

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

**DECOMPOSIÇÃO E REFORMA A SECO DO
METANO UTILIZANDO CATALISADORES TIPO
ÓXIDOS MISTOS**

TESE DE DOUTORADO

CAMILA OTTONELLI CALGARO

PORTO ALEGRE, RS
2019

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

**DECOMPOSIÇÃO E REFORMA A SECO DO
METANO UTILIZANDO CATALISADORES TIPO
ÓXIDOS MISTOS**

CAMILA OTTONELLI CALGARO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador:
Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

PORTO ALEGRE, RS
2019

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 Tese de Doutorado *Decomposição e reforma a seco do metano utilizando catalisadores tipo óxidos mistos*, elaborada por Camila Ottonelli Calgaro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Bernardi - IF/UFRGS

Profa. Dra. Marla Azário Lansarin - DEQUI/UFRGS

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue - PUCRS

Sumário

Sumário	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
Introdução	1
Objetivos do trabalho	4
Capítulo 1	5
Revisão Bibliográfica	5
1.1 Hidrogênio	5
1.2 Nanotubos de carbono e grafeno	7
1.3 Processos de produção de hidrogênio	10
1.3.1 Decomposição catalítica do metano	12
1.3.2 Reforma a seco do biogás	16
1.4 Catalisadores derivados de hidrotalcitas aplicados à produção de hidrogênio	18
Capítulo 2	22
Materiais e métodos	22
2.1 Preparação dos catalisadores	22
2.1.1 Catalisadores baseados em Co e Al	23
2.1.2 Catalisadores baseados em Ni e Al	23
2.2 Caracterização dos catalisadores	24
2.2.1 Análise Termogravimétrica	25
2.2.2 Difração de Raios-X	25
2.2.3 Área superficial específica	26
2.2.4 Redução à Temperatura Programada	26
2.2.5 Dessorção à Temperatura Programada	27
2.2.6 Oxidação à Temperatura Programada	27
2.2.7 Espectroscopia Raman	27

2.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão	28
2.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
2.3 Ensaaios de atividade catalítica	28
2.3.1 Reação de decomposição catalítica do metano	29
2.3.2 Reação de reforma a seco do biogás	30
Introdução aos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 7	31
Capítulo 3	33
Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts. The role of Co phases in the activity and stability	33
Capítulo 4	35
Graphene and carbon nanotubes by CH_4 decomposition over Co-Al catalysts	35
Capítulo 5	37
Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)	37
Highlights	37
Capítulo 6	39
Deactivation control of the catalyst through proper reaction conditions in the CO_2 reforming of methane	39
Capítulo 7	41
Biogas dry reforming over Ni-Mg-La-Al catalysts: Influence of Mg/La ratio	41
Considerações finais	43
Sugestões para trabalhos futuros	46
Referências	47

Agradecimentos

Agradeço à UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o Doutorado. Ao CNPq e à Capes pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Prof.^o Dr. Oscar W. Perez Lopez, pelos ensinamentos, dedicação e motivação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do PROCAT pela amizade, ótimo convívio, experiências trocadas e auxílio na reta final do Doutorado, em especial aos amigos Dirléia Lima, Felipe Denardin e Morgana Rosset. Às bolsistas de iniciação científica, em nome de Ana Lúcia Rocha e Marina Tonin.

Aos meus colegas de Engenharia Química de Santa Maria, em especial a Dirléia Lima, Karen Valter e Juliano Sebben, que me acompanharam no desafio do Doutorado em Porto Alegre, por todo companheirismo, alegrias e dificuldades vivenciadas.

Ao IFSul – Campus Pelotas, instituição da qual hoje faço parte, pela disponibilidade de horário para concluir o Doutorado. Aos meus colegas docentes da Engenharia Química e do Técnico em Química pelo incentivo, compreensão e troca de experiências diárias. Aos meus alunos, que representaram uma motivação para conclusão do Doutorado.

Às meninas que dividiram comigo o apartamento 21 e fizeram de lá o meu lar em Porto Alegre, em especial a minha prima Anáí Ottonelli que vem dividindo esse “lar” desde Santa Maria.

Ao meu namorado, André Martini, pelo amor, companheirismo e paciência durante o Doutorado. Também pelas “estradas percorridas” e esforço para estarmos juntos, apesar da distância.

Aos meus pais, que estiveram sempre presentes, e não mediram esforços durante toda minha caminhada acadêmica, motivando-me e auxiliando-me no que fosse necessário para alcançar meus objetivos e me tornar uma pessoa melhor. Também pela paciência devido a minha “ausência” durante a realização do Doutorado.

Enfim, a todos que de alguma forma me auxiliaram ou estiveram comigo durante essa caminhada.

Resumo

O uso do hidrogênio como uma alternativa aos combustíveis fósseis é interessante pela sua alta densidade energética e por proporcionar uma combustão limpa. A maioria das necessidades energéticas atuais é suprida pela combustão de combustíveis fósseis, estando associada à produção de gases de efeito estufa, principalmente de CO₂. Hidrogênio de alta pureza e carbono estruturado podem ser obtidos através da reação de decomposição catalítica do metano. A reação de reforma a seco do metano possibilita o emprego do biogás, que é uma fonte renovável, na produção de hidrogênio. O presente trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores para a produção de hidrogênio e carbono estruturado através dessas duas reações. Foram preparados dois grupos de catalisadores co-precipitados: Co-Al e Ni-Al. Os catalisadores de Co-Al foram preparados variando a composição de Co entre 50 e 100 %. A partir desses catalisadores, foram avaliadas diferentes temperaturas reacionais e a influência da etapa de redução. Também foi avaliada a influência da composição e a fase do catalisador no tipo de carbono produzido pela decomposição catalítica do metano. O segundo grupo de catalisadores foi composto por Ni e Al em um percentual molar de 55 e 33%, respectivamente, modificado por um ou dois componentes com percentual molar total de 11%. Primeiramente, foi avaliada a adição de um terceiro componente M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn, com um percentual molar de 11%. Depois, a partir dos catalisadores Ni-Mg-Al e Ni-La-Al, foi avaliada a adição dos dois componentes Mg e La de forma conjunta, variando a razão de Mg/La. Os catalisadores de Ni-M-Al e Ni-Mg-La-Al foram empregados na reação de reforma do biogás para a produção de hidrogênio, utilizando um biogás sintético composto por 70% de metano e 30% de CO₂. Foram avaliadas as condições reacionais de razão de alimentação de CO₂/CH₄ e de tempo espacial W/F_{A0} (sendo W a massa do catalisador e F_{A0} a vazão molar de CH₄) para o catalisador Ni-Mg-Al. Os catalisadores de Co-Al apresentaram 6 fases redutíveis: três correspondentes a redução do Co₃O₄ puro e três correspondentes aos óxidos mistos representados por Co_{3-x}Al_xO₄ com x variando entre 0,5 e 2. A ativação desses catalisadores influenciou a atividade, o tipo de carbono produzido e a taxa de desativação. Catalisadores de Co/Al com razões entre 1 e 2,3 mostraram os melhores resultados em 500°C e requereram um tempo de indução quando foram ativados diretamente com CH₄. A estabilidade desses catalisadores está relacionada com os óxidos mistos do tipo Co_{3-x}Al_xO₄. Para as amostras ativadas com

CH₄ a quantidade de carbono amorfo produzido foi mais importante do que a sinterização para a desativação dos catalisadores a 700 °C. Nanotubos de carbono foram formados pelos óxidos mistos de Co-Al nas reações de 500 a 700 °C. A formação do grafeno foi favorecida pela fase Co₃O₄ e maiores temperaturas reacionais, durante as reações ativadas diretamente com CH₄. Poucas camadas de grafeno foram formadas no catalisador Co100 (razão molar Co/Al = ∞) a 800 e 900 °C. Através dos catalisadores de Ni-M-Al, empregados na reforma do biogás, obteve-se uma maior estabilidade nas reações em 700 °C e 600 °C com o catalisador contendo La. A razão molar de H₂/CO observada nas reações foi maior que 1 devido a contribuição da decomposição do metano. Filamentos de carbono foram obtidos por todos os catalisadores durante as reações em 600 e 700 °C. Através da adição dos dois componentes (Mg e La) ao catalisador Ni-Al foi possível melhorar a atividade e estabilidade catalítica na reação de reforma do biogás devido à presença de sítios ácidos mais fortes em relação ao catalisador Ni-Mg-Al e de sítios básicos mais fortes em relação ao catalisador Ni-La-Al. Experimentos com a variação da razão CO₂/CH₄ mostraram que a formação de carbono e a sinterização do catalisador (Ni-Mg-Al) decrescem com o aumento dessa razão e podem ser controlados com a razão de CO₂/CH₄=2.

Palavras Chave: catalisadores coprecipitados; hidrogênio; nanotubos de carbono; grafeno; decomposição catalítica do metano; reforma a seco do biogás.

Abstract

The use of hydrogen as an alternative energy source to fossil fuels is interesting because of its high energy density and because of clean combustion. Actually, most of the energy needs are supplied by the combustion of fossil fuels, producing greenhouse gases, mainly CO₂. Hydrogen of high purity and structured carbon can be obtained through the catalytic decomposition of methane. The production of hydrogen by dry reforming reaction of methane makes it possible to use biogas, which is a renewable source. The aims of this work were the preparation of catalysts to produce hydrogen and structured carbon through these two reactions. Two groups of co-precipitated catalysts were prepared: Co-Al and Ni-Al. Co-Al catalysts were prepared to vary the Co composition between 50 and 100 mol%. These catalysts were evaluated in the methane decomposition reaction. Different reaction temperatures and the influence of the catalysts reduction step were evaluated. The influence of the catalyst composition and of the different phases of Co on the type of carbon produced by the catalytic decomposition of methane was also evaluated. The second group of catalysts was composed of Ni and Al in a molar percentage of 55 and 33%, respectively, modified by one or two components with total molar percentage of 11%. Firstly, it was evaluated the addition of third component M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn, with a molar percentage of 11%. After that, it was evaluated the addition of Mg and La varying the Mg/La ratio in the Ni-Mg-La-Al catalysts. The Ni-M-Al and Ni-Mg-La-Al catalysts were used in the biogas reforming reaction to produce hydrogen using synthetic biogas composed of 70% methane and 30% CO₂. Reactional conditions of CO₂/CH₄ ratio and space time W/F_{A0} (where W is the weight of catalyst and F_{A0} is the molar flow rate of CH₄) were evaluated for Ni-Mg-Al catalyst. The catalysts of Co-Al presented six reducible phases: three corresponding to the reduction of Co₃O₄ bulk oxide and three corresponding to mixed oxides represented by Co_{3-x}Al_xO₄ with x varying between 0.5 and 2. The activation of the catalyst influenced the activity, the type of carbon produced, and the deactivation rate. Catalysts with Co/Al ratios between 1 and 2.3 showed the best results at 500 °C and required an induction time when activated with CH₄. The stability of these catalysts was related to Co_{3-x}Al_xO₄ mixed oxides. For samples activated with CH₄ the amount of amorphous carbon produced was more important than sintering for deactivation at 700 °C. Carbon nanotubes were formed by the Co-Al mixed oxides in the reactions of 500 to 700 °C. Graphene was favored by the

Co₃O₄ phase and higher reaction temperatures, during reactions activated directly with CH₄. A few layers of graphene were formed on the Co100 (Co/Al = ∞) catalyst at 800 and 900 °C. From Ni-M-Al catalysts, used in the biogas reforming, the catalyst containing La showed higher stability in the reactions at 700 °C and 600 °C. The molar ratio of H₂/CO observed in the reactions was greater than 1 due to the contribution of methane decomposition. Carbon filaments were obtained on all Ni-M-Al catalysts during the reactions at 600 and 700 °C. Through addition of the two components (Mg and La) to the Ni-Al catalyst, it was possible to improve the activity and catalytic stability in the biogas reforming reaction due to the presence of stronger acidity sites than Ni-Mg-Al catalyst presented and stronger basicity sites than Ni-La-Al catalyst presented. Experiments with the CO₂/CH₄ ratio variation showed that carbon formation and catalyst sintering (Ni-Mg-Al) decreased with the increase this ratio. The carbon formation can be controlled with the CO₂/CH₄ ratio = 2.

