elementos como carbono (nos hidrocarbonetos) e oxigênio (na água). Sendo assim, H₂ é o terceiro elemento mais abundante na superfície do nosso planeta. Este elemento também é associado a formação das estrelas, pois tem papel vital como fonte de energia, sendo então encontrado em abundância nestes corpos celestiais (NASA, s.d.).

Por ser o elemento que possui maior quantidade de energia por unidade de massa (121000kJ/kg), o hidrogênio é uma das alternativas mais desenvolvidas para substituição dos combustíveis fósseis (C. de Escobar, 2012). Além disso, também é amplamente utilizado na indústria da amônia, refinarias de petróleo e indústria de fármacos (Armor, 1999).

O carbono é o elemento presente na maior quantidade de compostos químicos, com quase dez milhões de combinações (Sanquetta, 2006). Nas condições de pressão e temperatura ambientes encontra-se como sólido, normalmente na forma de seus isótopos estáveis (12C e 13C). Está presente majoritariamente no calcário, dióxido de carbono, minas de carvão e no petróleo. Suas propriedades físicas variam de acordo com sua forma alotrópica: grafite, diamante, fulerenos. Na última forma citada, destacam-se os nanotubos de carbono (NTC), que foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima, e têm despertado grande interesse desde então (Li, Tan, Evans, & Duan, 2005).

Dependendo das condições de reação e dos catalisadores empregados na DCM, pode-se produzir carbono filamentar ou nanotubos de carbono (M. da Silva, M. de Oliveira, F. Guarino, & B. Passos, 2008). Os NTC são caracterizados por sua nanoestrutura cilíndrica com extremidades hemiesféricas. Podem pertencer a categoria de parede simples (SWNT - single-wall nanotubes), constituído de apenas uma camada cilíndrica de grafite; ou de paredes múltiplas (MWNT - multi-walls nanotubes), formado por vários cilindros concêntricos (C. de Escobar, 2012). Devido às fortes ligações entre os átomos de carbono, estas estruturas têm grande estabilidade e resistência mecânica. Estudos demonstram que os nanotubos de carbono são as fibras mais resistente que existem, podendo ser até 100 vezes mais fortes do que as ligas de aço carbono comerciais (Vairavapandian, Vichchulada, & Lay, 2008).

Estas propriedades, juntamente com a alta condutividade, fazem com que os NTC sejam considerados materiais pioneiros da Nanotecnologia. Além disso, por serem pequenos e leves, possuem enorme potencial de utilização na medicina, como sensores para diagnóstico e tratamentos (P. Castro, O. Verbel, & R. Padilla, 2013). Devido a extensa gama de aplicação destes materiais, muitos autores tratam o carbono formado pela DCM como produto principal, e hidrogênio como subproduto.

2.4 Catalisador

Com o passar dos anos, diversos procedimentos têm sido adaptados para tornar a DCM viável em condições moderadas. A literatura indica que a reação térmica só começa a acontecer com temperaturas superiores a 1200°C, sendo assim fundamental a presença de um catalisador (U.P.M. Ashik, 2015). Estudos mostram que a quebra inicial das ligações C-H é a etapa determinante deste processo, e é totalmente dependente do tipo de catalisador. Entre os materiais mais testados destacam-se os metálicos e de carbono. Além destes, também há fontes referente ao emprego de sílica (P. Serrano, A. Botas, Pizarro, Moreno, & Gomez, 2015).

2.4.1 Tipos de Catalisadores

Carbono ativo tem sido usado como catalisador ou como suporte. Por serem estáveis, de custo relativamente baixo, resistentes a impurezas (como enxofre) e apresentarem

grande durabilidade os catalisadores de carbono têm se demonstrado promissores. Estudos mostram que ainda possuem a vantagem de suportar altas temperaturas (Muradov & Verizoglu, 2005). Segundo Ashik (2015), quando comparados com catalisadores metálicos, chegam a apresentar baixa taxa de desativação, porém também resultam numa menor conversão do metano e produção de carbono amorfo. Algumas outras formas de carbono também foram analisadas, como grafite, diamante, nanotubos e fulerenos, no entanto não se mostraram tão eficientes como o carbono ativo (Muradov N., 2001).

Tratando-se de materiais metálicos, os que ganharam mais atenção foram o níquel, cobalto e ferro. Estes compostos possuem baixo custo, estabilidade e maior atividade. Por serem metais de transição, têm seus orbitais “3d” parcialmente preenchidos e assim são capazes de interagir fortemente com as moléculas de metano (Dupuis, 2005). Após as etapas de difusão, a molécula de metano é adsorvida na superfície do catalisador e ocorre a transferência de parte dos seus elétrons para os orbitais não-preenchidos. Isto leva a desestabilização da molécula, levando a sua dissociação. Em geral, o mecanismo da reação é similar para diferentes metais de transição. No entanto, variados fatores influenciam na estabilidade e atividade do catalisador, como: composição química, método de preparo (solvente empregado), tamanho do cristal, área específica e dispersão das partículas (M. da Silva, M. de Oliveira, F. Guarino, & B. Passos, 2008).

No caso de catalisadores com suportes, este acomoda as partículas do metal em sua superfície interna e externa e confere porosidade e resistência mecânica. O catalisador é polarizado por influência das cargas do suporte, alterando assim suas propriedades. Essa forte interação metal-suporte aumenta a dispersão, devido à diminuição de mobilidade (Li, Li, & Wang, 2011). Também pode ocorrer variações na cristalografia e densidade eletrônica do metal. Os suportes mais utilizados na DCM são a alumina e a sílica (Hermes, Perez-Lopez, & Lansarin, 2010).

Pesquisas apontam que o Ni é o metal mais ativo para DCM. Como apresenta temperatura máxima de operação de 600°C, muitos estudos têm sido realizados para melhorar as propriedades deste metal (Suelves et al., 2005). A partir da investigação com catalisadores de Ni e Co suportados com SiO₂ e Al₂O₃, concluiu-se que a

utilização de suporte de alumina confere maior estabilidade térmica ao catalisador (Frusteri, Italiano, Espro, Cannilla, & Bonura, 2012).

