

DECOMPOSIÇÃO DO METANO EM CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS – O EFEITO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS NA ATIVIDADE CATALÍTICA PARA FORMAÇÃO DE CARBONO FILAMENTAR

*Rosenir Rita de Cassia Moreira da Silva¹
Bárbara Thomazelli Marques de Oliveira¹
Ana Carolina Pietro Fernandes Guarino¹,
Fábio Barboza Passos¹*

Resumo: Atualmente, existem muitos estudos sendo realizados visando à formação de materiais nanoestruturados. A formação dessas estruturas ocorre através de reação química em superfícies metálicas, principalmente contendo níquel e cobalto. Neste trabalho, foram preparados catalisadores de cobalto, suportados em SiO₂, Al₂O₃ e Nb₂O₅ para serem testados na decomposição do CH₄ com produção de H₂ e formação de depósitos carboníferos. Sabe-se que o tamanho das partículas metálicas, sua dispersão, área específica e estrutura dos suportes influenciam bastante o processo. Diversas técnicas foram utilizadas para caracterizar os catalisadores: determinação da área específica (BET); difração de raio X (DRX), que mostrou a presença da fase cristalina dos suportes; quimissorção de hidrogênio, para quantificação de sítios de cobalto metálico dispersos na superfície, e redução à temperatura programada (TPR) para avaliar a redutibilidade das espécies de cobalto. Os tamanhos médios das partículas de cobalto também puderam ser estimados pela quimissorção. Foram realizados ainda testes catalíticos, que permitiram avaliar a reatividade para decomposição do metano e a formação dos depósitos carboníferos nos catalisadores metálicos, sendo que os catalisadores de Co/SiO₂ reduzidos a 500°C exibiram as maiores conversões.

Palavras chaves: decomposição do metano, nanoestruturas de carbono, catalisadores de cobalto suportados.

Abstract: Now a day, numerous investigations have been made to study nanostructures materials formations. These structures can be formed by chemical reactions on metallic surfaces, especially nickel and cobalt. In this work, cobalt catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃ and Nb₂O₅ were prepared to be tested for methane decomposition with H₂ and carbon filaments productions. It seems that metallic particles sizes, there dispersions on support, the surface area and supports structures strongly influence this process. BET, X ray diffraction (XRD), hydrogen chemisorption and temperature programmed reduction (TPR) techniques were used to characterize catalysts surface. Average metal particles sizes of cobalt catalysts could be calculated by chemisorption measures. The catalytic measurements were performed in order to determine the catalytic activity for the decomposition of methane, with carbon deposits formations. The results indicate that cobalt catalysts supported on silica reduced at 500°C exhibit the most conversions.

Keywords: Methane decomposition, carbon nanostructures, cobalt supported catalysts

¹Departamento de Engenharia Química e de Petróleo - UFF – rosenir@vm.uff.br

1. INTRODUÇÃO

A conversão do metano tem adquirido grande relevância nos últimos anos devido à enorme produção de gás natural no mundo, sendo metano o seu principal constituinte. Pode-se destacar a utilização do gás natural como fonte de energia, principalmente como combustível, e como fonte de matéria-prima, para produção de diversas substâncias para a indústria química e para a fabricação de novos materiais.

O acoplamento não oxidativo, em dois estágios, utilizando catalisadores de Co, Ni, Pd e Ru, suportados em diversos óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , etc.), tem sido testado como rota para transformar o metano em hidrocarbonetos líquidos de peso molecular mais elevados (Adveeva et al., 1999, Zadeh e Smith, 1998, Guarino, 2005, Ferreira-Aparício et al., 1997, Li et al., 2006, Boskovik e Smith, 1997, Ogihara et al., 2006). Nesta rota, num primeiro estágio, ocorre a decomposição do metano gerando hidrogênio e depósitos de carbono ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$) e num segundo estágio, ocorre a hidrogenação deste carbono em baixas temperaturas, formando hidrocarbonetos de pesos moleculares mais elevados.