Key-words: co-precipitated catalysts; hydrogen; carbon nanotubes; graphene; catalytic decomposition of methane; biogas dry reforming.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Métodos de produção de hidrogênio classificados de acordo com a emissão de gases de efeito estufa (GEE).....	11
Figura 1.2. Comportamento teórico da reação de decomposição do metano sem catalisador de acordo com o limite termodinâmico.....	14
Figura 1.3. Ilustração de uma estrutura hidrotalcita.....	19
(Adaptado de Debek et al. (2017))	19
Figura 1.4. Análise de Difração de Raios-X de uma típica estrutura de hidrotalcita.....	20
(Adaptado de Sikander, Sufian e Salam (2017)).....	20
Figura 1.5. Análise Termogravimétrica de uma hidrotalcita (composta por Co e Al).....	20
(Bialas et al. (2016)).....	20
Figure 2.1. Etapas envolvidas no preparo dos catalisadores por co-precipitação.....	23
Figure 2.2. Esquema da unidade reacional utilizada para os ensaios de atividade catalítica.	29

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Comparação entre a eficiência energética de processos de produção de hidrogênio, adaptado de Abbas et al. (2010).....	10
Tabela 1.2. Principais processos para a obtenção de gás de síntese, adaptado de Olivos-Suarez et al. (2016).....	12
Tabela 1.3. Principais reações que podem ocorrer na reforma do CH ₄ com CO ₂ , adaptado de NIKOO e AMIN (2011).....	17
Tabela 2.1: Denominação dos catalisadores de Co e Al.	23
Tabela 2.2: Denominação dos catalisadores de Ni-M-Al.	24
Tabela 2.3: Denominação dos catalisadores de Ni-Mg-La-Al.	24

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET	Método de determinação de área específica desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
CNTs	<i>Carbon nanotubes</i> (Nanotubos de carbono)
CSTR	<i>Continuously Stirred Tank Reactor</i> (Reator tanque agitado contínuo)
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (Deposição química a vapor)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
GEE	Gases de efeito estufa
MWNTs	<i>Multi-walled nanotubes</i> (Nanotubos de paredes múltiplas)
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SMR	<i>Steam methane reforming</i> (Reforma a vapor do metano)
SWNTs	<i>Single walled nanotubes</i> (Nanotubos de paredes simples)
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i> (Detector de condutividade térmica)
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
TGA	Termogravimetria
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada)
TPD-NH ₃	<i>Amonium Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada de amônia)
TPD-CO ₂	<i>Carbon Dioxide Temperature Programmed Desorption</i> (Dessorção à temperatura programada de dióxido de carbono)
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i> (Oxidação à temperatura programada)
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Redução à temperatura programada)
WGS	<i>Water Gas Shift</i>
XRD	<i>X-ray Powder Diffraction</i> (Difração de Raios-X)

Introdução

A maioria das necessidades energéticas é suprida pela combustão de combustíveis fósseis, estando associada à produção de gases de efeito estufa, principalmente de CO₂ (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; KUMARAVEL; ABDEL-WAHAB, 2018). O aumento populacional global e o desenvolvimento econômico ocasionam um maior gasto energético e, simultaneamente, há a necessidade de se reduzir as emissões de gases de efeito estufa devido às questões ambientais (ABBAS; WAN DAUD, 2010), o que promove o interesse em fontes alternativas de energia, como o gás hidrogênio (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011). O emprego do gás hidrogênio é interessante pela sua alta densidade energética e por ser considerado ambientalmente amigável e seguro (ZHANG; LIN; CHEN, 2010), podendo substituir os combustíveis fósseis na maioria de suas aplicações (BARBIR, 2009). Entretanto, o gás hidrogênio é produzido principalmente através da reforma a vapor de combustíveis fósseis, que gera subprodutos, requerendo o desenvolvimento de métodos mais adequados para sua produção em larga escala, principalmente para a produção de hidrogênio de alta pureza (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; HAN et al., 2013).

A produção industrial de hidrogênio é realizada a partir de reforma a vapor de metano, que tem como subprodutos CO/CO₂ (PINILLA et al., 2011; UTRILLA et al., 2011). A separação e captura do CO₂ é realizada por operações unitárias, que aumentam o custo da produção de hidrogênio (AL-HASSANI; ABBAS; DAUD, 2014). Nesse processo, para cada kg de hidrogênio líquido obtido, são produzidos, aproximadamente 13,7 kg de CO₂. A geração de CO₂ motiva o desenvolvimento de outros processos de produção de hidrogênio, como a decomposição do metano em hidrogênio molecular e carbono elementar (PINILLA et al., 2011) e a reforma do biogás, que transforma CH₄ e CO₂ em hidrogênio e CO (SERRANO-LOTINA et al., 2011).

Através da decomposição catalítica do metano é possível obter hidrogênio livre de CO₂ e nanoestruturas de carbono em uma única etapa reacional (UTRILLA et al., 2011), eliminando os estágios de remoção de CO e CO₂ necessários nos métodos convencionais de produção de hidrogênio (ABBAS; WAN DAUD, 2010). A potencial aplicação do carbono produzido é um fator chave para tornar esse processo viável economicamente, uma vez que essa reação pode produzir diferentes alótropos de carbono, inclusive grafeno (JANA et al., 2013). Além disso, o hidrogênio livre de CO_x, produzido a partir da decomposição

do metano, pode ser empregado em células de combustível do tipo Membrana Eletrolítica Polimérica (PEM), consideradas uma tecnologia em crescimento e uma fonte de energia ambientalmente correta (ABBAS; WAN DAUD, 2010).

A utilização do biogás como matéria-prima na reação de reforma é interessante, pois o biogás é um combustível renovável, gerado tipicamente pela degradação anaeróbia de biomassa (SERRANO-LOTINA et al., 2011). O biogás bruto contém, em volume, entre 55-70% de CH₄, 30-45% de CO₂ (PRIEB et al., 2016; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011), traços de H₂S e frações de vapor de água (XU et al., 2009). Devido ao CH₄ e o CO₂ serem os principais gases do efeito estufa, a reação de reforma utilizando estes dois gases, denominada Reforma a seco do metano, é importante para a redução das emissões de gases de efeito estufa e pela possibilidade de produzir hidrogênio renovável (XU et al., 2009).

Na reação de decomposição do metano, catalisadores à base de metais têm sido utilizados para melhorar a cinética reacional (HAN et al., 2013). Esses catalisadores são constituídos, de forma geral, por metais de transição do grupo VIII (Ni, Fe e Co) (JANA et al., 2010, 2012, 2013; PINILLA et al., 2011) suportados em diferentes óxidos metálicos (PINILLA et al., 2011). Catalisadores contendo Co têm apresentado boa atividade catalítica, especialmente em menores temperaturas do que as tradicionalmente empregadas (JANA et al., 2013). Além disso, as propriedades ferromagnéticas associadas ao Co podem facilitar a recuperação do catalisador depois da reação, uma vez que ele estará misturado com o carbono produzido (JANA et al., 2010, 2013).

A reação de reforma do biogás pode ser catalisada por metais de transição do grupo VIII exceto o ósmio. Do ponto de vista industrial é mais prático e viável desenvolver catalisadores baseados em metais não nobres. A aplicação do Ni tem sido muito estudada devido a sua alta atividade e ampla disponibilidade. Porém, catalisadores de Ni sofrem desativação por sinterização, oxidação de metais e especialmente pela formação de carbono (ZHANG; WANG; DALAI, 2007). O método de preparo dos catalisadores também tem recebido atenção, pois a obtenção de precursores nos quais o metal é distribuído homogeneamente pode resultar, após a calcinação e redução, na formação de partículas de metal mais dispersas e estáveis na superfície, como é o caso de catalisadores derivados de hidrotalcitas (SERRANO-LOTINA et al., 2011).

As hidrotalcitas são argilas de dupla camada lamelar que cristalizam como uma estrutura brucita (BIAŁAS et al., 2016; CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). A decomposição

das hidrotalcitas, através de tratamento térmico, resulta em óxidos mistos com alta estabilidade térmica e elevada área superficial. Após a redução, podem ser obtidas partículas metálicas bem dispersas (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011). Devido a essas características, catalisadores derivados de hidrotalcitas vêm sendo estudados em diversos processos para a produção de hidrogênio (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) vem desenvolvendo catalisadores para a aplicação nas reações de produção de hidrogênio, buscando materiais mais eficientes e rotas reacionais alternativas à reação de reforma a vapor do metano. Catalisadores contendo Co foram preparados por co-precipitação e empregados na reação de decomposição do CH₄ (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011; ESCOBAR; PEREZ-LOPEZ, 2014; ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017). Catalisadores co-precipitados de Ni-Mg-Al foram empregados na reação de reforma a seco do metano para a produção de hidrogênio (PEREZ-LOPEZ et al., 2006).

No presente trabalho foram preparados 2 grupos de catalisadores co-precipitados com precursores do tipo hidrotalcita em sua maioria. Os catalisadores de Co-Al, empregados na reação de decomposição do metano, foram preparados variando a composição de Co entre 50 e 100 %molar em relação ao Al (50 e 0%, respectivamente), o que representa uma faixa de composição maior do que trabalhos precursores (JANA et al., 2013; ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017). Na decomposição do metano foram avaliadas diferentes temperaturas reacionais e a influência da etapa de redução dos catalisadores antes das reações. Também foi avaliada a influência da composição/fase do catalisador no tipo de carbono produzido pela decomposição catalítica do metano. O segundo grupo de catalisadores foi composto por Ni e Al em um percentual molar de 55 e 33%, respectivamente, modificado por outro componente M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn ou por Mg e La de forma conjunta, com um percentual molar de 11%. Os catalisadores de Ni-M-Al e de Ni-Mg-La-Al foram empregados na reação de reforma a seco do biogás para a produção de hidrogênio, utilizando um biogás sintético composto por 70% de metano e 30% de CO₂, composição esta representativa do biogás real, mas não usual para a reação de reforma a seco (DEBEK et al., 2017). Condições reacionais ideais foram obtidas para evitar a desativação do catalisador na reação de reforma a seco do metano. Assim, este estudo consistiu na obtenção de hidrogênio e carbono estruturado através do emprego de catalisadores de Co-Al e de catalisadores de Ni-Al modificados nas rotas reacionais de decomposição e reforma a seco do metano.

Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como objetivo geral a preparação de catalisadores sólidos, contendo metais, através do método de co-precipitação, para a produção de hidrogênio e nanoestruturas de carbono através das reações de decomposição do metano e reforma do biogás.

Os objetivos específicos são:

- preparar catalisadores metálicos por co-precipitação, divididos em dois grupos: o primeiro composto por catalisadores de Co e Al; e o segundo grupo composto por catalisadores de Ni e Al modificados por um ou dois elementos químicos;
- avaliar a atividade catalítica dos catalisadores para a produção de hidrogênio: na reação de decomposição do metano (catalisadores do tipo Co-Al) e na reação de reforma a seco do biogás (catalisadores do tipo Ni-M-Al (M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn) e Ni-Mg-La-Al);
- investigar a influência das propriedades texturais dos catalisadores na produção de hidrogênio;
- avaliar os processos de desativação dos catalisadores;
- avaliar o tipo de carbono produzido;
- obter o catalisador mais adequado e as melhores condições reacionais nas rotas de produção de hidrogênio estudadas (decomposição catalítica do metano e reforma a seco do biogás).

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura sobre a importância de se produzir hidrogênio e carbono estruturado (nanotubos e grafeno) como subproduto. São apresentados também os principais processos utilizados para produção de hidrogênio, destacando-se a reação de decomposição do metano e a reação de reforma a seco do biogás, e os principais catalisadores aplicados nesses processos.

1.1 Hidrogênio

Hidrogênio é o mais simples, mais leve e o mais abundante elemento conhecido no universo (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). O hidrogênio possui o maior poder calorífico por massa de todos os combustíveis químicos (ZUTTEL, 2004). A quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio por massa é 2,4 vezes maior do que o metano, 2,8 vezes maior do que a gasolina e 4 vezes maior do que o carvão (ABBAS; WAN DAUD, 2010). A combustão do hidrogênio é considerada limpa e quando ocorre com oxigênio produz somente água, mas se a reação de combustão for com ar alguns óxidos de nitrogênio podem ser produzidos também (KARIM, 2003). Além disso, o hidrogênio é uma fonte renovável e é considerado ambientalmente correto (ZUTTEL, 2004). Por isso, ele pode ser considerado um combustível verde alternativo e indispensável no cenário contemporâneo de enorme emissão de gases de efeito estufa devido ao uso de combustíveis fósseis (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015).

Estima-se que mais 80% do consumo energético seja suprido por combustíveis fósseis e que a demanda energética global crescerá em mais de ¼ de 2017 até 2040 (International Energy Agency's World Energy Outlook, 2018). Isto acarretará, se não houver modificações na matriz energética, no aumento da emissão de gases de efeito estufa. O aumento da emissão, principalmente de CO₂, contribui para o aquecimento

global, mudanças climáticas e acidificação dos oceanos, o que pode trazer graves consequências para o ecossistema e para a sustentabilidade da sociedade humana. Isso fundamenta a necessidade da busca por energias mais limpas, como é o caso do hidrogênio (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015).

O hidrogênio não é uma fonte energética naturalmente livre, mas pode ser produzido tanto por combustíveis fósseis (gás natural e gaseificação de carvão) como por fontes renováveis (biomassa e água) (AL-HASSANI; ABBAS; DAUD, 2014). Entretanto, a sua produção a partir de fontes renováveis, como a eletrólise da água, ainda é limitada pelo alto custo, quando comparada a sua obtenção através de combustíveis fósseis (ABBAS; WAN DAUD, 2010). Estima-se que 48% do hidrogênio sejam produzidos a partir de gás natural, 30% sejam produzidos da nafta/óleo de reforma e 18% sejam produzidos da gaseificação do carvão (AL-HASSANI; ABBAS; DAUD, 2014), enquanto que somente 4% é obtido a partir de água e biomassa (ZHANG et al., 2017).

No caso da produção de hidrogênio a partir do biogás, pela reação de reforma a seco do metano, ocorre a transformação dos gases do efeito estufa (CO_2 e CH_4), em gás de síntese (H_2 e CO), que é matéria-prima para a síntese de Fischer-Tropsch (ZHOU et al., 2015). A síntese de Fischer-Tropsch é um processo industrial interessante para converter cataliticamente gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos (LU et al., 2015). O gás de síntese pode ser considerado assim uma matéria-prima alternativa para a produção de olefinas leves (C_2 a C_4), que são consideradas essenciais para a indústria química (TORRES GALVIS; DE JONG, 2013). Além dos altos preços do petróleo, existem outras razões que motivam a busca de rotas alternativas e matérias-primas, como o gás de síntese, para a produção de olefinas: a produção de olefinas leves através da reforma a vapor é um dos processos que mais consomem energia na indústria química e petroquímica, esgotamento das reservas de petróleo, maiores custos e emissões de CO_2 para exploração de petróleo contido em reservas não convencionais e a necessidade urgente de diminuir as emissões de CO_2 (TORRES GALVIS; DE JONG, 2013).

Contudo, utilizar hidrogênio como matriz energética ainda pode ser considerado um desafio em termos técnicos e econômicos quanto à produção, armazenamento seguro e conveniente, à combustão eficiente do hidrogênio (ZUTTEL, 2004), transporte e pureza do hidrogênio produzido (KARIM, 2003).