2.4.2 Cobalto-Alumínio

O uso de catalisadores a base de cobalto tem recebido maior atenção mais recentemente. Testes mostraram elevado desempenho com Co suportado em sílica, alumina e nióbia, em baixas temperaturas (450°C) (Silva et al., 2016). Em estudo realizado com catalisadores à base Co-Al em diferentes proporções, o melhor resultado foi obtido com a razão 2:1 (Hermes, Perez-Lopez, & Lansarin, 2010). Esses autores também testaram efeitos da adição de outros metais como magnésio, níquel, zinco e cobre, sem resultados promissores.

O. Calgaro & Perez-Lopez (2017) realizaram mais testes com o catalisador Co-Al, em porcentagens de Co entre 50-100%. Em geral, amostras com menor teor de Co demoraram mais tempo para iniciar a reação, enquanto amostras com elevados teores demonstraram alta taxa de desativação. Concluiu-se que a presença de óxidos mistos de Co e Al determina a atividade e estabilidade da reação, sendo que as amostras com menor razão Co/Al apresentaram melhores características por possuírem esses óxidos. Outros testes relatam a influência positiva da presença do suporte (Al) no catalisador, mostrando que o aumento no teor do Al causa um aumento na área específica do catalisador, sendo favorável para reação (Zardin & Perez-Lopez, 2017). Isso pode ser explicado considerando que os catalisadores com maior quantidade de Al apresentaram partículas menores.

2.4.3 Métodos de preparo

As técnicas e condições empregadas no preparo do catalisador influenciam diretamente nos resultados finais. Esta é a primeira etapa, que define qual será o tamanho da partícula e sua dispersão. Na DCM os principais métodos já utilizados são a impregnação, fusão e coprecipitação. Estes três métodos foram comparados utilizando catalisadores a base de níquel, resultando em maiores conversões para a

técnica de fusão (Echegoyen, et al, 2010). A mesma baseia-se na calcinação de uma mistura com nitratos do metal de interesse.

O método de coprecipitação baseia-se na precipitação simultânea a partir da nucleação. Consiste na adição de uma solução básica precipitante, usualmente Na₂CO₃ ou NaOH, à solução contendo os metais na forma de nitratos (Machado, 2017). Esta adição é realizada com agitação contínua, e controlando-se o pH e a temperatura. Ocorre formação de um precipitado, que é cristalizado. Em seguida os cristais devem ser lavados, filtrados, secos em estufa e calcinados. O último procedimento é empregado para eliminar alguns precursores provenientes da coprecipitação, e formar óxidos mistos com elevada estabilidade térmica e grande valor de área específica. Autores como O. Calgaro & Perez-Lopez (2017), Zardin & Perez-Lopez (2017) e C. de Escobar (2012) desenvolveram os catalisadores para a DCM utilizando esse método.

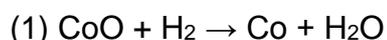
A impregnação é utilizada apenas quando se utiliza catalisador suportado. A técnica consiste, primeiramente, na obtenção do suporte para, em seguida, impregná-lo com uma solução contendo o nitrato do metal. A etapa seguinte, de calcinação, é realizada para evitar que o catalisador sofra alterações inesperadas durante a sua utilização. M. da Silva et al (2008) utilizaram este método para obter catalisadores de Co suportados em SiO₂, Al₂O₃ e Nb₂O₅, que foram testados na decomposição do metano a 450°C. Estudos realizados, também com catalisadores de cobalto, com o objetivo de comparar a impregnação com a coprecipitação, obtiveram conversões mais elevadas para o segundo método, a 600 e 700°C (Lauxen, Pereira, Lansarin, & Perez-Lopez, 2006).

2.5 Ativação do Catalisador

Para que a reação se inicie, é fundamental que o catalisador passe por um tratamento de redução, assumindo sua forma ativa (Nele, L. Moreno, & C. Andrade, 2007). No caso da utilização do cobalto, o Co⁺² ganha elétrons, passando para sua forma de Co⁰. A maneira com que isso ocorre depende do método de ativação empregado, que

vai influenciar no comportamento da taxa de reação. Para a DCM são utilizadas duas técnicas: redução com hidrogênio ou ativação com metano.

A primeira técnica consiste em reduzir o catalisador antes de iniciada a reação, utilizando o H₂ como agente redutor (reação 1). Já a segunda, fundamenta-se em utilizar a própria matéria prima (CH₄) para “auto ativar” o catalisador (reação 2). Como o metano é um redutor mais brando, a decomposição tende a ocorrer em temperaturas mais elevadas ou após um tempo maior, considerando que a amostra vai sendo reduzida ao longo da reação. De maneira oposta, na amostra pré-ativada os sítios já se encontram ativos no início da reação.



Fonte: Zardin & Perez-Lopez (2017).

Hermes, Perez-Lopez, & Lansarin (2010) testaram essas duas formas com catalisadores à base de cobalto e alumínio, e observaram que a amostra ativada com H₂ apresentou uma taxa inicial substancialmente maior do que com CH₄. Jana et al (2012) investigaram a influência do método de ativação na temperatura de reação e concluíram que a amostra pré-ativada começa a produzir hidrogênio em temperaturas inferiores.

2.6 Desativação do Catalisador

A principal dificuldade em processos catalíticos é conciliar um tempo de reação com a atividade do catalisador. A desativação catalítica corresponde à perda da atividade ou seletividade com o tempo (Fogler, 2009). Sendo assim, essa característica exige regeneração ou troca do material ao longo das utilizações. Em produções industriais de larga escala isso representa um custo elevado, considerando tanto o valor de troca do material quanto o período de parada para manutenção. O tempo de vida de um catalisador pode variar de alguns segundos, no caso do craqueamento catalítico, até anos no caso da síntese de amônia.

Na decomposição do metano utilizando catalisadores metálicos este aspecto é amplamente estudado. Em geral, a produção de hidrogênio no início do processo é extremamente alta, mas vai diminuindo rapidamente com o tempo. Vários autores, como Hermes, Perez-Lopez, & Lansarin (2010), comprovaram que a atividade cresce com o aumento da temperatura, até um limite, quando então a desativação se inicia. As principais formas de desativação são: envenenamento, depósito de carbono, degradação e sinterização (Abbas & Daud, 2009).

