

## 1335 – PT4 - 075

# ESTUDO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO NA OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO

S. M. Moura; M. A. Lansarin; O. W. Perez-Lopez\*

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Rua Engº Luiz Englert, s/nº – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS - Brasil  
Telefone: (xx-51)3316-3953 – Fax: (xx-51)3316-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

**RESUMO** – Neste trabalho foi estudada a influência dos parâmetros de reação na morfologia e na obtenção de nanotubos de carbono através da decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de níquel e alumínio preparados por coprecipitação. Os parâmetros estudados foram: composição da alimentação, tempo de residência e temperatura de reação. Os resultados indicam uma forte influência dos parâmetros da reação na morfologia do carbono formado bem como na atividade e estabilidade do catalisador. A produção de nanotubos de carbono é favorecida em atmosferas com baixo teor de H<sub>2</sub>, altos tempos de residência e temperaturas de reação entre 500 e 600°C.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotubos de carbono; Morfologia; Decomposição catalítica; Reator de leito fixo; Parâmetros de operação.

**ABSTRACT** – In this work has been studied the influence of the reaction parameters on carbon morphology as well as on carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane over Ni and Al catalysts prepared by coprecipitation. The parameters studied were the feeding composition, residence time, and reaction temperature. The results show a strong influence of these parameters on the morphology of carbon produced and on the activity and stability of the catalysts. The carbon nanotubes production is favored by atmospheres with lower hydrogen content, higher residence times and reaction temperatures between 500 a 600°C.

## 1. INTRODUÇÃO

A decomposição catalítica do metano produz hidrogênio e carbono puros. Em estudos anteriores, foi demonstrado que, dependendo do catalisador empregado e das condições de redução e reação, o carbono formado pode assumir formas nanoestruturadas. [Hernadi *et. al* (2000); Chen *et. al* (2001); Perez-Lopez, Senger (2004)].

A técnica de obtenção de nanotubos de carbono via decomposição catalítica tem se mostrado promissora, tendo em vista os menores custos e recursos tecnológicos envolvidos em sua produção [Perez-Lopez, Senger (2004)].

Em estudos prévios [Perez-Lopez et al. 2005], foi demonstrada a influência da etapa de redução do catalisador na morfologia dos nanotubos de carbono obtidos.

O objetivo deste estudo é demonstrar a importância dos parâmetros de operação do reator na morfologia do carbono produzido através da decomposição catalítica do metano.

## 2. EXPERIMENTAL

O catalisador composto de Ni e Al com razão molar Ni/Al=2 foi preparado por co-precipitação contínua dos nitratos dos metais, usando como agente precipitante uma solução de carbonato de sódio. Após a precipitação, as amostras foram mantidas por uma hora sob aquecimento para cristalização. Em seguida, foram lavadas com água destilada e filtradas a vácuo. Após esta etapa, as amostras foram levadas à estufa para secagem, e depois calcinadas por 6 horas, à temperatura de 600 °C.

A reação de decomposição catalítica do metano foi utilizada para a obtenção de

nanotubos. O diâmetro médio das partículas do catalisador foi de 0,42 mm. Antes de cada reação, as amostras foram reduzidas “in situ” sob fluxo de uma mistura gasosa contendo 20% de hidrogênio, aquecendo a uma taxa de 10 °C/min até 700°C, e mantendo nesta temperatura durante 2 horas. Tanto a redução quanto a reação foram feitas em um reator tubular de quartzo (1/2 polegada de diâmetro), usando um forno elétrico para o aquecimento, e controladores de fluxo mássico Bronkhörst para regular as vazões dos gases. A temperatura no leito foi monitorada através de um termopar tipo K. Em todos os ensaios, a vazão volumétrica total foi mantida em 100mL/min.

A atividade do catalisador foi determinada por análise cromatográfica em linha, utilizando-se um cromatógrafo Varian, modelo 3600cx.

A morfologia do carbono depositado foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho Jeol, modelo JSM 6060, utilizando-se um aumento de 25.000X. Obteve-se também informações sobre a estrutura do carbono através de oxidação com temperatura programada (TPO) sob fluxo de 100ml/min de ar sintético, em um aparelho TA, modelo SDT\_Q600.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A influência da variação de cada parâmetro foi analisada separadamente, considerando-se: 1)Variação da Composição; 2)Variação do Tempo de residência; e 3) Variação da Temperatura.