O hidrogênio ainda é utilizado principalmente como um composto químico ao invés de um combustível em operações comerciais (AMIN; CROISET; EPLING, 2011). Ele é usado

em refinarias de petróleo, na produção de amônia e metanol (ABBAS; WAN DAUD, 2010; ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Acredita-se que, a longo prazo, além de ser matéria-prima na indústria, o hidrogênio seja cada vez mais consumido como combustível para células de combustíveis, fomentando a economia de baixo carbono (ZHANG et al., 2017).

1.2 Nanotubos de carbono e grafeno

A reação de decomposição catalítica do metano é uma rota alternativa para produzir hidrogênio livre de compostos CO_x e carbono nanoestruturado (ABBAS; WAN DAUD, 2010; SALIPIRA; COVILLE; SCURRELL, 2016; ZHOU et al., 2017). O carbono nanoestruturado que se deposita durante a decomposição catalítica do metano ocorre principalmente na forma de fibras ou nanotubos. Esse carbono nanoestruturado tem grande importância para a nanociência devido às suas propriedades elétricas, químicas e mecânicas (PUDUKUDY et al., 2016). O grafeno é outra forma interessante de carbono, que pode ser obtida através dessa reação (JANA et al., 2011). As potenciais aplicações do carbono produzido representam um fator chave para consolidar essa rota tecnológica como um método para a produção de hidrogênio (JANA et al., 2013).

Existem diversas aplicações para o carbono produzido, dependendo de suas características (SUELVE et al., 2005). Os nanotubos de carbono são folhas de grafite enroladas na forma de tubo e muitas das propriedades dos nanotubos são influenciadas pela forma como as folhas são enroladas (BELIN; EPRON, 2005). Os nanotubos de carbono podem ser nanotubos de paredes simples (SWNTs), que são como cilindros com apenas uma folha de grafeno enrolada; e nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs), que são semelhantes a vários SWNTs concêntricos (BELIN; EPRON, 2005). O carbono produzido como subproduto da reação de decomposição catalítica do metano pode ter um valor agregado devido à sua nanoestrutura (nanofibras ou nanotubos) e características texturais, podendo ser aplicado em capacitores, eletrocatalisadores, compósitos baseados em nanofibras de carbono, precursores de materiais grafíticos, dentre outros (UTRILLA et al., 2011).

O grafeno é um material bidimensional de monocamada que consiste em um cristal hexagonal estruturado por átomos de carbono com ligação sp^2 (TU et al., 2014). O crescente interesse no grafeno pode ser atribuído às suas propriedades como: excelente condutividade elétrica e térmica, resistência estrutural, grande área superficial e ótima

estabilidade química (CHEN et al., 2015; TU et al., 2014). O grafeno é considerado um dos materiais mais resistentes. Essas propriedades se estendem ao grafeno de bicamada e de algumas camadas (FERRARI et al., 2006; TU et al., 2014). Por isso, a produção de grafeno com o mínimo de defeitos cristalinos e um número controlável de camadas é altamente desejável para o seu uso em tecnologias avançadas (HUET; RASKIN, 2018).

Existem três principais métodos para produzir nanofolhas de grafeno: esfoliação mecânica, crescimento epitaxial de filmes de grafeno e processamento químico (incluindo a oxidação, esfoliação e redução). Entretanto, esses métodos ainda são limitados pelo elevado custo (JANA et al., 2011). A preparação de materiais de carbono em nanoescala usualmente requer severas condições reacionais, como altas temperaturas, inviabilizando o emprego de métodos que têm altas demandas energéticas em larga escala (TAKENAKA et al., 2004). Logo, como a maioria das aplicações comerciais demandam produção eficiente com alta pureza e qualidade estrutural (REN; RONG; YU, 2018), ainda é necessário se estudar o desenvolvimento da produção de grafeno com adequada qualidade em grande quantidade (JANA et al., 2011).

Os métodos catalíticos, com operação a pressões atmosféricas, podem ser considerados métodos alternativos para a produção de grafeno (JANA et al., 2011). Os catalisadores atuam promovendo a dissociação das moléculas gasosas que contêm carbono (CH_4 , no caso da decomposição do metano) e permitem a difusão dos intermediários de carbono e sua interação química (JOURDAIN; BICHARA, 2013). A deposição química de vapor (CVD) é um processo de produção com grande potencial para produzir o grafeno (NAGHDI; YOP; JIN, 2018). Diferentes metais de transição, como níquel, cobre, ródio, irídio, platina e cobalto já vem sendo utilizados no método de síntese por deposição química de vapor, onde o crescimento do grafeno no metal é influenciado pela estrutura cristalina da superfície metálica, pela solubilidade do carbono nos metais e por parâmetros cinéticos e termodinâmicos (TU et al., 2014). Outro método catalítico que também vem sendo estudado é a decomposição catalítica do CH_4 que produz uma grande quantidade de carbono sólido, além de H_2 livre de CO_2 (JANA et al., 2013). Na literatura já é reportada a obtenção de grafeno por decomposição catalítica do CH_4 a partir de catalisadores à base de Co em reações realizadas a 1000°C . Através da redução direta do catalisador com CH_4 é possível formar grafeno e a sua formação pode estar relacionada à formação de carbetos de cobalto como uma fase intermediária (JANA et al., 2011, 2013).

A formação de grafeno de poucas camadas pelo método CVD a partir de misturas de CH_4 e H_2 vem sendo reportada na literatura, utilizando folhas de Cu como substrato ((MU et al., 2016; TU et al., 2014). Grafeno com poucas camadas também foi obtido através da decomposição do metano em folhas metálicas reduzidas de Co, enquanto que sobre o Fe e o Ni se depositaram multicamadas do material (AWADALLAH et al., 2017). Mais estudos são necessários devido à compreensão limitada do mecanismo de crescimento do grafeno, a cinética não linear e o design da produção de grafeno ou nanotubos de carbono (CNTs) (CHEN et al., 2015).

Os catalisadores geralmente utilizados para a decomposição do metano são compostos por metais do grupo VIII (JANA et al., 2010, 2013). Catalisadores de Ni, Fe e Co são preferidos pelo baixo custo, boa atividade e estabilidade (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Catalisadores co-precipitados de Co com diferentes suportes (alumina, sílica, e magnésia) foram estudados na conversão do metano via acumulação de carbono. A capacidade de produção de carbono foi maior para o catalisador de Co-alumina (AVDEEVA; KOCHUBEY; SHAIKHUTDINOV, 1999). Catalisadores à base de Co-Al derivados de hidrotalcitas exibem ótima performance catalítica para a produção de hidrogênio e carbono a partir do CH_4 (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017; ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017). Hidrotalcitas são geralmente preparadas por co-precipitação (BIAŁAS et al., 2016) e sua decomposição origina óxidos mistos com boa estabilidade térmica e larga área superficial (ESCOBAR; PEREZ-LOPEZ, 2014). Além disso, partículas metálicas bem dispersas podem ser obtidas depois da etapa de redução (LI et al., 2015). Essas características também são importantes para a síntese dos CNTs porque as características dos CNTs formados dependem do tamanho dos cristais e das espécies ativas do catalisador (PUDUKUDY; YAAKOB; SOBRI, 2016).

Outro fator importante a ser considerado durante reação de decomposição do metano é a desativação do catalisador pela formação de carbono, que pode ocorrer com deposição de carbono amorfo na superfície do catalisador (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011) e também pelo encapsulamento das partículas de metal pelo carbono produzido (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011; WANG; LUA, 2015). Um estudo da cinética de desativação do catalisador Co/ SiO_2 na reação de decomposição do metano mostrou uma relação entre a estabilidade do catalisador em termos de atividade durante a reação e a formação de filamentos de carbono. A desativação do catalisador foi relacionada à formação de carbono que encapsulou o catalisador (ZHANG; SMITH, 2005),

mostrando a importância da produção de carbono nanoestruturado ao invés de carbono encapsulante para manter a atividade catalítica.

1.3 Processos de produção de hidrogênio

Pesquisas vêm sendo conduzidas para o desenvolvimento de tecnologias seguras e rentáveis de produção, armazenamento e uso de hidrogênio. Os métodos de produção de hidrogênio são baseados nos processos de reforma a vapor de metano (SMR), gaseificação do carvão, eletrólise, gaseificação de biomassa e processos termoquímicos (ABBAS; WAN DAUD, 2010; ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). A Tabela 1.1 apresenta um comparativo entre os principais métodos de produção quanto à eficiência energética. Ao observar-se a Tabela 1.1, percebe-se que a eficiência energética das tecnologias de produção de hidrogênio de fontes renováveis é significativamente menor do que as de fontes fósseis (principalmente de gás natural), o que acaba acarretando em um maior custo de produção para as fontes renováveis (ABBAS; WAN DAUD, 2010). O processo de separação da água, consumindo energia solar e eólica, por exemplo, é muito fascinante, mas não é economicamente viável devido a sua baixa eficiência e maior custo de processamento (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Entretanto, os processos baseados na reforma a vapor do metano e na oxidação parcial do metano geram uma grande quantidade de CO₂, o que representa um sério problema. Estima-se que para cada kg de hidrogênio produzido por reforma a vapor do metano, são gerados 13,7 kg de CO₂ (ABBAS; WAN DAUD, 2010). Além disso, são necessárias unidades adicionais de processo como Reatores “Shift” de alta e baixa temperatura e colunas de adsorção do tipo PSA para realizar a separação e captura do CO₂, o que aumentam o custo da produção de hidrogênio (AL-HASSANI; ABBAS; DAUD, 2014).

Tabela 1.1. Comparação entre a eficiência energética de processos de produção de hidrogênio, adaptado de Abbas et al. (2010).

Tecnologia de produção	Eficiência energética (%)
Reforma a vapor do metano	83
Oxidação parcial do metano	70-80
Reforma autotérmica	71-74
Gaseificação do carvão	63
Gaseificação direta da biomassa	40-50
Eletrólise (alimentada por fissão)	45-55

nuclear)
 Separação fotocatalítica da água 10-14

*Eficiência energética é definida como valor energético do hidrogênio produzido dividido pela energia necessária para produzir o hidrogênio.

A Figura 1.1 apresenta os principais métodos de produção de hidrogênio, juntamente com uma classificação da quantidade de emissão de gases de efeito estufa (GEE). Observa-se que a reação de reforma a vapor do metano, que é o método aplicado industrialmente, é um dos métodos de produção de hidrogênio que mais emite GEE. A gaseificação e reforma de biomassa emitem moderadamente GEE, e podem usar diversas fontes como resíduos florestais, resíduos de madeira, resíduos de tratamento de água, biogás e outros. A obtenção de hidrogênio a partir da água e decomposição do metano se destacam como métodos que não emitem GEE (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015).



Figura 1.1. Métodos de produção de hidrogênio classificados de acordo com a emissão de gases de efeito estufa (GEE).

(Adaptado de Ashik, Daud e Abbas, (2015))

A decomposição do CH_4 é uma das alternativas estudadas para se obter uma produção sustentável de hidrogênio. Não são produzidos CO_2 ou outros gases de efeito estufa nesta rota reacional como demonstrado na Figura 1.1, apenas carbono sólido é produzido como coproduto nesta reação. Este processo pode ser conduzido termicamente ou cataliticamente, sendo que a reação térmica requer temperaturas muito maiores do que a rota catalítica. Estudos têm demonstrado que o carbono obtido na reação de decomposição do CH_4 também pode apresentar atividade catalítica (DUFOR et al., 2009).

A produção de hidrogênio pode ocorrer na forma de gás de síntese, que é uma mistura entre H_2 e CO . A Tabela 1.2 apresenta os principais processos usados para a produção de gás de síntese que são: a reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano e reforma autotérmica (uma combinação entre a reforma a vapor e a oxidação parcial). A reforma do metano com CO_2 , conhecida como reforma a seco, é uma tecnologia em potencial que ainda não alcançou eficiência para a escala industrial, mas que vem sendo bastante estudada (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). Além disso, a combinação das três reações apresentadas na Tabela 1.2 dá origem à chamada tri-reforma do metano, que também vem sendo estudada para a produção de gás de síntese (CHEIN; HSU, 2018).

Tabela 1.2. Principais processos para a obtenção de gás de síntese, adaptado de Olivos-Suarez et al. (2016).

Processo	Principal reação	ΔH_r° (kJ/mol)	Razão H_2/CO
Reforma a vapor	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206	3:1
Reforma a seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247	1:1
Oxidação parcial	$CH_4 + 0,5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36	2:1

A maioria dos processos de produção de hidrogênio estão baseados no metano, que é o principal componente do gás natural, seguido por hidrocarbonetos como propano e butano. O metano é também um subproduto do refino de petróleo e do processamento químico e tem valor potencial como fonte mais limpa de energia fóssil e como matéria-prima. Além disso, é essencial o desenvolvimento de tecnologias para a valorização do metano, uma vez que existem enormes reservas de gás natural (208 trilhões de pés cúbicos comprovados) (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016).

1.3.1 Decomposição catalítica do metano

Neste processo o metano é decomposto em carbono sólido e hidrogênio sobre um catalisador, de acordo com a Equação 1.1. Como esse processo não produz CO ou CO_2 como subprodutos, a etapa reacional de deslocamento água-gás ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) e a remoção de CO_2 exigidas pelos métodos convencionais de produção de hidrogênio (reforma a vapor do metano, gaseificação do carvão e oxidação parcial do metano) são desnecessárias (ABBAS; WAN DAUD, 2010). Logo, como substâncias gasosas tem-se

somente o hidrogênio e o metano não reagido. A separação do hidrogênio da mistura com o metano pode ser realizada facilmente por absorção ou separação por membranas (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011). Além disso, como o hidrogênio produzido por essa reação é livre de compostos CO_x , ele é ideal para utilização em células de combustível do tipo PEM (ABBAS; WAN DAUD, 2010; AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).