Considerando o primeiro estágio, os produtos desta reação possuem importantes aplicações, pois além do hidrogênio, que poderia ser utilizado em células de combustíveis, pode-se, dependendo das condições reacionais e dos catalisadores empregados, produzir carbono filamentar ou nanotubos de carbono, este último de grande interesse industrial, por possuir propriedades eletrônicas e mecânicas especiais. Nos nanotubos de carbono, as ligações químicas entre os átomos de carbono (ligações covalentes) são muito fortes, conferindo à essa estrutura grande estabilidade e resistência mecânica, inclusive a campos elétricos externos.

O mecanismo de formação e crescimento dos depósitos de carbono tem sido bastante estudado utilizando-se catalisadores de Ni (Ermakova et al., 2000, Solymosi et al., 1994, Figueiredo et

al., 1989). Os catalisadores de cobalto produzem outros tipos de filamentos de carbono, quando comparados com os catalisadores de níquel, formando diferentes morfologias, com diferentes propriedades tecnológicas. Avdeeva e colaboradores (1999) em seus estudos verificaram a formação de uma morfologia do tipo núcleo oco. A Figura 1(a) e 1(b) apresenta algumas dessas morfologias também obtidas a partir da decomposição do CO (Pinheiro et al., 2002).

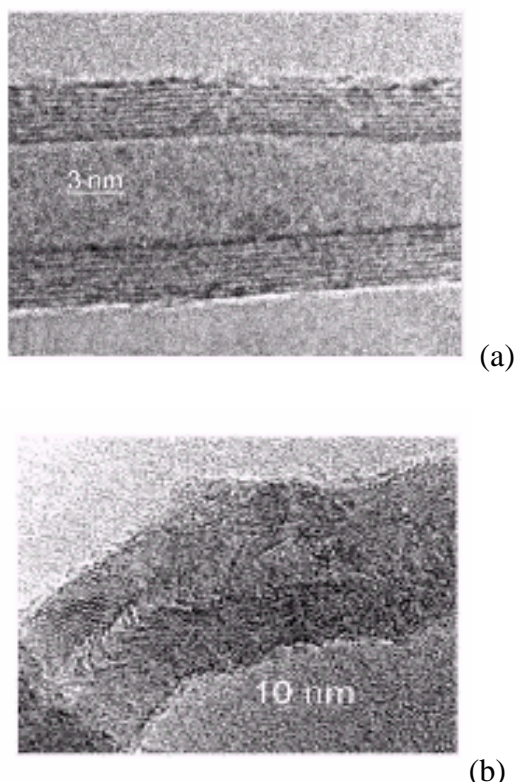


Figura 1 – Depósitos carboníferos formados a partir da decomposição do CO em catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (a) Nanotubos de carbono formados a partir da reação com CO puro. (b) Filamentos de carbono formados a partir da reação CO com 5% de H_2 (Pinheiro et al., 2002)

O mecanismo proposto para a reação considera a migração de espécies de carbono adsorvidas no metal para o suporte (Adveeva et al., 1999, Solymosi et al., 1993, Ferreira-Aparício et al., 1997, Martins e Schmal, 2006) e o modelo cinético, desenvolvido para descrever a reação de decomposição do metano, em catalisadores à base de cobalto, supõe a decomposição do CH_4

num sítio de Co metálico produzindo H₂ e depósitos carboníferos, seguida da possível migração de parte das espécies CH_x, adsorvidas na superfície do Co, para o suporte (Zhang e Smith, 2002, 2005, Martins e Schmal, 2006). Diversos fatores podem afetar a taxa de decomposição do metano e a migração dessas espécies na superfície, tais como a temperatura da reação, o teor metálico do catalisador, o tamanho das partículas metálicas e o tipo de suporte.

O presente trabalho tem por objetivo verificar a influência das propriedades texturais de catalisadores de cobalto suportados em sílica, alumina e nióbia, na reação de decomposição do metano, a fim de se investigar a atividade catalítica para geração de hidrogênio e produção de depósitos carboníferos. Uma vez que os metais do grupo VIII suportados em Nb₂O₅ podem apresentar forte interação metal-suporte, o efeito SMSI (Strong Metal Support Interaction), quando reduzidos a altas temperaturas (Silva et al., 1993, Lapidus et. al, 1991), que consiste na redutibilidade parcial do suporte produzindo espécies NbO_x móveis que migrariam para a superfície das partículas metálicas, encobrindo-as, provocando queda na atividade catalítica, pretende-se avaliar a reação na ausência e presença de tal efeito.