Na DCM a mais comum é a desativação por depósito de carbono. O mecanismo da reação envolve a adsorção do metano na superfície do catalisador, sua difusão através do metal, e precipitação do carbono nas partículas do metal originando filamentos. Entretanto, uma vez que o metal é reduzido a sua forma de cristal, os filamentos de carbono crescem, encapsulando os metais (U.P.M. Ashik, 2015). Conseqüentemente, a atividade do catalisador é afetada, já que a interação efetiva das moléculas de metano com os sítios ativos é impedida. O depósito de carbono amorfo dificulta a difusão mais do que a presença dos filamentos. Além disso, a excessiva deposição de carbono sólido formando aglomerados com o catalisador pode bloquear a passagem de gás pelo reator. Neste caso, ocorre um instantâneo aumento de pressão no sistema, podendo causar até explosões se a reação não for interrompida rapidamente.

Análises realizadas por O. Calgaro & Perez-Lopez (2017) utilizando catalisadores de Co-Al em diferentes proporções, a 700°C, mostraram altos valores iniciais de conversão seguida de rápida diminuição, para amostras contendo até 80% de carbono. Análises de Difração de Raio X (DRX) mostraram que o tamanho dos cristais antes e depois da reação praticamente não sofreu alteração, assim evidenciando que a desativação ocorreu por depósito de carbono. Já no caso da amostra contendo 90% de Co, as partículas de catalisador aumentaram significativamente, sendo então a desativação atribuída a sinterização.

Como alternativa para regenerar o catalisador, pode-se utilizar oxidação e gaseificação. O inconveniente destes processos é que a presença de oxigênio na corrente de entrada resulta na formação de CO₂. Com intuito de evitar poluentes, outra opção sugerida é a combinação de metano e eteno na alimentação (Malaika,

Krzyżyńska, & Kozłowski, 2010). Segundo estudos, a presença do eteno limita a desativação. Esta alternativa, porém, requer uma etapa extra de separação, já que o hidrogênio produzido não é puro.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo da Amostra

O catalisador foi preparado pelo método de coprecipitação, com razão de Co/Al=2, ou seja, 66,7% de cobalto e 33,3% de alumínio em base molar. O processo consistiu na adição de uma solução com concentração de 1M, contendo os precursores de Co e Al ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), em uma solução de carbonato de sódio 2M. A solução foi constantemente agitada por 1h, com temperatura de 50°C e pH em torno de 8,0. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo, lavada com água deionizada e armazenada em uma estufa a 80°C (Figura 1). Por fim, o material, já sólido, foi cuidadosamente moído e peneirado para obtenção de partículas entre o mesh 32 e o 42. O tamanho de partícula está entre 0,355 e 0,5mm para o catalisador sintetizado (O. Calgaro, & Perez-Lopez, 2017).

Figura 1: Catalisador Co-Al não calcinado.

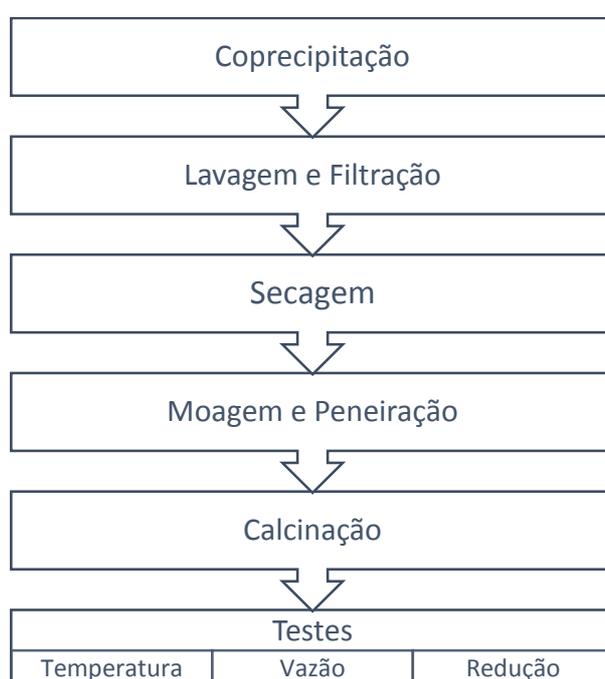


Fonte: P. Silva, Aline (2018).

A fim de eliminar possíveis impurezas e formar óxidos com grande estabilidade e área superficial, o catalisador foi calcinado em um reator tubular de quartzo de 1/2

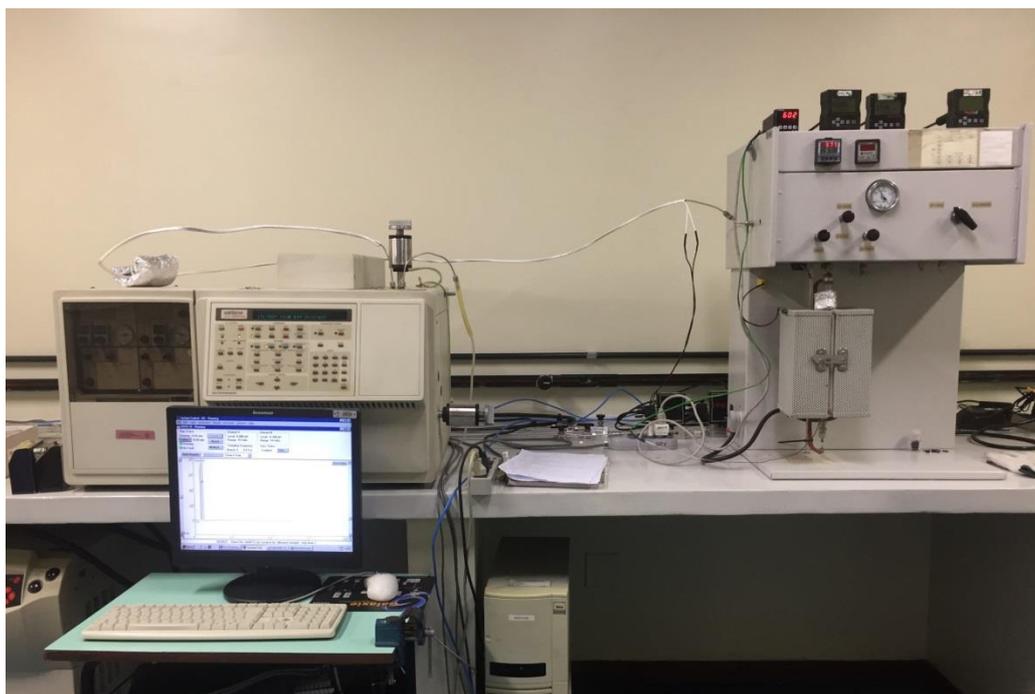
polegada, conectado em um forno elétrico da Termolab Equipamentos Ltda. Lã de quartzo foi utilizada para sustentar o material, o qual foi mantido em uma atmosfera com ar sintético em uma vazão de 50mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, até alcançar a temperatura de 600°C, que foi mantida por um período de 6h. A temperatura foi medida por um termopar do tipo K, e a vazão do gás foi monitorada por um controlador digital de vazão mássica (Sierra Instruments). A Figura 2 esquematiza as etapas da metodologia empregada.