### 3.1 Variação da Composição

Na Figura 1 compara-se o efeito de diferentes composições de alimentação na atividade do catalisador. As Figuras 2 e 3 mostram o efeito sobre a morfologia do carbono formado. Percebe-se pela Figura 1 que a reação

na ausência de hidrogênio possui uma maior conversão inicial, porém ocorre uma rápida perda da atividade do catalisador. Por outro lado, a composição de 20% de hidrogênio na alimentação, embora resulte em uma conversão inicial menor, proporciona uma maior estabilidade do catalisador. A composição intermediária (10%) apresenta a melhor combinação de resultados para atividade e estabilidade.

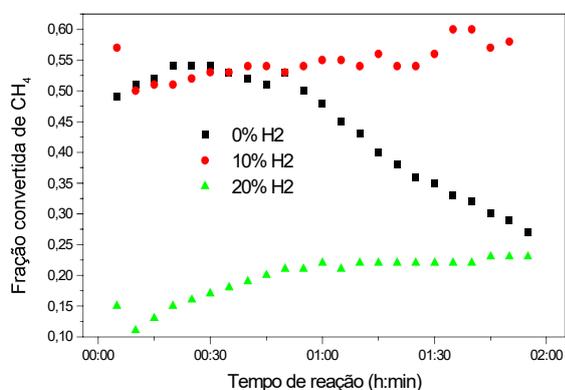


Figura 1 - Evolução da reação para diferentes composições de H<sub>2</sub>.

A Figura 2 traz as micrografias do carbono formado para as diferentes composições de H<sub>2</sub> na alimentação. Uma comparação de resultados confirma a análise acima, pois o comprimento dos filamentos formados é indício da atividade e da estabilidade do catalisador, podendo-se estimar o diâmetro aproximado dos tubos em torno de 50 nm. Porém, nota-se que o diâmetro obtido em atmosfera sem hidrogênio é menor do que os nanotubos obtidos com 20% de H<sub>2</sub>.

A Figura 3 mostra os resultados da oxidação com temperatura programada. Observa-se que a oxidação do carbono produzido ocorre em torno de 600°C, indicando a presença de nanotubos de camada múltipla [Kitiyanan *et. Al.*, 2000; Herrera 2003]. Nota-se

também um ligeiro deslocamento desta temperatura para direita quando aumenta o teor de H<sub>2</sub>.

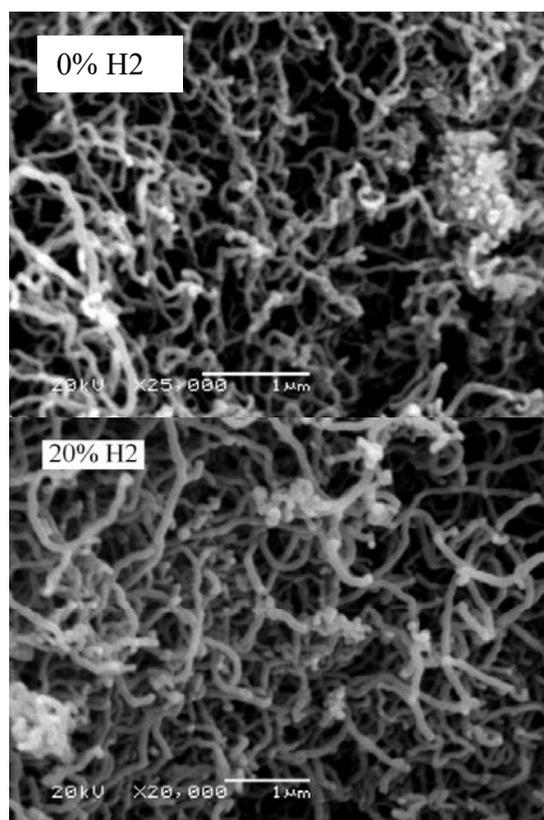


Figura 2 - Micrografias das amostras avaliadas com diferentes teores de H<sub>2</sub> na alimentação