2. EXPERIMENTAL

Preparação dos Catalisadores

Os materiais de partida utilizados para a obtenção dos suportes SiO₂, γ-Al₂O₃ e Nb₂O₅ foram a SiO₂ (Davicat SP 550-10022), a bohemita (Catapal) e o ácido nióbico (HY 340 CBMM), respectivamente. Esses materiais foram calcinados a 550°C por 2h em mufla. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação a seco, utilizando Co(NO₃)₂.6H₂O, fornecido pela MERCK, como precursor, com teores que variaram de 5% a 20% em massa de cobalto, para os catalisadores suportados em sílica, e com teor de 10% para os suportados em alumina e nióbia.

Após a impregnação, todas as amostras foram secas em estufa a 120°C por 24h, e calcinadas em mufla a 400°C por 2 horas.

Caracterização dos Catalisadores

Diversas técnicas foram utilizadas para caracterizar a superfície dos catalisadores. As áreas específicas e os volumes de poros foram determinados utilizando-se um aparelho automático ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) 2010 da Micromeritics.

Os experimentos de TPR (Redução à Temperatura Programada) foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Balzers Omnistar. O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem a 150°C, por 30 min, sob fluxo de He (30mL/min), seguida de redução sob fluxo de 5 % H₂/Argônio a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 800°C por 2h.

As medidas de quimissorção de H₂ foram feitas utilizando-se o equipamento ASAP 2010 da Micromeritics. Através dessas medidas é possível quantificar o número de sítios ativos constituídos de cobalto metálico dispersos na superfície do suporte após a ativação do catalisador, uma vez que o cobalto metálico adsorve quimicamente o hidrogênio. Uma massa da amostra de aproximadamente 1,5 g do catalisador previamente calcinada foi colocada no reator da unidade. Em seguida, procedeu-se à limpeza da amostra em vácuo para então se realizar a ativação “in situ” com H₂ puro, nas temperaturas de 300°C, por 3h, e de 500°C, por 2h, para todos os catalisadores. Após essas etapas foram determinadas as isotermas de quimissorção de H₂. A seqüência empregada para o pré-tratamento da amostra, redução e análise consistiu em:

- i. Aquecer a amostra a uma taxa de 10°C/min até 120°C, com fluxo de H₂, e manter por 30 min;
- ii. Fazer vácuo na amostra por 60 min, a 120°C, até vácuo de 10-5 Torr;

- iii. Realizar teste de vazamento nesta temperatura;
- iv. Proceder a redução com H₂ a 300°C ou 500°C (com taxa de 10°C/min), por 3 ou 2h, respectivamente.
- v. Fazer vácuo por 1h na temperatura de redução;
- vi. Proceder à análise a 150°C traçando a curva de isoterma de adsorção total de H₂ até pressões de 300mmHg. Buscou-se ajustar os tempos de equilíbrio e as tolerâncias relativas para todas as amostras.
- vii. Fazer vácuo por 1h na temperatura da análise da primeira isoterma, 150°C;
- viii. Proceder à análise a 150°C traçando a curva de isoterma de adsorção reversível de H₂ até pressões 300mmHg.

Reação de decomposição do metano

Os experimentos foram realizados numa unidade convencional, munida de um espectrômetro de massas, acoplados a um cromatógrafo a gás para análise em linha dos produtos formados. O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem a 150°C, por 30 min sob fluxo de He (30mL/min), seguida de redução sob fluxo de H₂ (vazão de 100 ml/min) a

diferentes temperaturas, 500°C por 2h e 300°C por 3 h, a fim de se verificar a influência da redutibilidade do catalisador. A seguir, as amostras foram resfriadas ou aquecidas, dependendo da temperatura de redução, até 450°C para então iniciar a reação de decomposição sob fluxo de 20% CH₄/He a uma vazão de 100ml/min.