Figura 2: Etapas da metodologia empregada.



Fonte: P. Silva, Aline (2018).

Os testes de atividade foram realizados no mesmo sistema reator-forno, utilizando cerca de 0,1g de catalisador. Os produtos da reação foram analisados em linha utilizando-se cromatografia gasosa (GC), em um equipamento modelo Varian 3600cx, com coluna empacotada Porapak Q e detector de condutividade térmica (TCD), utilizando nitrogênio como gás de arraste. Todos os testes foram iniciados utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura desejada. A Figura 3 ilustra o sistema forno-cromatógrafo utilizado em todos os testes, localizado no laboratório Procat da UFRGS.

Figura 3: Sistema forno-cromatógrafo.

Fonte: P. Silva, Aline (2018).

3.2 Testes de Temperatura

Primeiramente, investigou-se a influência da temperatura. A ordem dos testes está disposta na Tabela 1 e todos foram executados com uma vazão inicial constante de 10mL/min de metano e 90mL/min de nitrogênio. No primeiro teste foi feita uma rampa de temperaturas entre 500 e 700°C. Neste teste, as temperaturas de 500, 550, 600, 650 e 700°C foram mantidas constantes por 25min cada (5 injeções de 5min).

Através do resultado obtido no Teste 1, definiu-se as temperaturas para realizar reações prolongadas a temperatura constante (Testes 2, 3 e 4). A fim de garantir melhor confiabilidade de resultados, mais uma temperatura foi testada (Teste 5), após minuciosa análise dos testes realizados até o momento.

Tabela 1: Teste de temperatura

Teste temperatura	Descrição
1	Rampa
2	T= 550°C
3	T= 600°C
4	T= 650°C
5	T= 575°C

Fonte: P. Silva, Aline (2018).

3.3 Testes de Taxa Molar

O objetivo seguinte foi avaliar a influência da taxa molar inicial de reagentes, no caso, do gás metano. O valor de vazão total foi mantido em 100mL/min, por um tempo limite cuja pressão máxima aceita pelo sistema não fosse excedida. A Tabela 2 ilustra as proporções avaliadas no Teste 6, cada proporção foi mantida por 15min, e analisada em função do tempo (5 injeções de 3min). Conforme os resultados obtidos nos testes de temperatura, a condição escolhida para todos os testes de vazão foi de 600°C.

Tabela 2: Teste 6 –Influência da Taxa molar

Vazão CH4 \ Vazão N2	5	10	20	27	37
95	x				
90		x			
80			x		
73				x	
63					x

Fonte: P. Silva, Aline (2018).

Seguindo o mesmo raciocínio, e após avaliação dos resultados do Teste 6, foram realizados mais dois testes, mantendo-se a taxa molar inicial de metano constante. A Tabela 3 ilustra os testes de taxa molar.

Tabela 3: Testes de taxa molar

Teste de Taxa Molar	Vazão de metano (mL/min)
6	Rampa
7	5
8	20

Fonte: P. Silva, Aline (2018).

