

Obtenção de hidrogênio renovável via pirólise de metano utilizando o catalisador Ni-V-Li/Al₂O₃

Igor Alves da Silva¹, Vicente Bernard de Oliveira¹, Thiago Crispim da Silva², Nuno Batalha³Marcelo Maciel Pereira¹.

¹Instituto de Química da UFRJ, Avenida Athos da Silveira Ramos, nº 149, Bloco A – 7º andar Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Rio de Janeiro – RJ, Rio de Janeiro - RJ, 21941-909.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro campus São Gonçalo. Rod. Gov. Mário Covas - Pista Local - Neves, São Gonçalo - RJ, 24425-000

³IRCELYON 2 Av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, França

RESUMO - Este estudo investiga a pirólise catalítica de metano para produção de hidrogênio utilizando o catalisador Ni-V-Li/Al₂O₃, com ênfase em sua estabilidade, regeneração e eficiência sob diferentes condições. O catalisador demonstrou desempenho excepcional, mantendo 100% de conversão de metano nos primeiros 10 minutos de pirólise ao longo de 200 ciclos, com rendimento constante de hidrogênio de 90%. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo de 7,5 mL/min (10% de metano em hélio) a 700 °C, utilizando 8 g de catalisador. Protocolos de regeneração — com uma mistura de 5% O₂/CO₂ nos primeiros 100 ciclos e ar nos 100 ciclos seguintes — removeram eficientemente depósitos de carbono (coque), preservando a atividade catalítica. Destaca-se que a pirólise com metano puro aumentou a eficiência do processo. Testes de estabilidade em longo prazo (360 minutos) revelaram desempenho sustentado, com 84% de conversão de metano e 90% de rendimento de hidrogênio. Esses resultados destacam o catalisador Ni-V-Li/Al₂O₃ como uma solução robusta e escalável para produção sustentável de hidrogênio, com implicações relevantes para aplicações industriais que demandam alta estabilidade cíclica e gestão eficiente de coque.

Palavras-chave: Hidrogênio renovável, conversão de metano, pirólise.

ABSTRACT - This study investigates the catalytic methane pyrolysis for hydrogen production using a Ni-V-Li/Al₂O₃ catalyst, emphasizing its stability, regeneration, and efficiency under varying conditions. The catalyst demonstrated exceptional performance, maintaining 100% methane conversion during the initial 10 minutes of pyrolysis across 200 cycles, with a consistent hydrogen yield of 90%. Experiments were conducted under a gas flow of 7.5 mL/min (10% methane in helium) at 700 °C, utilizing 8 g of catalyst. Regeneration protocols—applying a 5% O₂/CO₂ mixture for the first 100 cycles and air for the subsequent 100 cycles—effectively removed carbon deposits (coke), preserving catalytic activity. Notably, pyrolysis with pure methane enhanced process efficiency. Long-term stability tests (360 minutes) revealed sustained performance, achieving 84% methane conversion and 90% hydrogen yield. These results highlight the Ni-V-Li/Al₂O₃ catalyst as a robust and scalable solution for sustainable hydrogen production, with critical implications for industrial applications requiring high cyclic stability and efficient coke management.

Keywords: Renewable Hydrogen, Methane conversion, Pyrolysis

Introdução

A crescente concentração de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre, impulsionada por atividades humanas, tem levado a um aumento alarmante da temperatura global.[1] Diante desse cenário, governos e organizações em todo o mundo têm estabelecido metas ambiciosas para alcançar emissões líquidas zero até 2050. Nesse contexto, a busca por fontes de energia limpa e renovável, como o hidrogênio, torna-se crucial.[2]

Atualmente, a produção de hidrogênio é predominantemente baseada em combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, resultando em altas emissões de CO₂. [3] Embora a captura e armazenamento de carbono (CCS) possam mitigar essas emissões, a implementação industrial em larga escala ainda enfrenta desafios. A eletrólise da água, por sua vez, oferece uma alternativa verde, mas ainda

apresenta custos elevados e representa uma pequena fração da produção global de hidrogênio.[4,5]

A pirólise de metano emerge como uma tecnologia promissora para a produção de hidrogênio com baixa emissão de carbono. Ao converter metano em hidrogênio de alta pureza e carbono sólido, esse processo oferece vantagens significativas em relação às rotas tradicionais. Além disso, a utilização de biometano pode resultar em emissões negativas de CO₂, um diferencial importante para a sustentabilidade.[6]

No entanto, a pirólise de metano requer altas temperaturas, o que demanda o desenvolvimento de catalisadores eficientes e estáveis. Neste trabalho, investigamos a pirólise catalítica de metano utilizando um catalisador de Ni-V-Li/Al₂O₃, com o objetivo de produzir hidrogênio renovável e carbono sólido, avaliando a

estabilidade e a regeneração do catalisador ao longo de múltiplos ciclos. Acreditamos que esta pesquisa contribui para o avanço de tecnologias de hidrogênio limpo e para a construção de um futuro energético mais sustentável. [7,8]