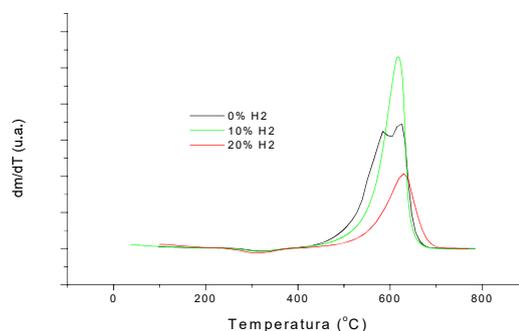


Figura 3 - TPO das amostras nos testes com composição variável

### 3.2 Variação do Tempo de Residência

O tempo de residência do metano no reator foi alterado fixando-se um fluxo total de alimentação e variando-se a vazão de metano nesta composição. A Figura 4 ilustra a influência do tempo de residência na atividade do catalisador. Observa-se uma menor atividade nas amostras submetidas a um menor tempo de residência, isto é, maior vazão de  $\text{CH}_4$ ; porém, o tempo de residência parece não ter influência significativa sobre a estabilidade do catalisador.

As micrografias mostram que para altas vazões de  $\text{CH}_4$ , isto é, baixos tempos de residência, obtêm-se fibras curtas de carbono, conforme apresenta a Figura 5.

No entanto, os resultados de TPO destas amostras - Figura 6 - indicam uma relação entre o tempo de residência e a morfologia do carbono. O deslocamento do pico de perda de massa em direção à maiores temperaturas indica um aumento do número de camadas dos nanotubos produzidos conforme aumenta-se a vazão de metano.