A reação de decomposição do metano (Eq. 1.1) é moderadamente endotérmica e requer cerca de 37,8 kJ para produzir 1 mol de H_2 . Enquanto que no processo de reforma a vapor são necessários cerca de 63,3 kJ para cada mol de H_2 (considerando a reação global do processo $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ e que a água está no estado líquido e será transformada em vapor $\Delta H^\circ=253,2 \text{ kJ/mol}$) (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; PINILLA et al., 2011). A conversão do metano obtida através da reação de decomposição é limitada termodinamicamente, como mostrado na Figura 1.2 (JANA et al., 2010). Na Figura 1.2 observa-se que para temperaturas menores que 400 °C a conversão de equilíbrio do metano é pequena, menor que 20%. Devido às fortes ligações C-H, o craqueamento térmico (não catalítico) do metano requer temperaturas maiores do que 1200 °C para se obter um rendimento aceitável. Ao usar um catalisador, a temperatura pode ser significativamente reduzida, dependendo do tipo de catalisador utilizado (ABBAS; WAN DAUD, 2010).

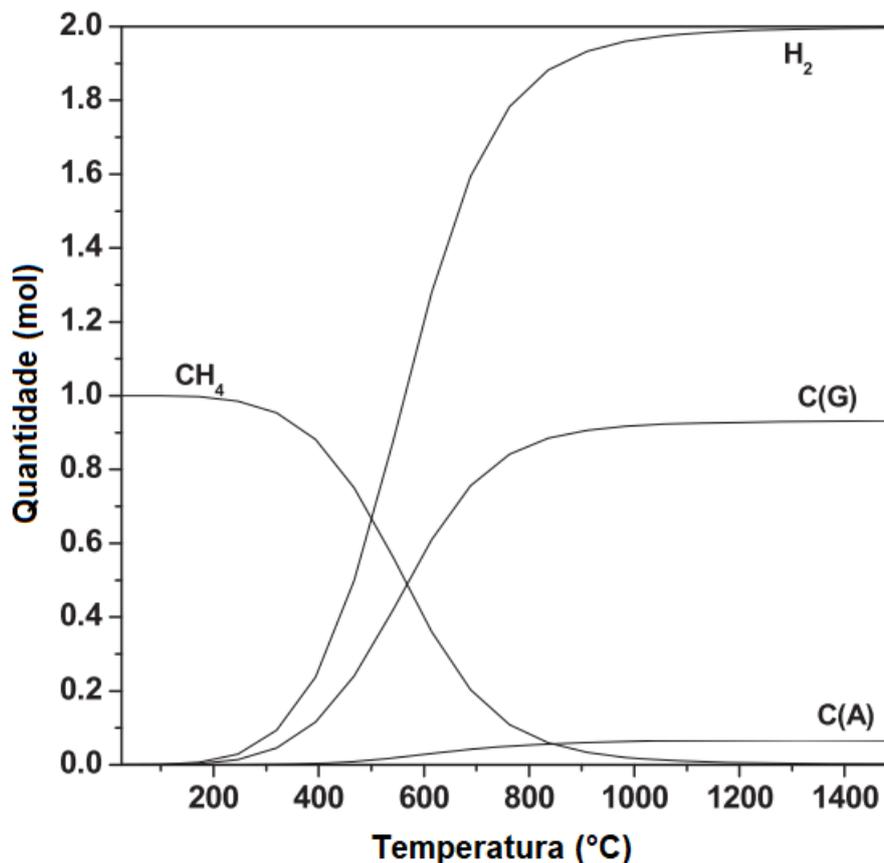


Figura 1.2. Comportamento teórico da reação de decomposição do metano sem catalisador de acordo com o limite termodinâmico.

(Adaptado de Jana et al. (2010))

Os catalisadores empregados, geralmente, são constituídos por metais de transição, especialmente por metais do grupo VIII (Fe, Co e Ni) (JANA et al., 2010, 2012; PINILLA et al., 2011). O níquel é considerado o metal mais ativo dentre estes para a decomposição do metano, mas os catalisadores baseados em níquel possuem uma limitação operacional de temperatura de 600 °C, pois o Ni sinteriza nesta temperatura (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Em razão dessa limitação, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos para modificar catalisadores baseados em Ni (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Pudukudy e Yaakob (2015) estudaram catalisadores monometálicos de Ni, Co, e Fe suportados em sílica e obtiveram o máximo rendimento de hidrogênio (74%) com o catalisador de Ni, mas os catalisadores baseados em Co e Fe foram mais estáveis.

O uso de catalisadores baseados em cobalto para decomposição do metano tem recebido menos atenção (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). Entretanto, catalisares de cobalto tem uma boa atividade catalítica para essa reação, especialmente em menores temperaturas (JANA et al., 2013).

Os catalisadores de Co-Al derivados de hidrotalcitas apresentam uma boa atividade catalítica (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017). A obtenção de catalisadores de cobalto por tratamento térmico de hidrotalcitas é interessante porque a decomposição das hidrotalcitas pode formar óxidos com ótima estabilidade térmica e elevada área superficial. Esses materiais são, em geral, preparados por co-precipitação (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011; LI et al., 2015; WANG; JIANG; SHANGGUAN, 2007). Catalisadores co-precipitados de cobalto tem sido usados para decomposição do metano e produzido estruturas de carbono com valor agregado, como os CNTs obtidos a partir do catalisador contendo Co (66 mol%) e Al (33 mol%) (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011; ESCOBAR; PEREZ-LOPEZ, 2014; ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017), filamentos de carbono a partir de catalisadores coprecipitados de Co (60-75%) e alumina (AVDEEVA; KOCHUBEY; SHAIKHUTDINOV, 1999) e folhas de grafeno a partir de Co puro (JANA et al., 2011, 2013).

O principal desafio de um processo contínuo de produção de hidrogênio através da decomposição catalítica do metano é a regeneração do catalisador, o que representa um gasto crítico para o processo. Durante a formação de carbono na forma de filamentos, ou seja de nanotubos de carbono (CNTs), a atividade catalítica do catalisador pode ser mantida (AMIN; CROISET; EPLING, 2011). No entanto, o catalisador é desativado quando ocorre a formação de carbono que encapsula as partículas do catalisador, bloqueando sítios ativos do catalisador e impedindo que o metano interaja com a superfície do mesmo (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011). De acordo com AMIN et al. (2011) o carbono pode:

- Adsorver-se fortemente à fase ativa, bloqueando o acesso à superfície da mesma.
- Encapsular a partícula ativa de metal.
- Impedir o acesso à fase ativa no interior dos poros.
- Acumular-se como filamentos de carbono e levar à desintegração do pellet catalítico.
- Bloquear fisicamente o reator.

A gaseificação do carbono ou a combustão podem ser usadas para regenerar a atividade catalítica original, mas esses processos resultam na produção de CO₂ (DOMÍNGUEZ et al., 2007), que é indesejável. Por isso, as potenciais aplicações desse carbono são o fator chave para consolidar essa rota tecnológica para a produção de hidrogênio (JANA et al., 2013).

1.3.2 Reforma a seco do biogás

A reação de reforma a seco de metano, apresentada na Tabela 1.2, tem despertado grande interesse, pois essa reação transforma o CH_4 e o CO_2 , que são os principais gases do efeito estufa, em hidrogênio e CO (gás de síntese). Assim, essa reação pode ser considerada importante para a redução das emissões de gases de efeito estufa, bem como para a produção de hidrogênio renovável (SERRANO-LOTINA et al., 2011; XU et al., 2009). Além de se utilizar o CH_4 , que é um combustível fóssil, como matéria-prima pode-se utilizar o biogás. O biogás é um combustível renovável, gerado tipicamente pela degradação anaeróbia de biomassa (DAZA, 2011). O biogás bruto contém em volume, entre 55-70% de CH_4 , 30-45% de CO_2 (PRIEB et al., 2016; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011), traços de sulfeto de hidrogênio (H_2S), e frações de vapor de água (XU et al., 2009). A composição do biogás depende da fonte utilizada. Por exemplo, biogás gerado por digestores do lodo de esgoto são compostos por 58-75% do CH_4 e 20-40% de CO_2 , e biogás gerado a partir de aterros é composto por 35-65% de CH_4 e 15-40% de CO_2 (GAO et al., 2018).

Contudo, quando se usa uma matéria-prima produzida a partir de biomassa é importante se verificar a necessidade de purificação da matéria-prima gasosa obtida. Os hidrocarbonetos indesejados e contaminantes podem ser removidos ou convertidos cataliticamente em espécies desejadas para proteger os catalisadores antes da reação (YUNG; JABLONSKI; MAGRINI-BAIR, 2009).

A Tabela 1.3 apresenta as principais reações que podem ocorrer na reforma do CH_4 com CO_2 (NIKOO; AMIN, 2011). O maior desafio da reforma do CH_4 com CO_2 é impedir a desativação do catalisador devido à formação de carbono, que ocorre pela reação de decomposição do metano e de desproporcionamento do CO (DAZA, 2011; HUANG et al., 2015), reações 8 e 9 da Tabela 1.3, respectivamente. Ocorre também a reação reversa de deslocamento gás-água (reação 2 da Tabela 1.3) que causa um decréscimo da razão H_2/CO (PAKHARE, 2014). Caso uma grande quantidade de água seja formada, ela pode atuar como um inibidor sobre os metais ativos dos catalisadores (ZAIN; MOHAMED, 2018).

Como apresentado na Tabela 1.3, a reação de reforma a seco do biogás (reação 1) é uma reação endotérmica, de modo que, em geral, maiores temperaturas aumentam a conversão de CH_4 e CO_2 , assim como o rendimento para o hidrogênio. Em contraste, a

razão H₂/CO tende a decrescer em maiores temperaturas, devido à reação reversa de deslocamento gás-água (reação 2, Tabela 1.3) que consome H₂ e produz CO. Apesar da reação de reforma a seco ser endotérmica, muitos pesquisadores estão buscando novos caminhos para reduzir o elevado consumo energético devido às elevadas temperaturas reacionais utilizadas (acima de 700 °C) (GAO et al., 2018).

Tabela 1.3. Principais reações que podem ocorrer na reforma do CH₄ com CO₂, adaptado de NIKOO e AMIN (2011).

Número da reação	Reação	ΔH° (kJ/mol)
1	CH ₄ + CO ₂ ↔ 2CO + 2H ₂	247
2	CO ₂ + H ₂ ↔ CO + H ₂ O	41
3	2CH ₄ + CO ₂ ↔ 2C ₂ H ₆ + CO + H ₂ O	106
4	2CH ₄ + 2CO ₂ ↔ C ₂ H ₄ + 2CO + 2H ₂ O	284
5	C ₂ H ₆ ↔ C ₂ H ₄ + H ₂	136
6	CO + 2H ₂ ↔ CH ₃ OH	-90,6
7	CO ₂ + 3H ₂ ↔ CH ₃ OH + H ₂ O	-49,1
8	CH ₄ ↔ C + 2H ₂	74,9
9	2CO ↔ C + CO ₂	-172,4
10	CO ₂ + 2H ₂ ↔ C + 2H ₂ O	-90
11	H ₂ + CO ↔ H ₂ O + C	-131,3
12	CH ₃ OCH ₃ + CO ₂ ↔ 3CO + 3H ₂	258,4
13	3H ₂ O + CH ₃ OCH ₃ ↔ 2CO ₂ + 6H ₂	136
14	CH ₃ OCH ₃ + H ₂ O ↔ 2CO + 4H ₂	204,8
15	2CH ₃ OH ↔ CH ₃ OCH ₃ + H ₂ O	-37
16	CO ₂ + 4H ₂ ↔ CH ₄ + 2H ₂ O	-165
17	CO + 3H ₂ ↔ CH ₄ + H ₂ O	-206,2

Os catalisadores contendo metais nobres são atrativos para a reação de reforma a seco do metano devido a sua boa atividade catalítica e resistência à deposição de coque (GAO et al., 2018). Entretanto, do ponto de vista industrial é mais prático e viável desenvolver catalisadores baseados em metais não nobres. A aplicação do Ni tem sido muito estudada devido a sua alta atividade e ampla disponibilidade. Mas catalisadores de Ni sofrem desativação por sinterização, oxidação de metais e especialmente pela formação de carbono (ZHANG; WANG; DALAI, 2007). Por isso, vem se estudando a adição de elementos modificadores/promotores dos catalisadores de Ni (DAHDAH et al., 2017; XU et al., 2009; ZHANG; WANG; DALAI, 2007).

A composição dos catalisadores heterogêneos pode ser dividida em três principais componentes: (1) uma fase ativa ou metal; (2) um promotor, que aumenta a atividade

e/ou estabilidade e (3) um suporte com grande área superficial, que facilita a dispersão da fase ativa (YUNG; JABLONSKI; MAGRINI-BAIR, 2009).

Além disso, o método de preparo dos catalisadores baseados em Ni também tem recebido atenção, com destaque para o preparo de catalisadores derivados de hidrotalcitas (DAZA, 2011). A decomposição da estrutura de hidrotalcita, através de tratamento térmico, pode fazer com que as partículas de Ni apresentem maior resistência à sinterização, assim como a alta área superficial e propriedades básicas podem melhorar a quimissorção de CO₂ durante a reação de reforma e, conseqüentemente, melhorar a resistência à formação de coque (SERRANO-LOTINA et al., 2011).