3. RESULTADOS

3.1. ÁREA ESPECÍFICA (BET) E VOLUME DE POROS

A Tabela 1 apresenta as áreas específicas e os volumes de poros dos catalisadores e suportes utilizados. Pode-se observar que a sílica e a alumina apresentam uma grande área específica, enquanto a nióbia apresenta uma pequena área. Na distribuição de volume de poros da sílica e da alumina detectou-se uma estrutura mais microporosa, enquanto a nióbia apresenta uma estrutura mais macroporosa. Após a impregnação do metal nos suportes houve uma pequena diminuição nas áreas específicas dos catalisadores correspondentes às variações dos teores metálicos.

Tabela 1. Área BET e Volume de poros dos suportes e catalisadores Co/SiO₂, Co/ γ -Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅

Suportes e Catalisadores	Área BET (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)
SiO ₂ calc. a 550°C	417	1,518
γ -Al ₂ O ₃ calc. a 550°C	271	0,606
Nb ₂ O ₅ calc. a 550°C	32,5	0,186
5% Co/SiO ₂	382,3	1,402
10% Co/SiO ₂	351,3	1,258
20% Co/SiO ₂	291,5	1,038
10% Co/Al ₂ O ₃	226,6	0,477
10% Co/Nb ₂ O ₅	27,4	0,137

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os espectros de DRX obtidos para os suportes, catalisadores e Co_3O_4 mássico estão apresentados na Figura 2.

O DRX confirmou que o cobalto estava presente como Co_3O_4 nos catalisadores calcinados a 400°C e nenhuma outra fase contendo cobalto foi detectada.

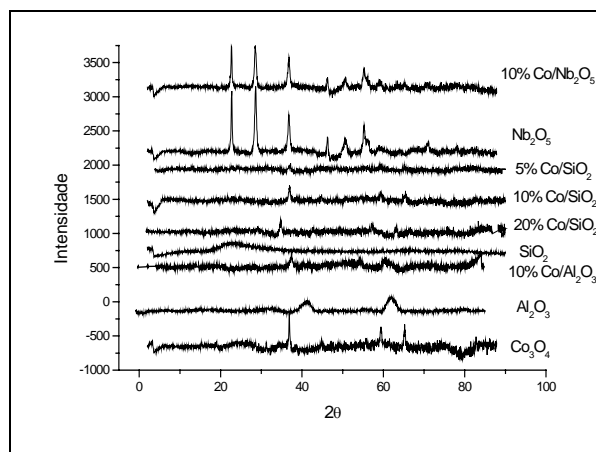


Figura 2 - Espectros de DRX obtidos para os suportes e catalisadores Co/SiO_2 , $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e para o Co_3O_4 mássico

Os difratogramas dos suportes permitiram identificar suas diferentes estruturas cristalinas como pode ser visto pela Tabela 2. Estes resultados confirmam a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a fase TT do Nb_2O_5 .

Comparando o difratograma do 10% e 20% Co/SiO_2 com o do Co_3O_4 é possível detectar claramente os picos do óxido de cobalto cristalino, sendo o pico de maior intensidade em 2θ igual a $36,8^\circ$ (100%) em ambos os difratogramas. É observado o mesmo comportamento para o catalisador 10% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

No entanto, por comparação do difratograma do 10% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o do Co_3O_4 , não foi possível detectar os picos do óxido de cobalto cristalino, visto que o pico de maior intensidade do mesmo localiza-se em 2θ igual a $36,8^\circ$ (100%), coincidindo com o terceiro pico da Niobia, em 2θ igual a $35,8^\circ$ (53%), o que dificulta a detecção.

Tabela 2 - Sistemas Cristalinos dos suportes SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Nb_2O_5 e para o Co_3O_4 mássico.