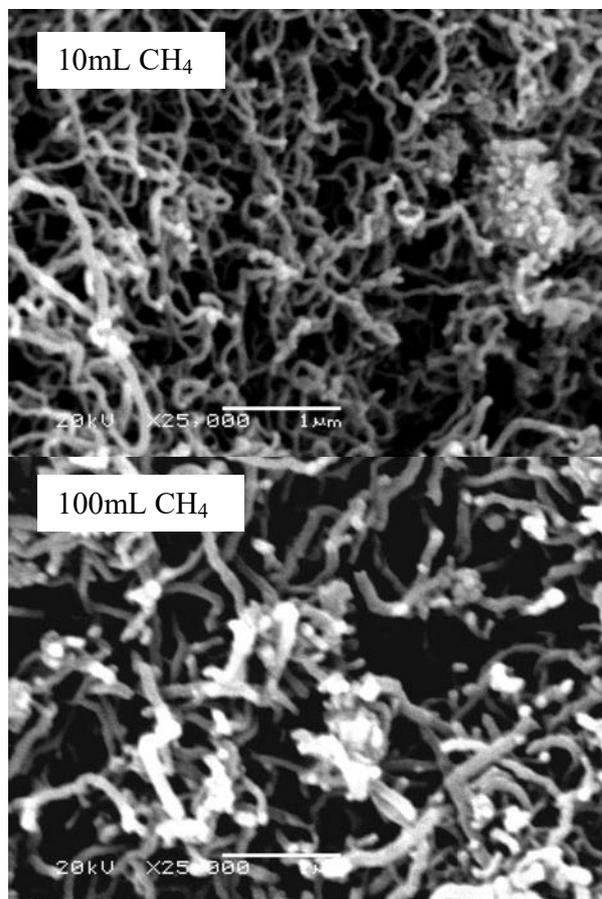


Figura 5 – Micrografias das amostras após os testes de tempo de residência

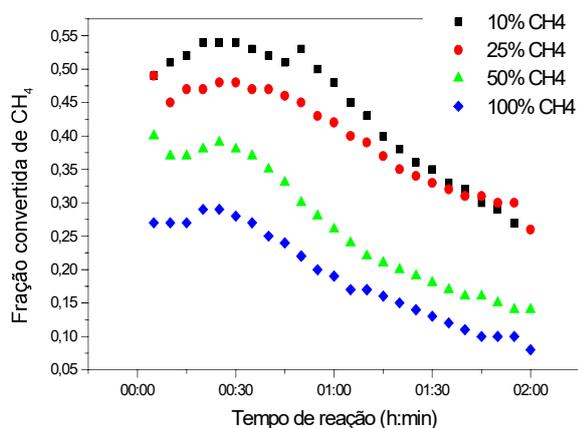


Figura 4 - Evolução da reação para os diferentes tempos de residência

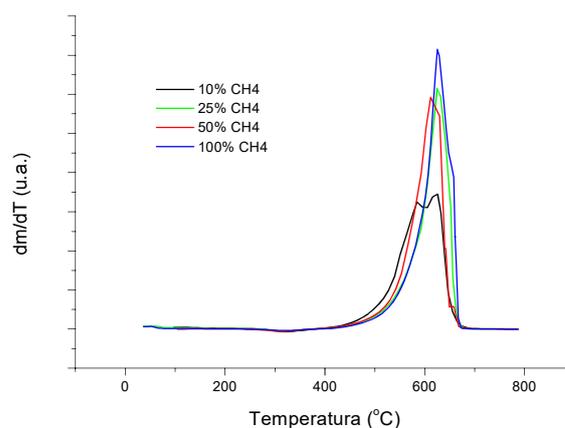


Figura 6 - TPO das amostras após os testes de tempo de residência

### 3.3 Variação da Temperatura

A Figura 7 mostra os resultados da reação conduzida em diferentes temperaturas. Observa-se que a temperatura de reação exerce influência na fração de metano convertido. A reação realizada a 700°C apresenta uma queda acentuada de atividade do catalisador, demonstrando a baixa estabilidade do catalisador em temperaturas elevadas.

A reação efetuada a 500°C apresenta maior estabilidade no período considerado, embora apresente menor atividade do que em temperaturas mais elevadas.

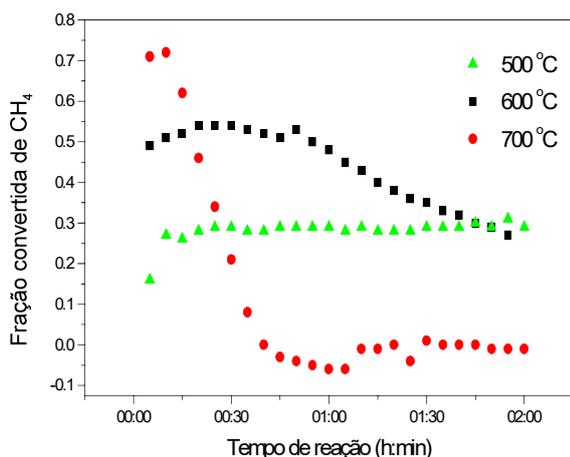


Figura 7 - Evolução da reação a diferentes temperaturas

Através da análise das micrografias – Figura 8 – verifica-se que a baixa estabilidade do catalisador a 700°C impede o crescimento dos tubos. Do ponto de vista das aplicações, são mais interessantes os tubos mais longos, como os formados a 500°C.

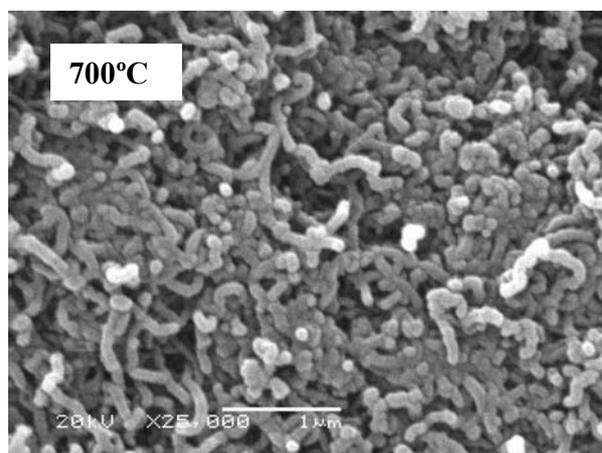
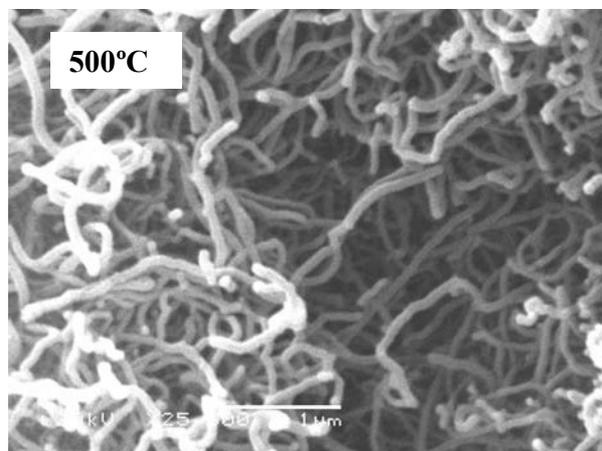