1.4 Catalisadores derivados de hidrotalcitas aplicados à produção de hidrogênio

A hidrotalcita é um mineral em camadas de ocorrência natural, que quando descoberta foi descrita pela fórmula química Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O (DEBEK et al., 2017). Hidrotalcitas são conhecidas como argilas de dupla camada lamelar (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017) que cristalizam como uma estrutura brucita e tem como fórmula geral [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}(Aⁿ⁻_{x/n})[•]mH₂O, onde M²⁺ e M³⁺ são os cátions divalentes e trivalentes e A é o ânion de compensação (BIAŁAS et al., 2016; CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). Hidrotalcitas puras podem ser obtidas para somente para 0,2 ≤ x ≤ 0,33, onde x = M³⁺ / (M²⁺ + M³⁺). A decomposição da estrutura de hidrotalcita, através da etapa de calcinação, forma óxidos mistos com propriedades básicas, alta estabilidade térmica, elevada área superficial e pequeno tamanho de cristalito (CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991). A Figura 1.3 descreve esquematicamente a estrutura de uma hidrotalcita.

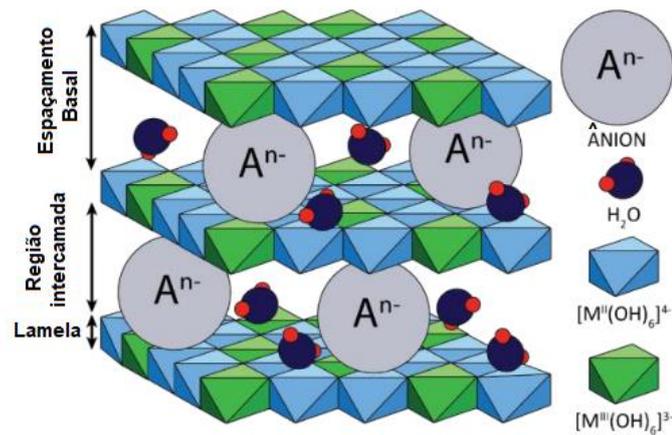


Figura 1.3. Ilustração de uma estrutura hidrotalcita.

(Adaptado de Debek et al. (2017))

A análise de Difração de Raios-X é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar uma hidrotalcita. Um típico difratograma de uma hidrotalcita é exibido na Figura 1.4. A estrutura de hidrotalcita também apresenta uma Análise Termogravimétrica característica, que é apresentada na Figura 1.5 a partir de um catalisador composto por Co e Al. A escolha da temperatura de calcinação para transformar a hidrotalcita em óxido misto estável baseia-se na Análise Termogravimétrica realizada com ar. A estrutura da hidrotalcita se decompõe através de três etapas cruciais, correspondentes à perda de massa de acordo com a temperatura: remoção da água fisiossorvida (até 100 °C), colapso da camada estrutural relacionada à remoção da água intercamada (até 200 °C) e a formação do óxido misto pela desidroxilação das camadas e decomposição dos ânions intercamadas (acima de 200 °C). A perda de massa deixa de ser observada quando o óxido misto é formado (a uma temperatura em torno de 550 a 600 °C) (BIAŁAS et al., 2016; CAVANI; TRIFIRÓ; VACCARI, 1991).

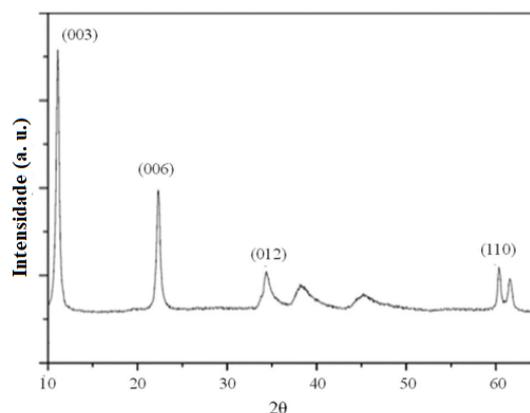


Figura 1.4. Análise de Difração de Raios-X de uma típica estrutura de hidrotalcita.

(Adaptado de Sikander, Sufian e Salam (2017))

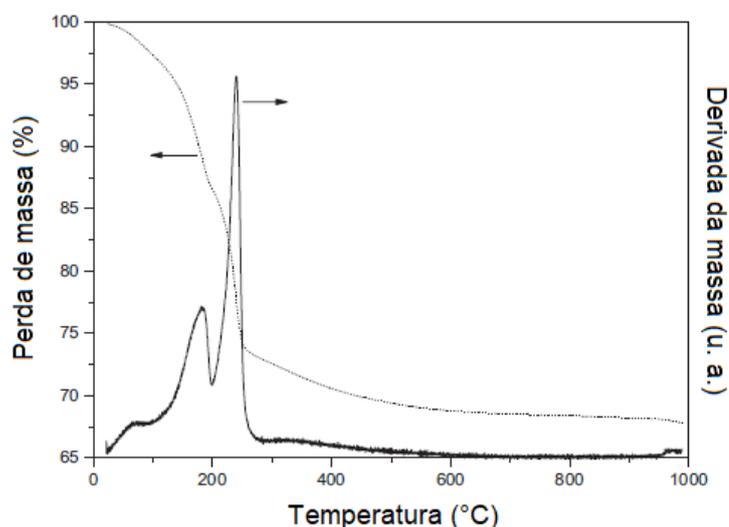


Figura 1.5. Análise Termogravimétrica de uma hidrotalcita (composta por Co e Al).

(Bialas et al. (2016))

Recentemente, catalisadores baseados em hidrotalcitas modificadas ou óxidos metálicos produzidos depois da remoção do grupo hidroxila tem ganhado mais atenção. Diferentes catalisadores podem ser sintetizados usando como precursores: a estrutura lamelar; óxidos mistos homogêneos, obtidos pela decomposição da estrutura de hidrotalcita; e hidrotalcitas calcinadas reidratadas (estrutura de dupla camada pode ser reconstituída com qualquer material aniônico) (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

O método de co-precipitação pode ser empregado para a síntese das hidrotalcitas (HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011). No método de co-precipitação, soluções de sais inorgânicos são saturadas em solução alcalina por evaporação ou variando o pH da

solução. A morfologia estrutural e o tamanho das partículas dependem da extensão da supersaturação da solução (SIKANDER; SUFIAN; SALAM, 2017).

O emprego de catalisadores com precursores do tipo hidrotalcita contendo Ni vem sendo avaliado para a reação de reforma a seco do metano. A literatura evidencia que a atividade catalítica, seletividade e estabilidade desses materiais dependem do teor de Ni nas camadas brucíticas, do método de incorporação de Ni, das relações molares de Ni/Mg, Ni/Al e M^{2+}/M^{3+} e do uso de diferentes promotores. Promotores como Ce, La, Zr e outros metais como Co e Mo são adicionados às hidrotalcitas contendo Ni. Esses promotores podem aumentar as interações do Ni com o suporte e impedir as reações paralelas de formação de C (DEBEK et al., 2017).

Capítulo 2

Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos empregados no preparo e caracterização dos catalisadores e o detalhamento dos ensaios de atividade catalítica envolvendo as reações de decomposição do metano e reforma do biogás.

2.1 Preparação dos catalisadores

Foram preparados dois grupos de catalisadores, o primeiro baseado em Co e Al para aplicação na reação de decomposição catalítica do metano, e o segundo baseado em Ni e Al para aplicação na reação de reforma do biogás. Os dois grupos de catalisadores foram preparados pelo método de co-precipitação. A co-precipitação foi realizada através da mistura contínua de uma solução de 1M contendo o nitrato dos metais precursores com uma solução alcalina de Na_2CO_3 (2M). A reação de co-precipitação foi realizada em um reator CSTR encamisado, sob controle de temperatura e de pH (50°C e $8,0 \pm 0,1$, respectivamente), com agitação mecânica. O material precipitado foi coletado após a estabilização do pH de precipitação e passou por uma etapa de cristalização à temperatura de 50°C , sob agitação durante 1 hora. Posteriormente, realizou-se a lavagem com água deionizada e filtração à vácuo, até que a água resultante da lavagem atingisse uma condutividade menor do que $50 \mu\text{s}$. O material foi seco em estufa a 80°C por 12 horas, cominuído e separado granulometricamente (PEREZ-LOPEZ et al., 2006).

As amostras utilizadas nos ensaios catalíticos possuíam uma granulometria entre 0,355 e 0,5 mm. O material sólido obtido foi calcinado em um reator tubular de quartzo, a 600°C durante 6h, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob um fluxo contínuo de ar sintético de 50 mL/min. As etapas utilizadas no preparo dos catalisadores são descritas, esquematicamente, na Figura 2.1.

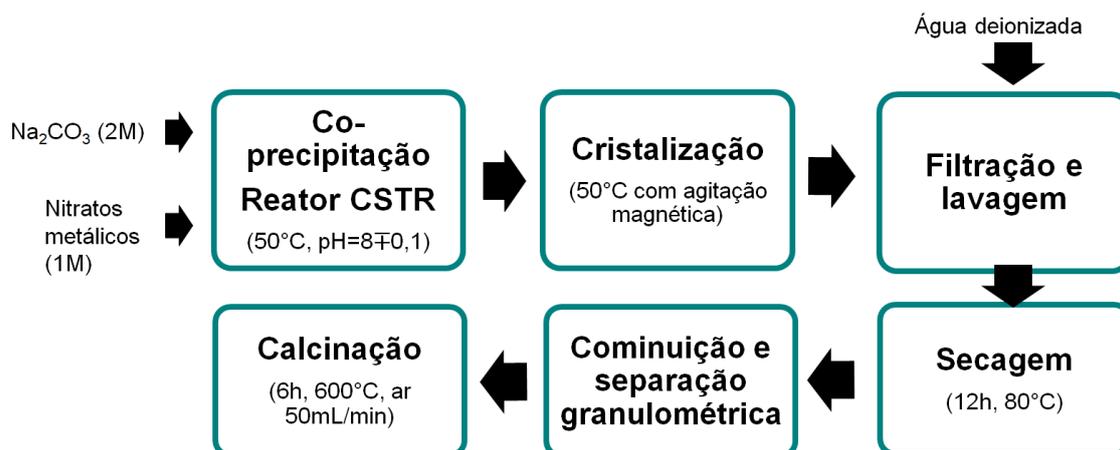


Figure 2.1. Etapas envolvidas no preparo dos catalisadores por co-precipitação.

2.1.1 Catalisadores baseados em Co e Al

Os catalisadores de Co e Al foram preparados com um percentual molar de Co entre 50 e 100 % em relação ao Al (Tabela 2.1). Essa composição foi adotada para ampliar a faixa de composição de catalisadores de Co e Al já estudados para a reação de decomposição catalítica do metano (JANA et al., 2013; ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017). Esses catalisadores foram preparados por co-precipitação a partir de uma solução contendo os nitratos metálicos precursores: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2.1: Denominação dos catalisadores de Co e Al.

Amostra	Al (mol%)	Co (mol%)	Razão Co/Al
Co100	0	100	∞
Co90	10	90	9
Co80	20	80	4
Co70	30	70	2.3
Co60	40	60	1.5
Co50	50	50	1

2.1.2 Catalisadores baseados em Ni e Al

Os catalisadores contendo Ni e Al foram preparados, primeiramente, adicionando-se apenas um terceiro componente M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, ou Zn (Ni-M-Al) para a aplicação na reforma a seco do biogás. Esses catalisadores foram compostos por 55 mol% de Ni, 33 mol% de Al e 11 mol% do componente M (Tabela 2.2). Essa composição foi

definida a partir de um catalisador contendo 55 mol% de Ni, 33 mol% de Al e 11 mol% de Mg, empregado na reação de reforma de CH₄ com CO₂ em um trabalho precursor (PEREZ-LOPEZ et al., 2006). Os catalisadores foram preparados a partir de uma solução contendo os nitratos metálicos precursores: Ni(NO₃)₂.6H₂O, M= Mg(NO₃)₂.6H₂O, LiNO₃, Ca(NO₃)₂.4H₂O, La(NO₃)₃.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O ou Zn(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O.

Tabela 2.2: Denominação dos catalisadores de Ni-M-Al.

Amostra	M (adicionado)	M (mo%)	Ni (mol%)	Al (mol%)
Mg11	Mg	11	55	33
Li11	Li	11	55	33
Ca11	Ca	11	55	33
La11	La	11	55	33
Cu11	Cu	11	55	33
Co11	Co	11	55	33
Zn11	Zn	11	55	33

A partir dos catalisadores Ni-M-Al foram preparados os catalisadores de Ni e Al adicionando-se o Mg e o La de forma conjunta (Ni-Mg-La-Al) para a aplicação na reação de reforma a seco do biogás. Esses catalisadores foram compostos por 55 mol% de Ni, 33 mol% de Al e pela variação do percentual molar de Mg em relação ao La, totalizando 11 mol% (soma dos percentuais molares de Mg e La) como apresentado na Tabela 2.3. Os catalisadores foram preparados a partir de uma solução contendo os nitratos metálicos precursores: Ni(NO₃)₂.6H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O, La(NO₃)₃.6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O.

Tabela 2.3: Denominação dos catalisadores de Ni-Mg-La-Al.

Amostra	Ni (mol%)	Al (mol%)	Mg(mol%)	La (mol%)
Mg7.3La3.7	55	33	7.3	3.7
Mg5.5La5.5	55	33	5.5	5.5
Mg3.7La7.3	55	33	3.7	7.3
Mg2.2La8.8	55	33	2.2	8.8

2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados antes da etapa de calcinação por Análise Termogravimétrica (TGA) e por Difração de Raios-X para verificar a formação da estrutura

de hidrotalcita. Após a etapa de calcinação, os catalisadores foram caracterizados quanto a sua área específica, acidez, basicidade, cristalinidade e redução da fase ativa. Após os ensaios de atividade catalítica os catalisadores foram caracterizados quanto à cristalinidade e ao carbono formado através de técnicas como Difração de Raio-X, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Varredura e Oxidação à Temperatura Programada.