Difração de Raios X - DRX				
	Lambda	Sistema	a	c
SiO_2	1,5418	Hexagonal	9.92	81.5
Al_2O_3	1,5418	Cúbico	7.924	—
Nb_2O_5	1,5418	Hexagonal	3.607	3.925
Co_3O_4	1,5406	Cúbico	80.837	—

3.3. QUIMISSORÇÃO DE H_2

As figuras 3 e 4 apresentam os gráficos contendo as isotermas de quimissorção de H_2 para os catalisadores 10% Co/SiO_2 e 10% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Observa-se que após redução a 300°C os catalisadores adsorvem uma certa quantidade de H_2 , conforme pode ser verificado pelas isotermas de adsorção total e reversível (fracamente adsorvido). No entanto, após redução a 500°C o catalisador 10% $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ não apresentou quimissorção de H_2 mensurável, enquanto que para o catalisador 10% Co/SiO_2 observou-se apenas uma queda, compatível com uma sinterização.

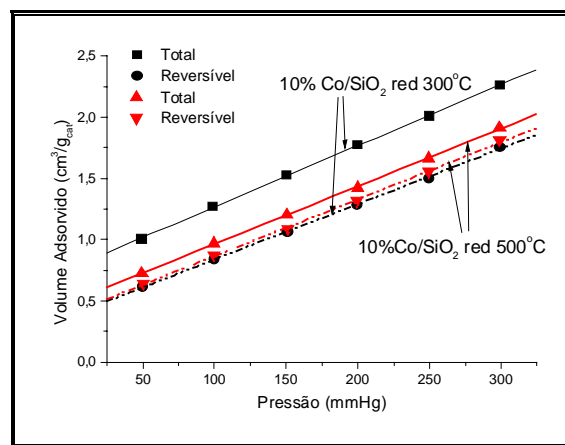


Figura 3 – Quimissorção de H_2 para o catalisador 10% Co/SiO_2 reduzido a 300°C e a 500°C

Os resultados estão sumarizados na Tabela 3, que apresenta a quantidade de H_2 adsorvido considerando as isotermas de adsorção total, reversível e irreversível (fortemente adsorvido). Esta última obtida pela diferença entre as duas isotermas anteriores. São apresentados

também os valores calculados para dispersão metálica e diâmetro médio das partículas metálicas.

Para o catalisador 10%Co/Al₂O₃ observa-se que a quantidade de H₂ adsorvido a 500°C é maior do que a 300°C, considerando-se as isotermas totais e reversíveis. Isto indica que este catalisador não está totalmente reduzido a 300°C. Realmente, observando os resultados de TPR, verifica-se que este catalisador é mais dificilmente redutível que os demais, requerendo temperaturas mais elevadas.

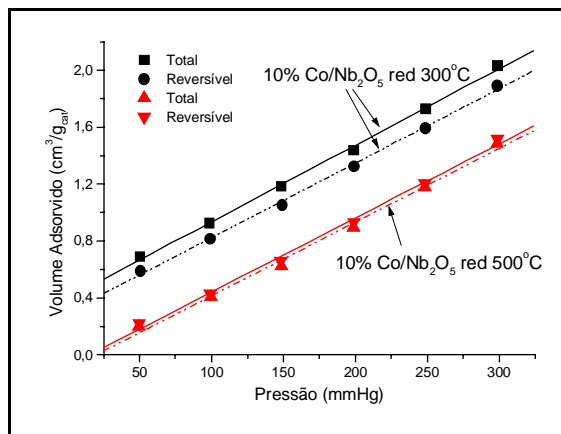


Figura 4 – Quimissorção de H₂ para o catalisador 10% Co/Nb₂O₅ reduzido a 300°C e a 500°C

Tabela 3. Quimissorção de H₂, %Dispersão e diâmetro médio das partículas de cobalto dos catalisadores de Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅.

Catalisadores	T _{red} (°C)	Quantidade de H ₂ adsorvido (μmols/g _{cat}) ^a			%D Ads. Total	$\bar{d}_{P_{Co}}$ (nm)
		Total	Rev.	Irrev.		
10% Co/Al ₂ O ₃	300	14,7	10,7	3,6	2,89	34,5
	500	28,4	13,9	14,5	3,35	29,8
5% Co/SiO ₂	300	28,5	19,1	9,4	10,33	9,6
	500	4,6	4,5	0,1	1,08	91,9
10% Co/SiO ₂	300	35,7	17,0	18,7	6,47	15,4
	500	21,9	17,9	4,0	2,58	38,6
20% Co/SiO ₂	300	89,7	51,7	38,0	8,13	12,3
	500	46,7	32,9	13,8	2,75	36,2
10% Co/Nb ₂ O ₅	300	17,9	13,4	4,5	3,19	31,2
	500	*	*	*	-	-

^a valores calculados por extrapolação das quantidades de H₂ adsorvido a pressão igual a zero.