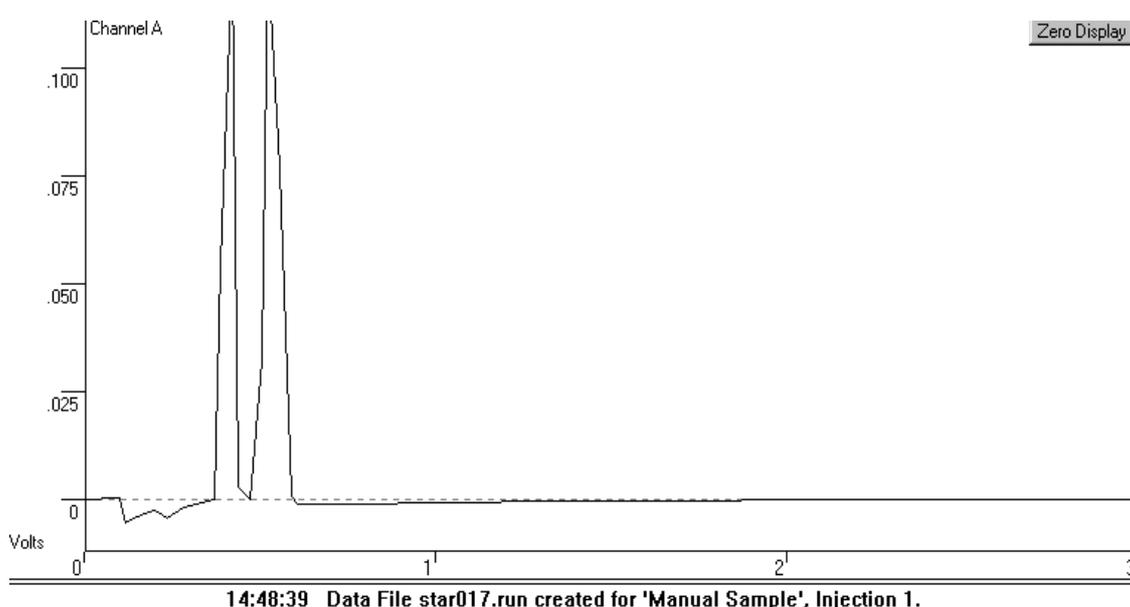
3.4 Teste de Redução

Por fim, com objetivo de comparar o método de ativação utilizado nas análises até então (autoativação), foi realizado um teste utilizando a pré-redução com hidrogênio (Teste 9). Neste teste, para o aquecimento da amostra foi utilizada uma vazão de 10mL/min de H₂ e 90mL/min de N₂. A reação foi mantida nas mesmas condições que o Teste 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram calculados através dos dados obtidos por GC. Esta análise forneceu picos característicos para os gases, cujas áreas são proporcionais às suas concentrações. O início da reação é identificado quando há indício de dois picos, um referente ao metano que não reagiu e outro ao hidrogênio produzido. Nos cromatogramas obtidos o hidrogênio aparece primeiro, com tempo de retenção em torno de 0,44min, e o CH₄ em torno de 0,56min. A Figura 4 exemplifica um cromatograma gerado. Os parâmetros considerados para definir as melhores condições foram: conversão e estabilidade.

Figura 4: Exemplo de cromatograma.



Fonte: P. Silva, Aline (2018).

Os valores de conversão do metano foram expressos pela fórmula abaixo. Para ajustar as áreas, é utilizado um fator de correção (resposta térmica) de valor igual a três, multiplicado pelo coeficiente estequiométrico do gás hidrogênio formado, que é dois.

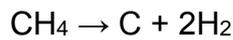
$$\text{Conversão} = \frac{\frac{H_2}{RT * 2}}{\frac{H_2}{RT * 2} + CH_4} * 100$$

Onde: H₂ = Área do pico de H₂.

CH₄ = Área do pico de CH₄.

RT = Resposta térmica.

Esta fórmula pode ser obtida pelas vazões molares, de acordo com a estequiometria da reação:



$$(F_{0\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4}) / 1 = F_{\text{C}} / 1 = F_{\text{H}_2} / 2$$

Logo, temos que: $F_{0\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4} = F_{\text{H}_2} / 2$ (1)

Considerando que a conversão é calculada pela seguinte relação entre a vazão molar de entrada e saída:

$$X_{\text{CH}_4} = (F_{0\text{CH}_4} - F_{\text{CH}_4}) / F_{0\text{CH}_4}$$
 (2)

Substituindo (1) em (2):

$$X_{\text{CH}_4} = (F_{\text{H}_2}/2) / (F_{\text{CH}_4} + F_{\text{H}_2}/2)$$

Onde: $F_{0\text{CH}_4}$ = Vazão molar de entrada de metano.

F_{CH_4} = Vazão molar de saída de metano.

F_{H_2} = Vazão molar de saída de hidrogênio.

F_{C} = Vazão molar de saída de carbono.

X_{CH_4} = Conversão de metano.

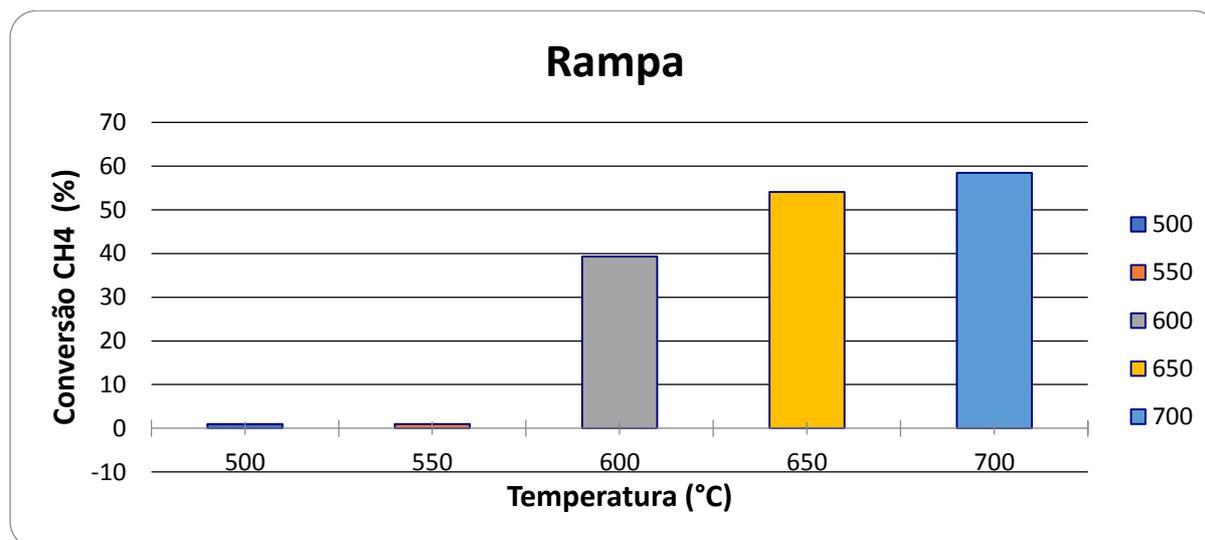
4.1 Influência da Temperatura

4.1.1 Rampa de Temperatura

O gráfico abaixo (Figura 5) ilustra os resultados obtidos para o Teste 1. Os valores do eixo vertical referem-se a média de conversão de CH₄ das 5 análises por GC, para cada temperatura de reação. Como esperado, o aumento de temperatura é acompanhado pelo aumento na produção de hidrogênio. Isso pode ser explicado pelo equilíbrio termodinâmico, já que por ser uma reação endotérmica, um aumento de

temperatura tende a deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. Além disso, elevadas temperaturas favorecem a dissociação do metano e aumentam a taxa de difusão pelo catalisador, assim aumentando a taxa da reação. As menores temperaturas, 500 e 550°C apresentaram conversão nula pois a amostra de catalisador ainda não havia sido reduzida.