2.2.1 Análise Termogravimétrica

As Análises Termogravimétricas das amostras não calcinadas foram realizadas em uma termobalança (TA Instruments, STD-Q600) para avaliar a decomposição térmica dos materiais devido ao aquecimento em ar. Uma massa de 10 mg de catalisador foi aquecida até 800 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, sob um fluxo de ar de 100 mL/min.

2.2.2 Difração de Raios-X

As análises de Difração de Raios-X foram realizadas com os catalisadores não calcinados, calcinados, reduzidos antes dos ensaios de atividade catalítica e depois dos ensaios catalíticos, buscando determinar a estrutura dos catalisadores em cada uma dessas etapas. Essas análises foram realizadas em um difratômetro BRUKER D2-Phaser com uma radiação de Cu-K α a 30 kV e 10 mA.

Os difratogramas foram utilizados para determinar o tamanho médio dos cristalitos, através da Equação de Scherer com $\lambda=0,1541$ nm correspondente ao comprimento de onda do Cu-K α e a constante $K=0,9$ (LU et al., 2015). O tamanho médio dos cristais foi determinado para o pico mais intenso de cada caso.

2.2.3 Área superficial específica

A área superficial específica das amostras calcinadas foi obtida através de medidas de adsorção/desorção de N₂. Foram utilizados dois equipamentos para realizar essas medidas.

A partir do equipamento multipropósito SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda), equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), determinou-se a área superficial específica pelo método dinâmico: pré-tratamento e fisissorção de N₂ propriamente dita. No pré-tratamento, as amostras foram aquecidas com rampa de aquecimento de 10 °C/min e mantidas na temperatura de 250 °C por um período de 30 minutos, sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ de hélio. Esse procedimento garantiu a remoção da umidade e de gases adsorvidos na superfície da amostra. A análise foi efetuada à temperatura de -196 °C sob um fluxo de 21 mL/min de Hélio e 9 mL/min de N₂. A área específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) *single-point*.

Através do equipamento com modelo NOVA 4200e da Quantachrome, que consiste em um analisador de tamanho de poros e área, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de 300 °C por um período de 3 h, sob vácuo. A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) *multi-point*.

2.2.4 Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR) das amostras calcinadas foi realizada no equipamento multipropósito SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda) equipado com detector de condutividade térmica. Aproximadamente 0,1g de catalisador foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C, com uma mistura de 1:9 de H₂:N₂ e uma vazão total de 30 mL/min.

2.2.5 Dessorção à Temperatura Programada

Foram realizadas análises de Dessorção à Temperatura Programada com NH_3 e com CO_2 . Ambas análises de dessorção foram realizadas no equipamento multipropósito SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda). As análises de dessorção à temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3) foram realizadas para verificar a acidez dos materiais. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 100 °C com passagem de 30 mL/min de hélio durante 30 minutos. A etapa de adsorção de NH_3 foi realizada a 100 °C, por um período de 30 minutos, utilizando-se 30 mL.min⁻¹ de uma mistura contendo 5 vol% de amônia em hélio. Depois da adsorção, as amostras foram purgadas com fluxo de hélio puro por 30 min para remover a espécies de amônia fisiossorvidas/ fracamente adsorvidas. Então, na etapa de dessorção, a temperatura foi elevada até 750 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min e 30 mL/min de hélio. A dessorção da amônia foi detectada usando um detector de condutividade térmica.

As análises de Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (TPD- CO_2) foram realizadas para verificar a basicidade das amostras. Essas análises foram realizadas no mesmo equipamento da dessorção de amônia e com similar procedimento, exceto na etapa de adsorção, pois neste caso foi utilizado um fluxo de 30 mL/min de CO_2 durante 30 min.

2.2.6 Oxidação à Temperatura Programada

O carbono produzido durante os ensaios catalíticos foi caracterizado por Oxidação à Temperatura Programada (TPO) em uma termobalança (TA Instruments Q600). Para isso, uma amostra de 10 mg foi aquecida sob vazão de ar sintético de 100 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 800 °C.

2.2.7 Espectroscopia Raman

O carbono foi caracterizado também por Espectroscopia Raman (IHR550, Horiba Scientific) com um laser de excitação com comprimento de onda de 531.1 nm suprido através de fibra óptica.

2.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram utilizados dois tipos de Microscópios Eletrônicos de Transmissão para caracterização do carbono produzido durante as reações. Através dessas análises foi determinado o tipo de carbono produzido e a quantidade de camadas existentes nos nanotubos de carbono e/ou grafeno produzido. Algumas análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico JEOL JEM 1200 EX II em 120 kV. Enquanto que outras amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta (FEI Tecnai G2 T20). As amostras foram preparadas previamente por dispersão do carbono em isopropanol via ultrasonificação e gotejamento na superfície de uma grade de cobre (*grid*) coberta por carbono amorfo.

2.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

O nanotubos de carbono produzidos em algumas condições reacionais foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (FEI Inspect F50) com um feixe de elétrons secundários. As amostras foram recobertas com fino filme de ouro antes das análises.

2.3 Ensaios de atividade catalítica

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados em um forno elétrico resistivo, utilizando um reator tubular de quartzo de leito fixo. O suporte para o leito catalítico foi lã de quartzo e utilizou-se SiC como diluente. A quantidade de SiC utilizada foi equivalente ao volume de catalisador presente no leito. A temperatura foi medida por um termopar do tipo K inserido a uma altura próxima ao centro do catalisador, monitorada por um controlador digital de temperatura. As vazões dos gases foram estabelecidas por controladores digitais de fluxo mássico (Sierra Instruments). As vazões dos gases alimentados diferiram para a reação de decomposição do metano e para a reforma a seco do biogás. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. A pressão foi monitorada a partir de um manômetro.

Cada reação foi realizada com aproximadamente 0,1g de catalisador. Os catalisadores foram reduzidos com H_2 , antes da reação. Na redução, o aquecimento das amostras foi realizado a $10^\circ C/min$ até $700^\circ C$, sob uma mistura de H_2 e N_2 a uma razão de 1:9, totalizando $100 mL/min$. As amostras permaneceram na temperatura de redução por 1h. Foram realizadas reações em diferentes temperaturas e com temperatura constante, dependendo da reação avaliada.

Os produtos e os reagentes não convertidos foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás (Varian 3600cx), com coluna empacotada (Porapak Q), usando um detector de condutividade térmica (TCD) e N_2 como gás de arraste.

2.3.1 Reação de decomposição catalítica do metano

A atividade catalítica dos catalisadores de Co e Al foi avaliada na reação de decomposição do metano. O fluxo usado nos ensaios foi de $100 mL/min$ em uma razão de 1:9 de $CH_4:N_2$. Foram realizadas reações com redução prévia do catalisador e sem redução do catalisador. Nas reações com redução empregou-se hidrogênio através da metodologia já descrita, mas realizando a etapa de redução a $700^\circ C$ e também a $500^\circ C$. Nas reações realizadas sem redução o reator foi aquecido até a temperatura de reação desejada a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ sob a mistura reacional de CH_4 e N_2 . As reações foram realizadas à temperatura constante ($500, 600$ e $700^\circ C$) em função do tempo. A Figura 2.2 apresenta um esquema ilustrativo da unidade reacional.

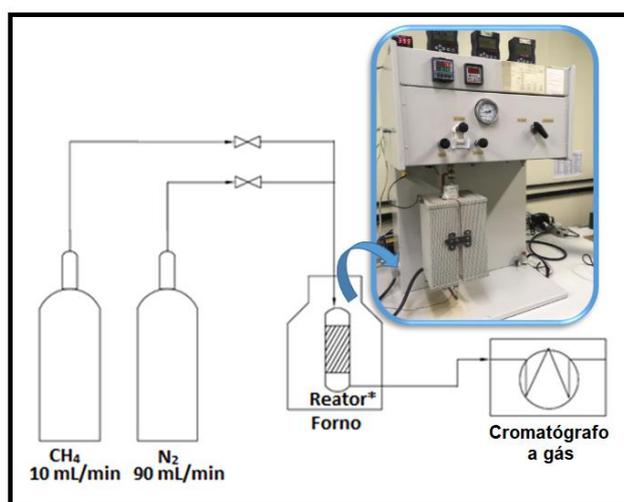


Figure 2.2. Esquema da unidade reacional utilizada para os ensaios de atividade catalítica.

A conversão do metano foi calculada através da relação entre as áreas cromatográficas apresentadas pela equação 2.1

$$\text{Conversão } CH_4(\%) = \frac{CH_4(ent) - CH_4(sai)}{CH_4(ent)} \times 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

2.3.2 Reação de reforma a seco do biogás

Os catalisadores contendo Ni, Al e um ou dois modificadores foram empregados na reação de reforma a seco do biogás. Foram realizadas reações em diferentes temperaturas e com temperatura constante. A atividade, em função da temperatura, foi avaliada de 500 a 700°C, sendo realizadas 4 análises de 10 min cada, em cada temperatura. As reações à temperatura constante foram realizadas a 700 °C para todos catalisadores e a 600 °C para alguns catalisadores com injeções cromatográficas a cada 15 min. de reação.

A vazão utilizada nos ensaios foi de 90 mL/min, com uma proporção de 2,3:1:10,5 entre CH₄:CO₂:N₂. Ou seja, utilizou-se uma vazão de 70% de CH₄ e 30% de CO₂ considerando a composição média do biogás (PRIEB et al., 2016; DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). A unidade reacional utilizada foi a mesma descrita na Figura 2.2, adicionando-se o cilindro de CO₂ e um controlador gás correspondente. As conversões do CH₄ e do CO₂ e a razão molar entre H₂ e o CO foram calculadas pelas equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente.

$$\text{Conversão } CO_2(\%) = \frac{CO_2(ent) - CO_2(sai)}{CO_2(ent)} \times 100 \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$\text{Razão } H_2/CO = \frac{H_2(sai)}{CO(sai)} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Introdução aos Capítulos 3, 4, 5, 6 e 7

Os capítulos 3, 4, 5, 6 e 7 estão apresentados em forma de artigos científicos. Os três primeiros artigos já foram publicados, o artigo referente ao Capítulo 6 já foi submetido e o artigo referente ao Capítulo 7 encontra-se em finalização.

O primeiro artigo (Capítulo 3 – “Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts. The role of Co phases in the activity and stability”) apresenta o estudo da aplicação de catalisadores de Co-Al na reação de decomposição catalítica do metano. Os catalisadores foram preparados por co-precipitação variando a composição de Co entre 50 e 100 %molar em relação ao Al. Foram avaliadas diferentes temperaturas reacionais e a influência da etapa de redução com hidrogênio dos catalisadores antes das reações. Este artigo está publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 29756-29772, 2017. Doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.082

O segundo artigo (Capítulo 4 – “Graphene and carbon nanotubes by CH_4 decomposition over Co-Al catalysts”) avalia as características do tipo de carbono produzido através dos catalisadores de Co-Al preparados por co-precipitação variando a composição de Co entre 50 e 100 %molar em relação ao Al, na reação de decomposição catalítica do metano. Os efeitos da composição do catalisador, da temperatura reacional entre 500 e 900°C e da ativação com hidrogênio foram avaliados na formação do carbono. Este artigo está publicado no periódico *Materials Chemistry and Physics*, 226, 6–19, 2019. Doi: doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.094.

O terceiro artigo (Capítulo 5 – “Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)”) apresenta o estudo do emprego de catalisadores de Ni-M-Al na reação de reforma do biogás para produção de hidrogênio. Os catalisadores foram preparados por co-precipitação com Ni e Al em um percentual molar de 55 e 33%, respectivamente, variando-se o outro componente M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn, com um percentual molar de 11%. Este artigo está publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 44,17750-17766, 2019. Doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.113.

O quarto artigo (Capítulo 6 – “Deactivation control of the catalyst through proper reaction conditions in the CO_2 reforming of methane”) apresenta o estudo de condições reacionais de razão de alimentação de CO_2/CH_4 e de tempo espacial W/F_{A0} para o

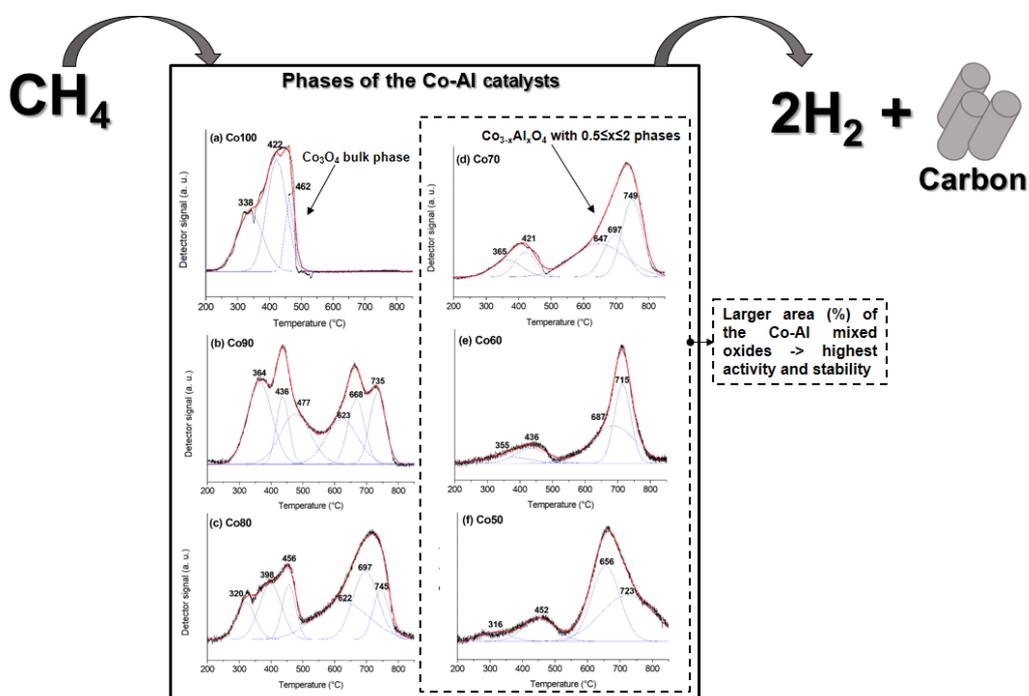
catalisador Ni-Mg-Al na reação de reforma a seco do metano. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/7821989057206228>).