3.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores estão apresentados na Figura 5. Os perfis de redução obtidos para os suportes não apresentaram picos de redução, enquanto para os catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅, calcinados a 400°C, apresentam dois picos devido a redução Co₃O₄ para CoO e deste para Co.

A redutibilidade dos catalisadores pôde ser avaliada a partir do consumo de H₂ medido durante o TPR para a redução do óxido de cobalto: Co₃O₄ + 4H₂ → 3Co + 4H₂O. Os resultados apresentados para

os catalisadores 10% Co/SiO₂ e 10% Co/Al₂O₃ estão de acordo com os obtidos por Lapidus et al. (1991). O perfil de TPR do catalisador 10% Co/Nb₂O₅, com pico a 525 °C, é semelhante ao apresentado por Silva (1993).

3.5. TESTE CATALÍTICO

Catalisadores de cobalto suportados em sílica, alumina e nióbia, com diferentes teores de fase ativa foram testados. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para os catalisadores com relação à quantidade de carbono formado calculado a

partir da evolução da conversão do metano durante as 2 primeiras horas de reação.

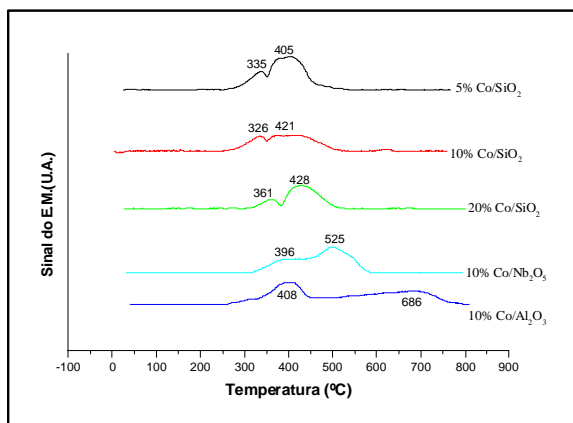


Figura 5 - TPR dos catalisadores de Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅

Tabela 4 – Taxa de formação de depósitos de carbono em catalisadores de cobalto

Taxa de deposição de C em $\mu\text{mol C}/(\mu\text{mol Co}\cdot\text{min})^a$		
Catalisador	Redução a 300°C	Redução a 500°C
20% Co/SiO ₂	2,14	6,72
10% Co/SiO ₂	2,73	5,61
10% Co/Nb ₂ O ₅	3,16	-
10% Co/Al ₂ O ₃	5,67	4,94

^a Considerando a quimissorção de H₂ apresentada na tabela 3.

Os resultados apresentados acima estão de acordo com os obtidos por Boskovic e Smith (1997), que também trabalharam com catalisadores de cobalto suportados em alumina e sílica na decomposição do metano a 450°C. Esses autores trabalharam com taxas iniciais tendo obtido valores da ordem de 3,63 a 3,73 $\mu\text{mol C}/(\mu\text{mol Co}\cdot\text{min})$ para os catalisadores de Co/Al₂O₃ reduzidos a 600°C e de 1,81 a 2,01 $\mu\text{mol C}/(\mu\text{mol Co}\cdot\text{min})$ para os de Co/SiO₂ reduzidos a 500°C. Os resultados encontrados no presente artigo parecem mais promissores uma vez que foram superiores aos obtidos por Boskovic (1997).