Experimental

Metodologia

Preparação do catalisador

A alumina (Al_2O_3) utilizada como suporte foi obtida por tratamento térmico de boehmita (padrão de difração JCPDS 74-1985) durante 20 h a 800 °C em atmosfera de ar. O lítio foi impregnado no suporte de alumina por meio da técnica de umidade incipiente, utilizando LiCl (99%, VETEC) como precursor. A quantidade de LiCl utilizada na impregnação foi determinada para se obter 5% em peso de Li. Após a impregnação, a amostra foi seca durante a noite a 120 °C. A amostra de Li/ Al_2O_3 foi obtida por calcinação da alumina impregnada a 800 °C por 10 h em atmosfera de ar. Subsequentemente, o vanádio foi adicionado ao Li/ Al_2O_3 para se obter V-Li/ Al_2O_3 . O vanádio foi impregnado utilizando uma solução aquosa de vanadil acetilacetato (Vanádio(IV)-oxiacetilacetato, VAA, Aldrich, 95% em peso). A amostra de Li/ Al_2O_3 foi colocada em contato com a solução de VAA (25 mL por grama de Li/ Al_2O_3) e aquecida à temperatura de ebulição até que toda a água secasse. Os sólidos remanescentes foram secos a 120 °C durante a noite e tratados termicamente a 600 °C por 3 h em atmosfera de ar. A preparação do catalisador foi realizada para se obter uma carga de 1% de vanádio. Finalmente, para se obter o catalisador fresco (Ni-V-Li/ Al_2O_3), o níquel foi introduzido no V-Li/ Al_2O_3 por meio da técnica de umidade incipiente, utilizando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, VETEC) como precursor. A quantidade de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ impregnada no catalisador foi suficiente para se obter 5% em peso de Ni. Após a impregnação, a amostra foi seca a 120 °C durante a noite e tratada termicamente a 500 °C por 4 h em atmosfera de ar.

Métodos de caracterização do catalisador Ni-V-Li/ Al_2O_3

Os perfis de difração de pó por raios X (DRX) foram coletados por um difratômetro Rigaku Ultima IV (fonte de radiação $\text{CuK}\beta$ filtrada em Ni, $\alpha=0,15406$ nm a 40 kV e 20 mA) entre 5° e 80°. As análises texturais foram realizadas

em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 utilizando fisissorção de nitrogênio. As amostras foram aquecidas *in situ* a 300 °C durante a noite sob vácuo antes da análise, e a área superficial foi determinada pelo método BET. A composição química do catalisador foi determinada utilizando Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). As amostras foram submetidas a digestão ácida completa para solubilização dos metais. A solução resultante foi então introduzida no ICP-MS, onde os elementos foram ionizados no plasma de argônio e posteriormente separados por sua relação massa/carga no analisador de massas. A quantificação foi realizada por calibração com padrões e o controle de qualidade incluiu a análise de brancos e amostras controle. Essa metodologia permitiu a identificação e quantificação precisa dos metais presentes nos catalisadores. A redução à temperatura programada (TPR) foi realizado mediante um pré-tratamento com aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C (10 °C min^{-1}), seguido por uma isoterma de 30 min para remover água e gases fisissorvidos utilizando um fluxo de argônio (30 mL min^{-1}). Sequencialmente, os catalisadores foram aquecidos sob uma corrente de 1,5 % H_2 /Ar (30 mL min^{-1}) da temperatura ambiente até 900 °C (10 °C min^{-1}). O consumo de hidrogênio foi determinado pela variação na condutividade térmica do fluxo. A dispersão dos metais no catalisador foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). As imagens de MEV forneceram informações morfológicas, enquanto os mapas elementares de EDS permitiram visualizar a distribuição espacial dos metais.

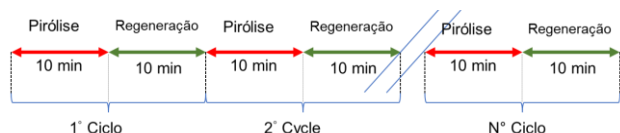
Avaliação do catalisador

O catalisador Ni-V-Li/ Al_2O_3 (Tipicamente 8,0 g) foi submetido a testes cíclicos (pirólise seguida de regeneração), sendo ambas as reações realizadas a 700 °C ou 800 °C. Previamente, o catalisador foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura de reação sob um fluxo de nitrogênio (60 mL $\cdot$ min $^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de 10 °C $\cdot$ min $^{-1}$, mantendo-se na temperatura final por 30 min. Em seguida, o fluxo foi alterado para 7,5 mL $\cdot$ min $^{-1}$ de CH_4 (10%) em hélio por 10 min (na primeira etapa). Posteriormente, a segunda etapa (regeneração do catalisador) foi realizada utilizando um fluxo de 60 mL $\cdot$ min $^{-1}$ de O_2 (5%) em CO_2 ou ar sintético por iguais 10