Figura 5: Rampa de temperatura

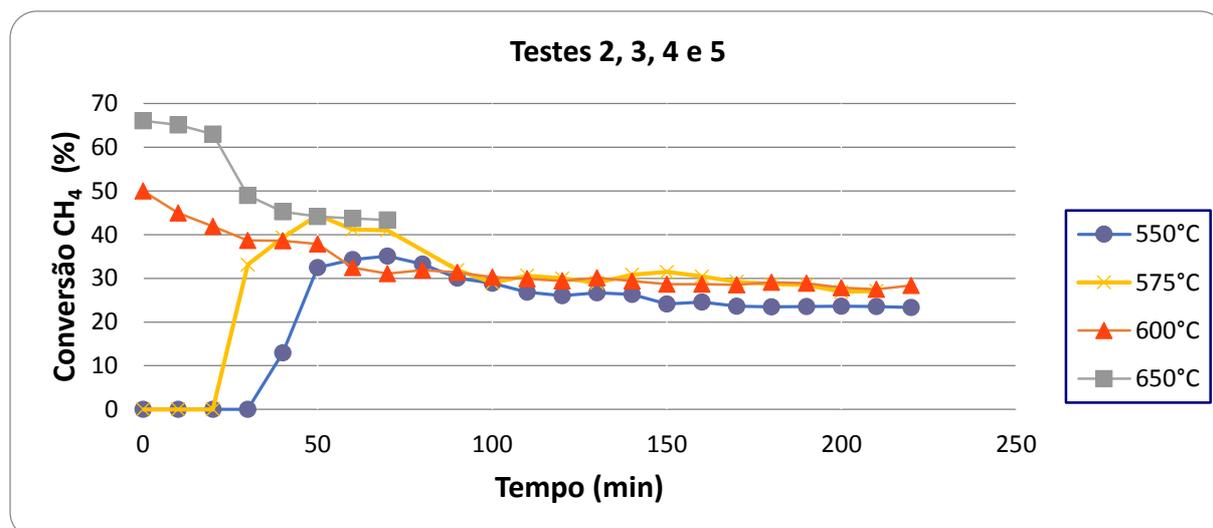


Fonte: P. Silva, Aline (2018).

4.1.2 Temperatura Constante

Analisando os resultados obtidos no teste 1, concluiu-se que a temperatura de 500°C é muito baixa para que a reação se inicie em um intervalo de tempo razoável. Já a temperatura de 700°C, mesmo apresentando alta conversão, mostrou aumento rápido de pressão no sistema, indicando desativação imediata. Então, foram realizados ensaios com as temperaturas intermediárias, até um tempo máximo em que a pressão do sistema não ultrapassasse 1,5bar. Os resultados dos testes 2, 3, 4 e 5 estão dispostos no gráfico abaixo (Figura 6), que relaciona a conversão do reagente com o tempo de reação a temperatura constante.

Figura 6: Testes a temperatura constante



Fonte: P. Silva, Aline (2018).

A maior temperatura (Teste 4), mesmo exibindo elevada conversão, demonstrou grande instabilidade, tendo que ser finalizada antes dos 80min devido ao excessivo aumento de pressão. A menor temperatura (Teste 2), além de resultar nas menores conversões ainda requereu um tempo de mais de 30min para começar a reagir. Portanto, concluiu-se que a temperatura de 600°C (Teste 3), curva vermelha, é a mais indicada por apresentar conversões razoavelmente altas desde o início da análise e se prolongar por um tempo de quase 4h, com baixa desativação.

Ao analisar a Figura 6 nota-se, ainda, que todos os testes apresentaram um momento em que a conversão caiu significativamente. No caso da maior temperatura, por exemplo, esta queda ocorreu entre 20 e 30min de reação. Este ponto evidencia o momento em que a vazão do gás nitrogênio foi setada a zero, devido ao aumento de pressão no sistema, e a reação passou a ser realizada apenas com metano.

4.2 Influência da taxa molar

A realização da rampa de taxas molares apresentou algumas dificuldades, em virtude do excessivo aumento de pressão à medida que a taxa molar inicial de metano foi sendo aumentada. Isso pode ser explicado devido ao excesso de metano no sistema, que eleva a taxa de decomposição. Conseqüentemente, há intensa deposição de

carbono, diminuindo a atividade do catalisador e bloqueando a passagem de gás pelo reator. Portanto, as maiores razões CH_4/N_2 não são vantajosas para esta aplicação. Os valores médios de conversão estão expostos Tabela 4, considerando apenas as vazões de interesse.

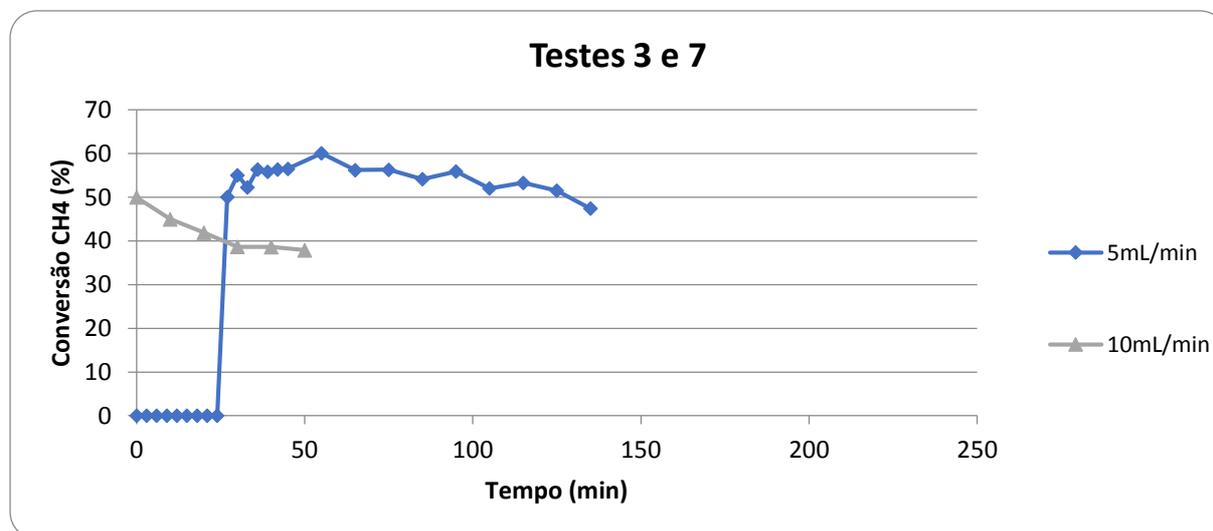
Tabela 4: Conversão média da Rampa de Vazões

Conversão CH_4 média (%)		
5mL/min	10mL/min	20mL/min
58.24	32.85	34.11

Fonte: P. Silva, Aline (2018).