O quinto artigo (Capítulo 7 – “Biogas dry reforming over Ni-Mg-La-Al catalysts: Influence of Mg/La ratio”) apresenta o estudo da composição de catalisadores Ni-Mg-La-Al preparados por co-precipitação na reforma a seco do biogás. Esses catalisadores foram preparados mantendo o percentual molar de Ni e Al constante em 55% e 33%, respectivamente. Diferentes percentuais molares foram avaliados para o Mg e o La, mas a soma de seus percentuais foi mantida constante em 11%. Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/7821989057206228>).

Capítulo 3

Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts. The role of Co phases in the activity and stability

Artigo publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 29756-29772, 2017. Doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.082



Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts. The role of Co phases in the activity and stability

Autores: Camila O. Calgaro, Oscar W. Perez-Lopez.

Abstract

High-purity hydrogen is an environmentally friendly alternative energy source. $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ catalysts were evaluated to produce H_2 through the catalytic decomposition of CH_4 . The catalysts were prepared by co-precipitation and characterized by N_2 -physisorption analysis, TPR, XRD, and TPO. Activity tests were performed in a fixed-bed tubular reactor. Samples were reduced with H_2 at temperatures of 500 and 700°C before the reactions or activated with CH_4 . Samples with Co/Al ratios between 1 and 2.3 showed higher surface area and exhibited properties of mixed oxides derived from hydrotalcites. Six reducible phases were identified: three corresponding to the reduction of Co_3O_4 bulk oxide and three corresponding to mixed oxides represented by $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ with x varying between 0.5 and 2. The reduction temperature increased with x . The activation of the catalyst influenced the activity, the type of carbon produced, and the deactivation rate. Catalysts with Co/Al ratios between 1 and 2.3 showed the best results at 500 °C and required an induction time when activated with CH_4 . The stability of these catalysts was related to $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ mixed oxides. The activation with H_2 at 700 °C causes excessive reduction of the Co_3O_4 phase and all samples deactivated by sintering in the reaction at 700°C. For samples activated with CH_4 the amount of amorphous carbon produced was more important than sintering for deactivation at 700°C.

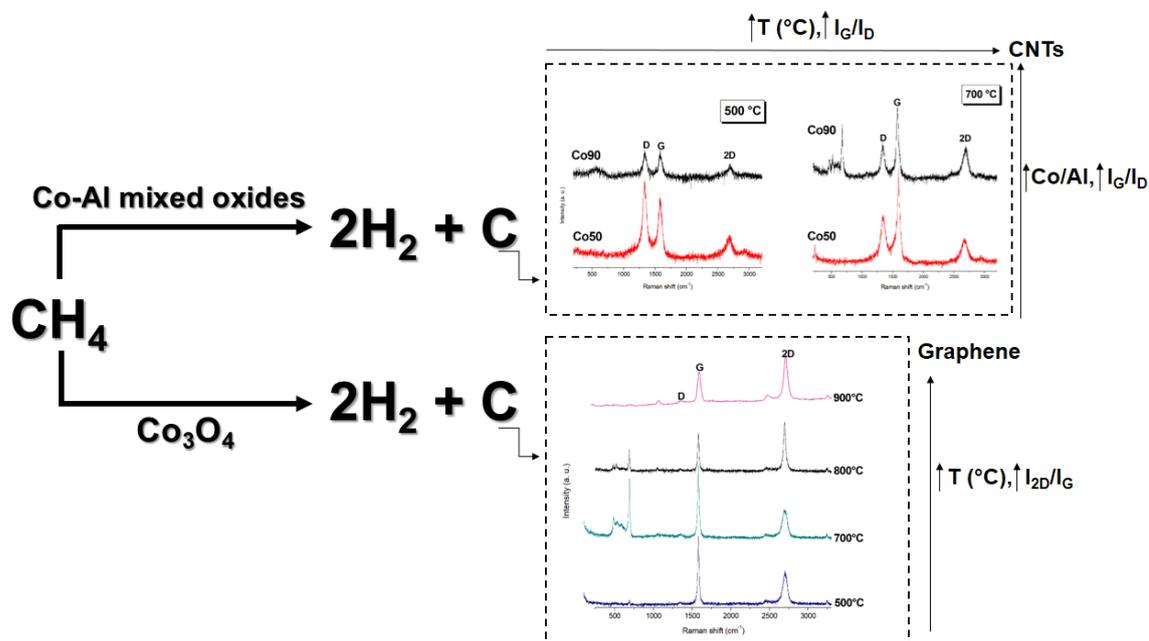
Keywords: Methane decomposition, Hydrogen production, Coprecipitate catalysts, Cobalt phases, Carbon morphology, Catalyst deactivation.

Capítulo 4

Graphene and carbon nanotubes by CH₄ decomposition over Co-Al catalysts

Artigo publicado no periódico **Materials Chemistry and Physics**, 226, 6–19, 2019.

Doi: doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.094



Graphene and carbon nanotubes by CH₄ decomposition over Co-Al catalysts

Autores: Camila O. Calgaro, Oscar W. Perez-Lopez.

Abstract

Catalysts containing Co and Al were prepared to obtain graphene and carbon nanotubes (CNTs) via the catalytic decomposition of CH₄. The catalysts were prepared by co-precipitation with molar percentages of Co between 50 and 100%. The effects on the formed carbon of the catalyst composition, reaction temperatures of 500 to 900°C, and activation with hydrogen were evaluated. The carbon that formed during the reactions was analyzed using Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and temperature-programmed oxidation (TPO). The Raman spectra of the samples containing Al were characteristic of CNTs, with the I_G/I_D ratio increasing as the Co/Al ratio and reaction temperature increased. The Co100 sample presented a Raman spectrum indicative of few-layer graphene. The TPO analysis revealed cobalt carbide oxidation for the Co100 sample, and this phase was related to the formation of graphene. CNTs were favored by Co-Al mixed oxides and reaction temperatures of 500 to 700°C. Graphene was favored by the Co₃O₄ phase and higher reaction temperatures.

Keywords: Graphene; Carbon nanotubes; Co-Al oxides; Methane decomposition.

Capítulo 5

Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)

Artigo publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 17750-17766, 2019. Doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.113

Highlights

- Reactions were carried out using a synthetic biogas (70% of CH₄ and 30% of CO₂).
- Ni–Al catalysts were modified with M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn.
- Ni-M-Al catalysts produced H₂/CO ratios higher than 2 from the biogas reforming.
- Catalyst containing La presented better stability in the reactions.
- All catalysts produced carbon filaments at 600 and 700 °C.

Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)

Autores: Camila O. Calgaro, Oscar W. Perez-Lopez.

Abstract

Biogas can be highlighted as a renewable raw material for the production of hydrogen. In this study, Ni-M-Al catalysts were evaluated to obtain hydrogen from the biogas reforming. The catalysts were synthesized by coprecipitation with Ni and Al with a molar percentage of 55 and 33%, respectively, varying the third component M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn, with a molar percentage of 11%. The reactions were carried out in a fixed bed tubular reactor using a synthetic biogas (70% of CH₄ and 30% of CO₂). The results showed that the CH₄ conversion increased with the temperature up to 700 °C for La11, Cu11, and Zn11 catalysts (about 75%). CO₂ conversion increased for all catalysts in the range of 500 to 700 °C (above 78%). The catalyst containing La presented better stability in the reactions at 700 °C and 600 °C because of the stronger acid sites and lower effect of sintering in relation to other catalysts. The H₂/CO molar ratios observed in the reactions were higher than 1 due to the contribution of the CH₄ decomposition reaction. Carbon filaments were produced by all catalysts at 700 and 600°C. Sintering was the main cause of the catalysts deactivation.

Keywords: Biogas, Ni-Al catalysts, Lanthanum, carbon filamentous, dry reforming.

Capítulo 6

Deactivation control of the catalyst through proper reaction conditions in the CO₂ reforming of methane

Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/7821989057206228>).

Deactivation control of the catalyst through proper reaction conditions in the CO₂ reforming of methane

Autores: Camila O. Calgaro, Ana Lúcia Rocha, Oscar W. Perez-Lopez.

Abstract

Dry methane reforming allows the conversion of the main greenhouse gases CH₄ and CO₂ into H₂ and CO. In this work, appropriate reaction conditions were found to control the catalyst deactivation through experiments with variable CO₂/CH₄ ratio and residence time in the CO₂ reforming of methane over a Ni-Mg-Al catalyst. Experiments with variable CO₂/CH₄ ratio showed that the carbon deposition and the sintering of the catalyst decrease with increasing CO₂/CH₄ ratio. The carbon deposition was controlled at CO₂/CH₄ = 2, whereas a strong deactivation was observed for a ratio of CO₂/CH₄ < 1. The experiments with variable space time and fixed CO₂/CH₄ ratio showed that a shorter space time favors both the carbon deposition control and enhances the resistance of the catalyst to sintering. These results are supported by XRD, TPO and Raman Spectroscopy analyses. The catalyst presented stability with the time-on-stream in the reaction at 700 °C, CO₂/CH₄ = 2, and space time of 1.2 g.h/mol. The obtained proper reaction conditions are suitable for high CO₂ content feed.

Keywords: Dry reforming; CH₄; CO₂; mixed oxide; deactivation control.

Capítulo 7

Biogas dry reforming over Ni-Mg-La-Al catalysts: Influence of Mg/La ratio

Este artigo está em processo de submissão (consulta em <http://lattes.cnpq.br/7821989057206228>).

Biogas dry reforming over Ni-Mg-La-Al catalysts: Influence of Mg/La ratio

Autores: Camila O. Calgaro, Dirléia dos S. Lima, Rafaela Tonietto, Oscar W. Perez-Lopez.

Abstract

Biogas, which mainly consists of CH₄ and CO₂, represents an alternative and renewable source for the production of synthesis gas or hydrogen. The Mg/La ratio in Ni-Mg-La-Al catalysts was evaluated for the biogas dry reforming. The reactions were carried out in a fixed bed tubular reactor using a synthetic biogas (70% of CH₄ and 30% of CO₂). The catalyst characterization showed that the increase of La in relation to Mg in the catalyst decreased the BET superficial area of the catalyst and the average crystallite size of Ni⁰, but increased the acidity strength of sites identified by NH₃-TPD analysis. These properties contributed to improving activity and stability catalytic for CH₄ conversion at 700 °C. The Mg presence increased the basicity strength of sites for majority of the catalysts. Mg_{2.2}La_{8.8}Al₃₃ catalyst presented better activity and stability in the reaction at 700 °C, due to the stronger acid sites and lower effect of sintering in relation to other catalysts as well by the Mg presence important to CO₂ conversion. The H₂/CO molar ratios were higher than 1 due to the contribution of the CH₄ decomposition reaction. TPO analysis and Raman spectroscopy after reactions showed characteristics of carbon nanotubes for all catalysts.

Keywords: Biogas, Ni-Al catalysts, La, Mg, dry reforming.

Considerações finais

Neste trabalho foram preparados dois grupos de catalisadores co-precipitados para a produção de hidrogênio e carbono estruturado através das reações de decomposição catalítica do metano e reforma do biogás. Os catalisadores foram caracterizados antes e depois das reações.

A reação de decomposição catalítica do metano foi realizada a partir de catalisadores co-precipitados de Co-Al, variando a composição de Co entre 50 e 100 %molar em relação ao Al. As amostras com razões molares de Co/Al entre 1 e 2,3 exibiram propriedades típicas de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas. Para as razões de Co/Al igual a 4 ou maior, o comportamento predominante foi de Co_3O_4 puro. Seis fases redutíveis foram identificadas, correspondentes ao óxido puro Co_3O_4 e os óxidos mistos representados por $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ com x variando de 0,5 a 2. A temperatura de redução aumenta conforme x aumenta.

As amostras reduzidas com hidrogênio, antes das reações, apresentaram a atividade catalítica associada com o tamanho dos cristalitos. Amostras com razão molar de Co/Al entre 1 e 2,3 mostraram similar atividade e sua estabilidade foi relacionada aos óxidos mistos do tipo $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. Enquanto que as amostras com razão molar de Co/Al = 9 ou maior desativaram fortemente devido ao seu grande tamanho de cristalito.

As amostras ativadas com CH_4 , com razões molares de Co/Al entre 1 e 2,3, requereram um tempo de indução nas reações a 500 °C. A quantidade de carbono amorfo produzido foi mais significativo para a desativação nas reações a 700 °C do que a sinterização, diferentemente do que foi observado quando a redução com hidrogênio foi realizada antes das reações. Em resumo, o tamanho dos cristalitos de Co^0 e os óxidos mistos $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ foram determinantes para a atividade e estabilidade dos catalisadores na reação de decomposição do metano. As amostras com razões molares de Co/Al entre 1 e 2,3 apresentaram as melhores características devido aos óxidos mistos de Co-Al, de modo que a fase ativa ficou mais dispersa no material.

O carbono produzido pela decomposição catalítica do metano a partir de catalisadores de Co-Al foi caracterizado por diferentes técnicas. Através da Espectroscopia Raman observou-se que todas as amostras contendo Al produziram CNTs. Enquanto que a amostra Co100 apresentou um espectro Raman característico de grafeno. O espectro dessa amostra apresentou uma razão I_{2D} / I_G característico de grafeno

de dupla camada depois das reações em 800 e 900 °C. A formação do grafeno possivelmente está relacionada à formação de carvão de cobalto durante a reação.