Figura 8 – Micrografias das amostras após os testes em diferentes temperaturas de reação

Os resultados de TPO apresentados na Figura 9 mostram que a morfologia do carbono é influenciada pela temperatura de reação. Observa-se que a reação efetuada a 700°C apresenta um pico cujo máximo está localizado em torno de 500°C. Este pico pode ser atribuído à presença de carbono amorfo. Além disso, observa-se também um ombro a 550°C que pode ser atribuído a nanotubos de parede simples [Kitiyanan et al, 2000].

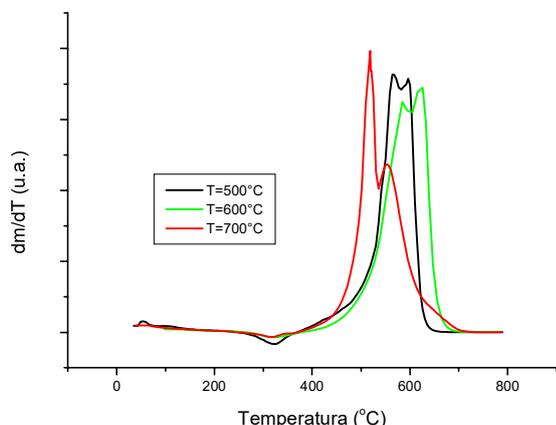


Figura 9 - TPOs das amostras nas diferentes temperaturas de reação

Estes resultados são consistentes com as micrografias e os dados de atividade (Figuras 7 e 8). Portanto, quando a reação é realizada em temperaturas elevadas, isto é, a 700°C, ocorre uma rápida desativação do catalisador por sinterização ou encapsulamento [Perez-Lopez, 2003], o que conduz a uma baixa produção de nanotubos de comprimento reduzido (Figura 8). A fração mais significativa do carbono produzido é constituída por carbono amorfo.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os parâmetros de operação do reator influenciam as características do carbono formado, quando utiliza-se a mesma amostra de catalisador.

A composição de alimentação influencia no diâmetro nos nanotubos obtidos bem como na atividade e estabilidade do catalisador

A variação do tempo de residência afeta a morfologia do carbono formado, bem como a atividade do catalisador. O uso baixos tempos

de contato ou vazões elevadas de metano pode conduzir a fibras de carbono, em lugar de nanotubos.

A temperatura de reação também tem uma forte influência na morfologia do carbono formado. Temperaturas de reação acima de 600°C conduzem à formação de carbono amorfo e nanotubos curto e de baixa qualidade. Além disso, altas temperaturas de reação conduzem a uma rápida desativação do catalisador resultando numa baixa produção de carbono estruturado.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Flávia Lauxen pelas análises de TPO e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- CHEN, J.; LI, Y.; MA, Y.; QIN, Y.; CHANG, L.. Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions. *Carbon*, v.39, p.1467-1475, 2001.
- HERNANDI, K.; FONSECA, A.; NAGY J.B.; SISK A.; KIRICSI, I.. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds *Appl. Catal. A*, v. 199, p.245-255, 2000.
- HERRERA J. E., RESASCO D. E. In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes *Chemical Physics Letters* 376, 302–309, 2003
- 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.



PEREZ-LOPEZ, O.W.; FAGGION, P;  
LANSARIN, M. Influence of the activation in  
the carbon nanotubes production by catalytic  
decomposition. In: III CONGRESSO  
BRASILEIRO DE CARBONO - CARBONO  
2005, Rio de Janeiro 2005.

PEREZ-LOPEZ, O.W.; SENGER, A..  
Obtenção de materiais nanoestruturados por  
decomposição catalítica. XV COBEQ, Curitiba  
2004.

PEREZ-LOPEZ, O. W; SENGER, A.;  
MARCILIO, N. R. Craqueamento de metano  
sobre catalisadores de níquel. In: Angra dos  
Reis - RJ. 12º Congresso Brasileiro de Catálise  
- Recentes resultados de Pesquisa. p. 49-50,  
2003