A Figura 7 ilustra os resultados dos testes mantendo-se as taxas molares de metano constantes ao longo do tempo. O teste 8, realizado com a maior vazão, 20mL/min, não foi comparado por não apresentar um conjunto de dados significativos. Neste caso, o aumento de pressão foi tão intenso que a reação teve que ser interrompida com menos de 20min.

Figura 7: Testes a taxa molar constante



Fonte: P. Silva, Aline (2018).

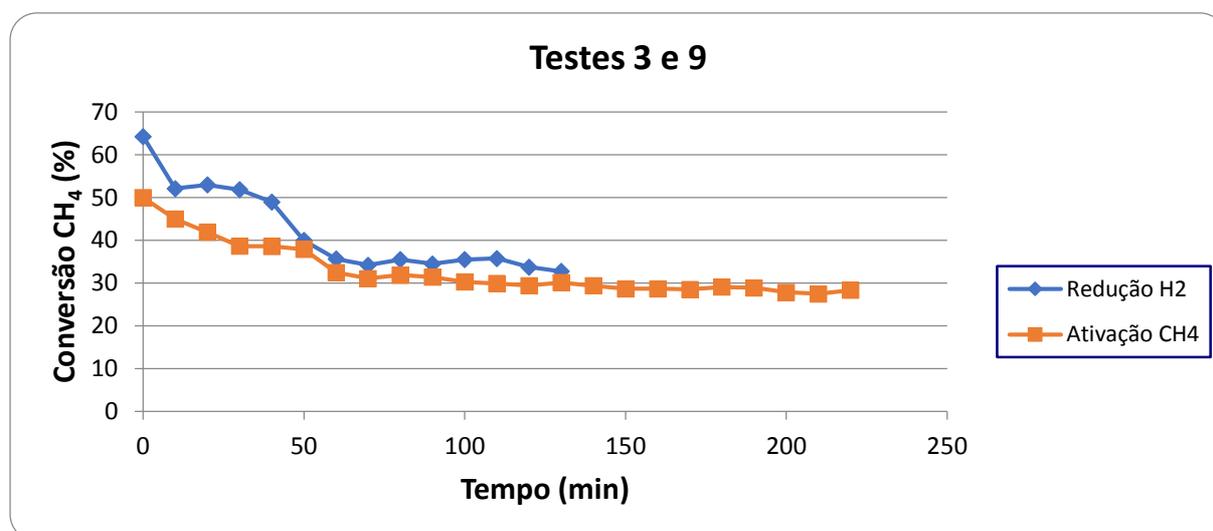
Comparando-se as vazões de 5 e 10mL/min de reagente, o comportamento está de acordo com o esperado, pois uma menor vazão permite maior tempo de residência, assim resultando em uma maior conversão de metano. Mesmo apresentando

atividade apenas após cerca de 20min, o Teste 7 demonstrou as maiores conversões por um período de tempo superior.

4.3 Influência do método de ativação

A Figura 8 compara os testes 3 e 9, ambos realizados nas mesmas condições de temperatura e vazão, porém com métodos de redução do catalisador distintos. A amostra pré ativada com hidrogênio exibiu conversões maiores, curva azul, comprovando o fato de o H₂ ser um agente redutor mais forte do que CH₄. Logo, os sítios da amostra do Teste 9 já estavam ativos no início da reação, resultando em valores superiores de conversão. Entretanto, como estes valores são diretamente proporcionais ao hidrogênio que chega no detector da GC, também é possível que o hidrogênio fornecido para redução ainda estivesse presente no início da reação, somando-se ao hidrogênio produzido e gerando valores acima do real. Isto explicaria a queda acentuada de conversão no início da reação.

Figura 8: Comparação métodos de redução



Fonte: P. Silva, Aline (2018).

Considerando-se valores acima de 1h de reação, nota-se uma tendência em os dois testes apresentarem resultados semelhantes. Além disso, o tempo de duração da reação com pré-ativação é significativamente menor. Portanto, neste caso, o método de ativação não demonstrou diferenças expressivas. Em produção de larga escala estas condições seriam vantajosas, pois não haveria necessidade de se incluir uma

etapa de pré-ativação no processo, e nem de se utilizar o próprio produto de interesse para reduzir o catalisador.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste trabalho foi avaliar as condições de operação da DCM, utilizando Co-Al 66,7% como catalisador e com finalidade de produzir hidrogênio. Os testes realizados foram analisados em relação a conversão de CH₄ e estabilidade da reação. Buscou-se condições que possibilitassem elevada produção de H₂ e que mantivessem a reação por um período de tempo razoável sem diminuição da atividade. A desativação em virtude da deposição de carbono amorfo foi identificada em todos os testes através do aumento de pressão do sistema, e da expansão do leito catalítico.

Os ensaios com diferentes temperaturas comprovaram que esta reação é favorecida com o aumento de temperatura, até certo ponto em que a desativação a torna desfavorável. Concluiu-se que a temperatura de 600°C demonstra melhor desempenho, com conversão média de cerca de 33% em um tempo de quase 4h, para vazão de 10mL/min de metano e 90 mL/min de N₂. Examinando os resultados de vazão, verificou-se que a menor vazão de metano testada a 600°C, 5mL/min, apresentou resultados vantajosos, com conversão de, aproximadamente, 54%, e tenderia a se prolongar por tempo superior a 4h. Comparando-se as formas de ativação, para 600°C e vazão de metano igual a 10mL/min, notou-se que não houve benefícios relevantes utilizando o hidrogênio como redutor. A amostra ativada com o próprio metano já foi suficiente para produzir bons resultados.

Para trabalhos futuros, sugere-se a diluição do catalisador, assim amenizando a obstrução do reator à medida que carbono vai se depositando. Um agente diluente recomendado, que já foi utilizado em outros estudos, é o carbeto de silício. Também para minimizar a desativação, propõe-se alimentação de eteno juntamente com o metano. Outra sugestão seria pensar em um modo de fazer a regeneração do catalisador, tornando possível sua reutilização em mais reações.