Pela Tabela 4 verifica-se que para os catalisadores de Co/SiO₂, a redução a 500°C propicia uma maior taxa de decomposição de metano e, por conseguinte, maior taxa de formação de depósitos de carbono do que a redução a 300°C. Isto se explica pelo fato dos catalisadores reduzidos a 300°C não estarem totalmente reduzidos após ativação, sendo necessária uma maior temperatura de redução. Realmente, para este catalisador, verificou-se na primeira hora da reação que houve um aumento gradativo da conversão de metano que se explicaria pelo fato do H₂ produzido pela decomposição do metano (450°C) nos sítios metálicos de Co, já presentes no catalisador, estarem reduzindo parte do óxido de cobalto ainda não reduzido. Já o catalisador reduzido a 500°C exibiu uma certa estabilidade na conversão do metano durante a reação e superior ao catalisador reduzido a 300°C embora possua uma menor dispersão provocada pela sinterização das partículas de cobalto. De qualquer forma, as conversões dos catalisadores reduzidos a 300°C mesmo após 2 horas de reação se mantiveram inferiores as dos catalisadores reduzidos a 500°C. Neste ponto, verifica-se que o tamanho das partículas metálicas exerce um papel fundamental, garantindo maior reatividade aos catalisadores. Os catalisadores que forneceram as maiores conversões foram os que possuíam tamanhos de partículas na faixa de 36-38 nm.

Já o catalisador 10% Co/Al₂O₃ exibiu um comportamento diferente, apresentando altas taxas de decomposição de metano após redução a 300°C, embora não totalmente reduzido nessa temperatura. Aqui, também observou-se um aumento gradativo na conversão durante a primeira hora de reação devido a redução do óxido de cobalto pelas mesmas razões mencionadas acima.

Em relação ao catalisador Co/Nb₂O₅ reduzido a 300°C, observou-se uma certa constância na conversão do metano, apesar

do catalisador também não estar totalmente reduzido a esta temperatura. Testes de redutibilidade indicaram 66% de redução. Isto poderia ser explicado em função de estar ocorrendo dois processos simultâneos. A 450°C, temperatura da reação, o H₂ produzido nos sítios metálicos, pela decomposição do metano, além de estar reduzindo as partículas de óxido de cobalto, ainda não reduzidas na ativação à baixa temperatura, estaria reduzindo simultaneamente o suporte, formando espécies NbO_x, móveis, que estariam migrando para a superfície das partículas metálicas, bloqueando-as para a reação. Esta forte interação metal-suporte se caracteriza como o efeito SMSI. Os dois processos descritos estariam competindo e provocando a constância na conversão. Espera-se que após um tempo maior, o efeito SMSI predomine, e a conversão diminua. Isto pode ser justificado pela não reatividade do catalisador após redução a 500°C, observada durante um teste catalítico realizado, onde não houve decomposição do metano.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da reação de decomposição de CH₄ realizada a 450°C, em catalisadores de Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅, reduzidos à baixa (300°C) e à alta temperatura (500°C) indicaram diferenças distintas.

Os reduzidos a 500°C apresentam uma certa constância na conversão, justificada pela redução mais completa durante a ativação à alta temperatura. A conversão do metano ao longo de 2-3 horas de reação se manteve razoavelmente estável, não apresentando sinais de desativação. Todos os catalisadores apresentaram altas taxas de decomposição de metano e, por conseguinte, altas taxas de deposição de carbono.

Os catalisadores reduzidos a 300°C apresentam um aumento gradativo na conversão do metano, com uma evolução na produção de H₂, que se justifica pela

redução de parte do óxido de cobalto pelo H₂ produzido pela decomposição do metano nos sítios metálicos de Co, já presentes no início da reação. Testes indicaram que catalisadores de Co/SiO₂ possuem em média 65% de grau de redução após ativação a esta temperatura. No entanto, para estes catalisadores, mesmo após 2 a 3 horas de reação, as taxas não alcançaram os níveis dos catalisadores reduzidos a 500°C. O tamanho das partículas de cobalto parecem influir bastante, notando-se altas taxas de deposição de carbono para os que apresentam tamanhos na faixa de 36-38 nm.

Para o catalisador suportado em Al₂O₃ reduzido a 300°C algumas diferenças podem ser observadas. A conversão parece atingir os patamares obtidos para o reduzido a 500°C, após 2 horas de reação, produzindo altas taxas de decomposição de metano.