De modo geral, os CNTs foram favorecidos pelas amostras com baixas razões de Co/Al em que a fase de óxidos mistos de Co e Al foi predominante e as temperaturas reacionais foram entre 500 e 700 °C. Esses CNTs foram identificados como nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A qualidade dos CNTs aumentou com a temperatura reacional e com a redução do catalisador com hidrogênio. A formação do grafeno foi favorecida por altas razões de Co/Al, pela fase pura de Co_3O_4 e pelas maiores temperaturas reacionais.

A reação de reforma do biogás foi realizada, inicialmente, a partir de catalisadores do tipo Ni-M-Al, preparados por co-precipitação com Ni e Al em um percentual molar de 55 e 33%, respectivamente, variando-se o outro componente M= Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn, com um percentual molar de 11%. Utilizou-se um biogás sintético composto por uma mistura de 70% de CH_4 e 30% de CO_2 . Todos esses catalisadores exibiram estruturas típicas de hidrotalcita, exceto a amostra contendo La. A amostra contendo La também mostrou diferenças estruturais nos óxidos formados devido ao grande raio iônico do La e ao seu estado de oxidação ser +3.

A conversão do CH_4 na reação de reforma do biogás aumentou com o aumento da temperatura até 700 °C para os catalisadores La11, Cu11 e Zn11, alcançando 75%. A conversão do CO_2 aumentou para todos os catalisadores na faixa de 500 a 700 °C, alcançando 78%. O catalisador La11 apresentou maior atividade catalítica e estabilidade na conversão do CH_4 nas condições reacionais avaliadas. A presença de sítios ácidos mais fortes nesse catalisador contribuiu para essa estabilidade e para a maior formação de carbono com La11. A sinterização foi a principal causa da desativação dos catalisadores, exceto para o La11. As razões molares de H_2/CO obtidas foram maiores do que 1, devido à contribuição da reação de decomposição do metano, que pode ter sido favorecida pela composição do biogás utilizada neste trabalho e pela presença de sítios ácidos nos catalisadores. Todos os catalisadores produziram filamentos de carbono.

A partir dos catalisadores La11 e Mg11, que apresentaram sítios ácidos mais fortes e sítios básicos mais fortes, respectivamente, foram preparados os catalisadores de Ni-Mg-La-Al, com diferentes percentuais molares de Mg e La ($\text{La} + \text{Mg} = 11 \text{ mol } \%$) para aplicação na reação de reforma do biogás. O aumento do percentual molar do La em relação ao Mg diminuiu o tamanho de cristalito e tornou os sítios ácidos mais fortes.

Assim como o Mg conferiu maior força básica aos sítios em relação ao catalisador contendo apenas La (La11). O catalisador Mg_{2.2}La_{8.8} apresentou maior atividade e estabilidade catalítica para a reação de reforma do biogás, demonstrando que a combinação do Mg e do La melhorou as propriedades catalíticas do material.

O emprego do catalisador Mg₁₁ também foi avaliado em diferentes condições reacionais na reação de reforma a seco do CH₄ em termos de razão CO₂/CH₄ e tempo espacial W/F_{A0}. Observou-se que a deposição de carbono e a sinterização decrescem com o aumento da razão CO₂/CH₄. A deposição de carbono foi completamente controlada para uma razão de CO₂/CH₄ = 2 e o tempo espacial de 1,2 gh/mol.

Assim, pode-se concluir que através dos catalisadores preparados foi possível produzir hidrogênio isento de CO₂ e carbono estruturado a partir da reação de decomposição do metano, e hidrogênio e CO com alta razão molar de H₂/CO a partir da reforma do biogás. Os resultados obtidos indicam que o estudo continuado desses catalisadores pode viabilizar um futuro aumento de escala dessas duas rotas reacionais.

Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos ensaios experimentais observou-se que o catalisador Mg₂.2La₈.8 (do tipo Ni-Mg-La-Al) apresentou as maiores conversões de CO₂ e de CH₄ durante a reação de reforma a seco do biogás, além de maior estabilidade. Por isso, seria interessante avaliar este catalisador em diferentes condições reacionais de temperatura, razão CO₂/CH₄ e tempo espacial W/F_{A0} para a reação de reforma a seco do metano. Assim como avaliar a conversão e a estabilidade do catalisador a partir de um biogás real, uma vez que há a presença de H₂S que poderia ocasionar a desativação do catalisador, buscando um aumento de escala posterior.

Através dos ensaios avaliando o efeito da etapa de ativação dos catalisadores com hidrogênio antes das reações de decomposição do CH₄ e com base em ensaios preliminares poderia ser avaliada a influência da redução diretamente com metano dos catalisadores na reação de reforma a seco do biogás, buscando a eliminação de uma etapa reacional.

Devido às propriedades dos catalisadores estudados, apresentando potencial atividade e estabilidade catalítica, poderia ser avaliado o emprego dos catalisadores de Co-Al e modificações na reação de reforma a seco do biogás, assim como dos catalisadores de Ni-Al modificados na reação de decomposição do metano.

Além disso, o emprego das técnicas analíticas de caracterização poderia ser ampliado em termos de quantidade e qualidade, visando representar de forma mais real o sistema reacional e melhorar a caracterização dos catalisadores antes, durante e depois das reações, utilizando técnicas como:

- Análises de Difração de Raios-X in-situ.
- Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução.
- Análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (para avaliar a composição real dos catalisadores).

Referências

- ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 3, p. 1160–1190, 2010.
- AL-HASSANI, A. A.; ABBAS, H. F.; DAUD, W. M. A. W. Production of CO_x-free hydrogen by the thermal decomposition of methane over activated carbon: Catalyst deactivation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14783–14791, 2014.
- AMIN, A. M.; CROISSET, E.; EPLING, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 4, p. 2904–2935, 2011.
- ASHIK, U. P. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 221–256, 2015.
- AVDEEVA, L. B.; KOCHUBEY, D. I.; SHAIKHUTDINOV, S. K. Cobalt catalysts of methane decomposition : accumulation of the [®] lumentous carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 177, p. 43-51 1999.
- AWADALLAH, A. E. et al. Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. v. 191, p. 75–85, 2017.
- BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. **Energy**, v. 34, n. 3, p. 308–312, 2009.
- BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes : a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p. 105–118, 2005.
- BIAŁAS, A. et al. Hydrotalcite-derived cobalt – aluminum mixed oxide catalysts for toluene combustion. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 297–303, 2016.
- CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.
- CHEIN, R. Y.; HSU, W. H. Thermodynamic analysis of syngas production via tri-reforming of methane and carbon gasification using flue gas from coal-fired power plants. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 242–258, 2018.
- CHEN, T. et al. Rational recipe for bulk growth of graphene / carbon nanotube hybrids : New insights from in-situ characterization on working catalysts. **Carbon**, v. 95, p. 292–301, 2015.
- DAHDAH, E. et al. CO₂ reforming of methane over Ni_xMg_{6-x}Al₂ catalysts : Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 2, 12808-12817, 2017.
- DAZA, A. et al. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 4404–4410, 2011.

DEBEK, R. et al. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. **Catalysts**, v.32, p. 1–25, 2017.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and Renewable Resources. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011 .

DOMÍNGUEZ, A. et al. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 18, p. 4792–4799, 2007.

DUFOUR, J. et al. Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1370–1376, 2009.

ESCOBAR, C.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrogen Production by Methane Decomposition Over Cu – Co – Al Mixed Oxides Activated Under Reaction Conditions. **Catalysis Letters**, v.144, p. 796–804, 2014.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 187401, n. NOVEMBER, p. 1–4, 2006.

GAO, Y. et al. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. April, p. 133–155, 2018.

HAN, K. S. et al. Direct methane cracking using a mixed conducting ceramic membrane for production of hydrogen and carbon. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16133–16139, 2013.

HERMES, N. A.; LANSARIN, M. A.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic Decomposition of Methane Over M – Co – Al Catalysts (M 5 Mg , Ni , Zn , Cu). **Catalysis Letters**, v. 141, p. 1018–1025, 2011.

HUANG, R. et al. Using renewable ethanol and isopropanol for lipid transesterification in wet microalgae cells to produce biodiesel with low crystallization temperature. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 791–797, 2015.

HUET, B.; RASKIN, J. Role of Cu foil in-situ annealing in controlling the size and thickness of CVD graphene domains. v. 129, p. 270–280, 2018.

International Energy Agency's World Energy Outlook. 2018. Disponível em <<https://www.iea.org/weo2018/scenarios/>> acesso em 23 de janeiro de 2019 às 17 horas.

JANA, P. et al. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10285–10294, 2010.

JANA, P. et al. Co-production of graphene sheets and hydrogen by decomposition of methane using cobalt based catalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 3, p. 778, 2011.

JANA, P. et al. Mild temperature hydrogen production by methane decomposition over cobalt catalysts prepared with different precipitating agents. **International Journal of**

Hydrogen Energy, v. 37, n. 8, p. 7034–7041, 2012.

JANA, P. et al. H₂ production by CH₄ decomposition over metallic cobalt nanoparticles: Effect of the catalyst activation. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 371–379, 2013.

JOURDAIN, V.; BICHARA, C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 8, p. 2–3, 2013.

KARIM, G. A. Hydrogen as a spark ignition engine fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, n. 2, p. 569–577, 2003.

KUMARAVEL, V.; ABDEL-WAHAB, A. A Short Review on Hydrogen, Biofuel, and Electricity Production Using Seawater as a Medium. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 6, p. 6423–6437, 2018.

LI, D. et al. Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides for the total oxidation of benzene. **Applied Catalysis A: General**, v. 507, n. 3, p. 130–138, 2015.

LU, Y. et al. Fischer-Tropsch Synthesis of Liquid Hydrocarbons over Mesoporous SBA-15 Supported Cobalt Catalysts. **RSC Advances**, v. 5, n. 73, p. 59792–59803, 2015.

MU, W. et al. Controllable and fast synthesis of bilayer graphene by chemical vapor deposition on copper foil using a cold wall reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 106–114, 2016.

NAGHDI, S.; YOP, K.; JIN, S. Review article A catalytic , catalyst-free , and roll-to-roll production of graphene via chemical vapor deposition : Low temperature growth. **Carbon**, v. 127, p. 1–12, 2018.

NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 678–691, 2011.

OLIVOS-SUAREZ, A. I. et al. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 2965–2981, 2016.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem Soc Rev.**, v. 43, p. 7813–7837, 2014.

PEREZ-LOPEZ, O. W. et al. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni – Mg – Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**. v. 303, p. 234–244, 2006.

PINILLA, J. L. et al. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1480–1488, 2011.

PRIEB, G. et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 410–416, 2016.

PUDUKUDY, M. et al. Non-oxidative thermocatalytic decomposition of methane into CO_x free hydrogen and nanocarbon over unsupported porous NiO and Fe₂O₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18509–18521, 2016.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1009–1021, 2015.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; SOBRI, M. Methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts prepared via a facile solid state citrate fusion method. **Energy Conversion and Management**, v. 126, p. 302–315, 2016.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, p. 11940–11955, 2018.

SALIPIRA, K.; COVILLE, N. J.; SCURRELL, M. S. Carbon produced by the catalytic decomposition of methane on nickel: Carbon yields and carbon structure as a function of catalyst properties. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 32, p. 501–511, 2016.

SERRANO-LOTINA, A. et al. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature. **Catalysis Communication**, v. 12, p. 961–967, 2011.

SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, 19851-19868, 2017.

SUELVES, I. et al. 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**, v. 30, p. 1555–1567, 2005.

TAKENAKA, S. et al. Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts. **J. Phys. Chem B**, v. 108, p. 11464–11472, 2004.

TORRES GALVIS, H. M.; DE JONG, K. P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 9, p. 2130–2149, 2013.

TU, Z. et al. Controllable growth of 1 – 7 layers of graphene by chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 73, p. 252–258, 2014.

UTRILLA, R. et al. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofibre based polymers. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 430–432, 2011.

WANG, Z.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, W. Simultaneous catalytic removal of NO_x and soot particulate over Co-Al mixed oxide catalysts derived from hydrotalcites. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 11, p. 1659–1664, 2007.

XU, J. et al. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 16, p. 6646–6654, 2009.

YAN, H.; CHONG, A. Methane decomposition using Ni – Cu alloy nano-particle catalysts and catalyst deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1077–1089, 2015.

YUNG, M. M.; JABLONSKI, W. S.; MAGRINI-BAIR, K. A. Reviews Citations tar reforming and catalytic candle filters Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1874–1887, 2009.

ZAIN, M. M.; MOHAMED, A. R. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH₄ and CO₂ as major biogas constituents. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. April, p. 56–63, 2018.

ZARDIN, L.; PEREZ-LOPEZ, O. W. 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**, v.42, p. 7895-7907, 2017.

ZHANG, H.; LIN, G.; CHEN, J. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 10851–10858, 2010.

ZHANG, J. et al. Hydrogen production by catalytic methane decomposition : Carbon materials as catalysts or catalyst supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, 19755-19775, 2017.

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 300–310, 2007.

ZHANG, Y.; SMITH, K. J. A kinetic model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 231, p. 354–364, 2005.

ZHOU, L. et al. Effect of NiAl₂O₄ Formation on Ni / Al₂O₃ Stability during Dry Reforming of Methane. **ChemCatChem**, v.7, p. 2508–2516, 2015.

ZHOU, L. et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. **Applied Catalysis B : Environmental**, v. 208, p. 44–59, 2017.

ZUTTEL, A. Hydrogen storage methods. **Naturwissenschaften**, v. 91, p. 157–172, 2004.