6 REFERÊNCIAS

- Abbas, H. F., & Daud, W. M. A. W. (2009). Thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production using activated carbon catalyst: Regeneration and characterization studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(19), 8034–8045. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.08.014>
- Armor, J. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of hydrogen. *Applied Catalysis*, *176*, 159-176.
- Atkins, P. W., & Jones, L. (2012). *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. São Paulo: Bookman.
- C. de Escobar, C. (2012). Decomposição do metano sobre catalisadores Co-Al modificados com cobre. *Dissertação*. Porto Alegre : UFRGS.
- Demirbas, A. (2010). *Methane Gas Hydrate*. Trabzon: Springer.
- Dupuis, A. (2005). The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review. *Progress in Materials Science*, *50*, 929-961.
- Echegoyen, Y., Suelves, I., Lazaro, M., Sanjuan, M., & Moliner, R. (2010). Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg Catalyst: Effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: Genera*, *169*, 150-157.
- EPA. (n.d.). Retrieved maio 7, 2018, from United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov>
- Fogler, H. S. (2009). *Elements of chemical reaction engineering*. LTC.
- Frusteri, F., Italiano, G., Espro, C., Cannilla, C., & Bonura, G. (2012). H₂ production by methane decomposition: Catalytic and technological aspects. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(21), 16367–16374. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.02.192>
- Hermes, N. A., Lansarin, M. A., & Perez-Lopez, O. W. (2010). Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio. *Dissertação*. Porto alegre: UFRGS.
- Inoue, M., Asai, K., Nagayasu, Y., Takane, K., Iwamoto, S., Yagasaki, E., & Ishii, K. (2008). Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600-750°C. *Diamond & Related Materials*, *17*, 1471-1475.

- International Energy Agency. (2012). *World Energy Outlook 2012*. IEA.
- Jana, P., De La Pena, V., Coronado, J., & Serrano, D. (2012). Mild temperature hydrogen production by methane decomposition over cobalt catalysts prepared with different precipitating agents. *J Hydrogen Energy*, 37, 7043-41.
- Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., & Dydo, P. (2008). Catalyst development of thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 264-272.
- Lauxen, F., Pereira, F., Lansarin, M., & Perez-Lopez, O. (2006). Produção de hidrogênio por decomposição do gás natural sobre catalisadores à base de cobalto. *XX Simpósio Ibero-Americano de Catális*.
- Li, F., Tan, Q., Evans, D. G., & Duan, X. (2005). Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor. *Catalysis Letters*, 99, 151-156.
- Li, Y., Li, D., & Wang, G. (2011). Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: a review. *Catalysis Today*, 162, 1–48.
- M. da Silva, R., M. de Oliveira, B., F. Guarino, A., & B. Passos, F. (2008, dezembro). Decomposição do metano em catalisadores de cobalto suportados – o efeito das propriedades texturais na atividade catalítica para formação de carbono filamentar. *ENGEVISTA*, 10(2), pp. 91-99.
- M. V. M. Souza, M. (2009). *Tecnologia Do Hidrogenio*. Synergia.
- Malaika, A., Krzyżyńska, B., & Kozłowski, M. (2010). Catalytic decomposition of methane in the presence of in situ obtained ethylene as a method of hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14), 7470–7475. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2010.05.026>
- Machado, T. (2017). Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni- Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química (UFRGS)*.
- Muradov, N. (2001). Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communications*, 2, 89–94.
- Muradov, N., & Verizoglu, T. (2005). From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 225-237.
- NASA. (n.d.). Retrieved maio 08, 2018, from National Aeronautics and Space Administration: <https://www.nasa.gov>

- Nele, M., L. Moreno, E., & C. Andrade, H. (2007). Cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃. *Química Nova*, 30.
- O. Calgaro, C., & Perez-Lopez, O. W. (2017). Decomposition of methane over Co_{3-x}Al_xO₄ (x=0-2) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability. *international journal of hydrogen energy*, 29756-29771.
- P. Balestieri, J. (2014). *Geração de Energia Sustentável*. São Paulo: Unesp.
- P. Castro, N., O. Verbel, J., & R. Padilla, J. (2013, junho). Nanotecnología aplicada a la medicina. *Revista Científica Guillermo de Ockham*, pp. 125-133.
- P. Serrano, D., A. Botas, J., Pizarro, P., Moreno, I., & Gomez, G. (2015). Hydrogen production through catalytic methane decomposition promoted by pure silica materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(15), 5237-5243.
- Perez-Lopez, O. W., & Senger, A. (2004). Estudo da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da decomposição catalítica do metano. *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Anais, Paraná.
- Queiroz, H., Almeida, E., Bomtempo, J., Iooty, M., & Bicalho, R. (2017). *Economia de Energia*. São Paulo: Elsevier.
- Sanquetta, C. R. (2006). *Carbono: desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.
- Silva, R. R. C. M., Oliveira, H. A., Guarino, A. C. P. F., Toledo, B. B., Moura, M. B. T., Oliveira, B. T. M., & Passos, F. B. (2016). Effect of support on methane decomposition for hydrogen production over cobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(16), 6763–6772. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.02.101>
- Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., Corbella, B. M., & Palacios, J. M. (2005). Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(15), 1555–1567. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2004.10.006>
- U.P.M. Ashik, W. W. (2015). Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 221-256.
- V. da Rosa, A. (2014). *Processos de Energias renováveis*. Campus.

- Vairavapandian, D., Vichchulada, P., & Lay, M. D. (2008). Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. *Anal. Chem. Acta*, 626(2), 119–129.
- WEO. (2012). *World Energy Outlook 2012*. IEA webstore.
- Zardin, L., & Perez-Lopez, O. W. (2017). Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the catalyst activation with H₂ or CH₄. *international journal of hydrogen energy*, 7895-7907.
- Zhang T, A. M. (1988). Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 161-172.
- Zhang, W., Ge, Q., & Xu, H. (2011). Influences of reaction conditions on methane decomposition over non-supported Ni catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20(4), 339–344. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60205-8](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60205-8)