

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: João Batista Oliveira dos Santos

TÍTULO: Produção de hidrogênio e nanotubos de carbono em reator de leito fluidizado.

RESUMO

A decomposição catalítica do metano é o processo mais promissor para a produção de nanotubos de carbono e hidrogênio. Nesse processo, o hidrogênio é produzido sem a presença de contaminantes, tais como CO e CO₂, evitando assim etapas de purificação e diminuindo os custos com o processo. Em conjunto com o hidrogênio, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) e multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) podem ser produzidos dependendo das condições reacionais e do catalisador empregado [1]. Esses nanotubos tem atraído a atenção da indústria devido as suas excelentes propriedades elétrica, térmica, ótica e mecânica. Esses materiais tem sido utilizados como supercapacitores em baterias, na área de microeletrônica, como sensores, na área farmacêutica e em medicina.

A produção contínua de hidrogênio e nanotubos de carbono pode ser realizada utilizando um reator de leito fluidizado [2, 3]. Entretanto, muitas barreiras precisam ser superadas para o sucesso do processo. Algumas barreiras são: os nanotubos de carbono podem ficar fortemente aderidos ao catalisador e interromper o processo de produção; a resistência mecânica do catalisador precisa ser elevada, caso contrário, o catalisador poderá ser danificado pelo atrito com as paredes do reator; o metal ativo do catalisador precisa ser resistente a sinterização e ter baixo custo. A principal vantagem do reator de leito fluidizado é a alta produtividade de nanotubos de carbono com elevada pureza, visto que não é necessário etapas de separação dos nanotubos e catalisador.

Portanto, o objetivo deste projeto é desenvolver um processo contínuo de produção de hidrogênio e nanotubos de carbono utilizando o metano como fonte de carbono e um reator de leito fluidizado. Além disso, o processo desenvolvido neste trabalho precisará ser sustentável e economicamente viável.

O projeto consiste em uma parte experimental de desenvolvimento de catalisadores de Ferro e do reator de leito fluidizado e uma parte de simulação no ASPEN PLUS. A simulação será do processo global de decomposição do metano com o objetivo de avaliar a produção em larga escala de hidrogênio e nanotubos de carbono.

[1] Zhang Q, Huang J-Q, Zhao M-Q, Qian W-Z, Wei F. Carbon nanotube mass production: principles and processes. *ChemSusChem* 2011;4(7):864–89.

[2] Philippe R, Moranças A, Corrias M, Caussat B, Kihn Y, Kalck P, et al. Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD. *Chem Vapor Depos* 2007;13(9):447–57.

[3] See CH, Harris AT, A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(4):997–1012.

Palavras-chaves: hidrogênio; metano; leito fluidizado; nanotubos de carbono

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: José Maria Correa Bueno

TÍTULO: Understanding the surface chemistry on Cu-based catalysts on the CO₂ hydrogenation to methanol

RESUMO

CO₂ is a molecule present in natural gas and also formed as by product of methane reforming. A commercial utilization of this molecule would improve the overall sustainability degree of the natural gas use. The hydrogenation of CO₂ can follow three main pathways: (i) formation of formate (HCOO), which is further hydrogenated to dioxymethylene (H₂COO), followed by methoxide (H₃CO) to methanol; (ii) formation of CO following the retro-Water Gas Shift reaction (r-WGS); (iii) CO₂ could be protonated to hydrocarboxyl (COOH) followed by COHOH, which then decomposes to COH, an intermediate to methanol.¹⁻³ Indeed, the r-WGS pathway appears to be the most energetically favorable process² which is a major drawback in the process, since CO₂ and H₂ are consumed to form CO and water. Hence, the suppression of the r-WGS is one of the major challenges in the CO₂ hydrogenation to methanol. The cost-prohibitive In₂O₃ was found to block the r-WGS pathway due to the arrangement of the vacancies which are selectively activate CO₂ over CO.^{3,4} In this project, it will be proposed the synthesis of Cu-based catalysts, their modification and use in the CO₂ reduction to methanol. Copper catalysts have shown high catalytic activity for hydrogenation, but also to WGS and r-WGS. Bueno and coworkers⁵ have identified a correlation between Cu⁰/Cu⁺ ratio as well as the bond length Cu-O. As it regards the hydrogenation of CO₂, the role of Cu⁰ and Cu⁺ is not yet clear and different studies have reached contradictory conclusions on their roles. Indeed, the understanding of the of the CO₂ hydrogenation over the Cu surface needs refinement and fundamental surface studies, which include controlling the electronic properties and the surface species distribution at an atomic level and the electronic properties. The interaction of Cu with the support or an alloys heteroatom might lead to significant changes in these properties. CuO-ZrO₂ will be prepared from MOFs compounds, seeking to development a new structures active and selective sites to hydrogenation CO₂ to methanol. The catalytic activities will be rationalized based on the characterization techniques in situ. Understanding the surface chemistry on Cu-based catalysts on the CO₂ hydrogenation to methanol

References (1) Yang, Y.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; White, M. G.; Liu, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, 12, 9909. (2) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. *Acs Catalysis* 2011, 1, 365. (3) Ye, J.; Liu, C.; Mei, D.; Ge, Q. *ACS Catalysis* 2013, 3, 1296. (4) Ye, J.; Liu, C.; Ge, Q. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7817. (5) Caldas, P. C. P.; Gallo, J. M. R.; Lopez-Castillo, A.; Zanchet, D.; C. Bueno, J. M. *Acs Catalysis* 2017, 2419.

Palavras-chaves: CO₂; Cu catalysts; Cu-ZrO₂ catalysts;