Em relação ao catalisador Co/Nb₂O₅, os resultados são distintos. O catalisador reduzido a 300°C apresentou uma constância na conversão do metano ao longo das 2 horas de reação. Tal resultado foi atribuído ao efeito SMSI formado pela redução do suporte pelo H₂ gerado nos sítios metálicos pela decomposição do metano e pela redução simultânea das partículas de óxido de cobalto não reduzidas anteriormente, produzindo um efeito de compensação. Testes indicaram que este catalisador possui em média 66% de grau de redução após ativação a esta temperatura por apenas 3 horas. Após redução à alta temperatura, 500°C, este catalisador não apresentou reatividade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVDEEVA L.B.; KOCHUBEY D. I.; SHAIKHUTDINOV S.K. Cobalt Catalysts of Methane Decomposition: Accumulation of the Filamentous Carbon. **Applied Catalysis, A.**, vol. 177, p. 43, 1999.

- BOSKOVIC, G.; SMITH, K. J. Methane Homologation and Reactivity of Carbon Species on Supported Co Catalysts. **Catalysis Today**, vol.37, p. 25, 1997.
- ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G. **Applied Catalysis, A**, vol. 201, p. 61, 2000.
- FERREIRA-APARÍCIO, P.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRIGUEZ-RAMOS, I. ; Methane Interaction with Sílica and Alumina Supported Metal Catalysts. **Applied Catalysis. A: General**, vol. 148, p. 343, 1997.
- FIGUEIREDO, J. L.; BERNARDO, C. A.; BAKER, R.T.K.; HUTTINGER, K. J. Carbon Fibers Filaments and Composites. Kluwer Academic Publishers, 1989.
- GUARINO, A. P. F.; THOMAZELLI, B. M. O.; PASSOS, F. B.; SILVA, R. R. C. M. O Efeito do Suporte em Catalisadores de Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅ na Decomposição do Metano. **In: Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise**, Foz do Iguaçu, Vol. 1, 2005.
- GUARINO, A. P. F. Decomposição do Metano em Catalisadores Co/SiO₂, Co/Al₂O₃ e Co/Nb₂O₅. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal Fluminense, 2005.
- LAPIDUS, A.; KRYLOVA, A.; KASANSKII, V.; BOROVKOV, V.; ZAITSEV, A. **Applied Catalysis**, vol. 73, p. 65, 1991.
- LI, Y.; ZHANG, B.; TANG, X.; XU Y.; SHEN,W. Hydrogen Production from Methane Decomposition over Ni/CeO₂ Catalysts. **Catalysis Communications**, vol. 7, p. 380, 2006.
- MARTINS, R.; SCHMAL, M.; Methane Activations on Superacidic Catalysts Based on Oxoanion Modified Zirconium Oxide. **Applied Catalysis**, vol. 208, pp. 143, 2006.
- OGIHARA, H.; TAKENAKA, S.; YAMANAKA, I.; TANABE, E.; GENSEKI, A.; OTSUDA, K. Formation of Highly Concentrated Hydrogen Through Methane decomposition over Pd-bases Alloy Catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 238, p. 353, 2006.
- PINHEIRO, J.P.; SCHOULER, M. C.; DOORYHEE, E. **Solid States Communications**, vol. 123, p. 161, 2002
- SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETY, R.; DALMON J. A. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, vol. 89 (21), p. 3975, 1993.
- SOLYMOSI, F.; ERDOHELYI, A.; CSERÉNYI, J.; FELVÉGI, A. Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 147, pp. 272, 1994.
- WU, M.C.; GOODMAN, D. W. **J. American Chemical Society**, vol. 116, 1364, 1994.
- ZADEH, J. S. M.; SMITH, K.J. **Journal of Catalysis**, vol. 176, pp. 115, 1998.
- ZHANG, Y.; SMITH, K. C. H. CH₄ Decomposition on Co Catalysts: Effect of Temperature, Dispersion, and the Presence of H₂ or CO in the Feed. **Catalysis Today**, vol. 77, p. 257, 2002.
- ZHANG, Y.; SMITH, J. K. A Kinetic Model of CH₄ Decomposition and Filamentous Carbon Formation on Supported Co Catalysts. **Journal of Catalysis**, 231, p. 354-364, 2005.