min. A composição do fluxo efluente foi analisada utilizando um Agilent Technologies microGC 490. Nestes experimentos, a reação foi monitorada por injeções sequenciais no equipamento a cada 2,4 min. Durante a produção de hidrogênio, não foram identificados outros compostos além de H₂, He, CH₄ e traços de CO. Durante a regeneração do catalisador, foram detectados apenas N₂, CO₂, O₂ e CO. Entre a etapa de pirólise e a etapa de regeneração, utiliza-se gás nitrogênio para purgar o reator. A conversão de metano foi calculada (em %) a partir das áreas cromatográficas do metano no branco (alimentação) e no efluente da reação, utilizando a seguinte relação:

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{\text{Área}_{CH_4, \text{branco}} - \text{Área}_{CH_4, \text{pós-reação}}}{\text{Área}_{CH_4, \text{branco}}} \times 100$$

A pirólise seguida de regeneração, foi chamada de ciclo.



Esquema 1. A definição de ciclo

Resultados da Caracterização do catalisador Ni-V-Li/Al₂O₃

A caracterização do catalisador fresco e após 200 ciclos de reação (catalisador de equilíbrio) revelou estabilidade estrutural e composicional. Os difratogramas de XRD (Figura 1) confirmaram a presença de vanadatos de lítio no catalisador equilibrado, além da manutenção das espécies de níquel e lítio. Os perfis de TPR (Figura 2) (Redução a Temperatura Programada) mostraram padrões de redução similares, com picos em 372–830 °C (fresco) e 388–721 °C (equilíbrio), indicando preservação das fases ativas (Figura 1). Pequenos desvios nos picos foram associados à interação com depósitos de carbono ou rearranjos estruturais mínimos. A análise por SEM-EDS (Figura 3) detectou níquel (~3%) em ambos os catalisadores, enquanto o vanádio (~1% no fresco) não foi observado no equilíbrio, indicando possível redistribuição durante os ciclos. A análise elementar por ICP-MS (Tabela 1) mostrou composição estável (Li, V, Ni), com desvios insignificantes em relação aos valores teóricos. Entretanto, a área superficial (Tabela 1) reduziu de 53 m²/g (fresco) para 37 m²/g (equilíbrio), e o volume de poros diminuiu de 0,169

cm³/g para 0,136 cm³/g, sugerindo bloqueio parcial por coque.

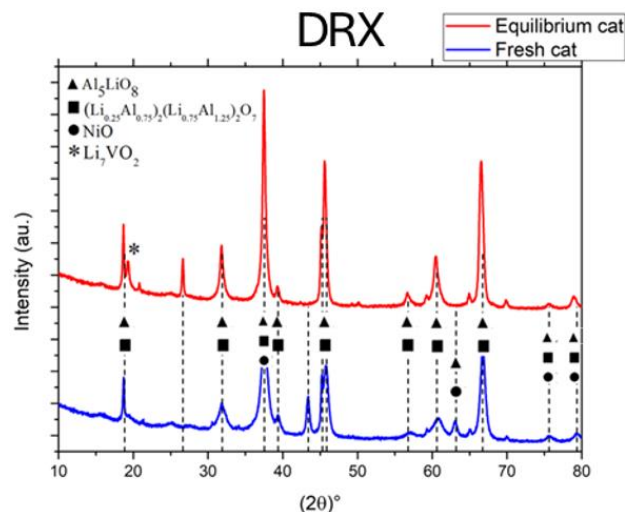


Figura 1. Perfil dos difratogramas (DRX)

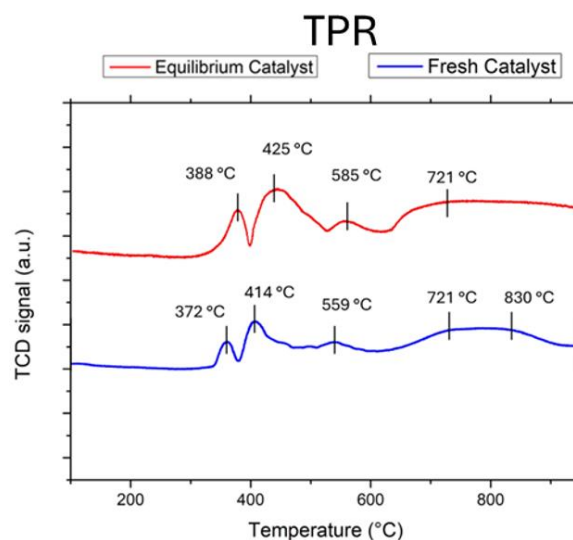


Figura 2. Perfil de redutibilidade dos catalisadores (TPR)

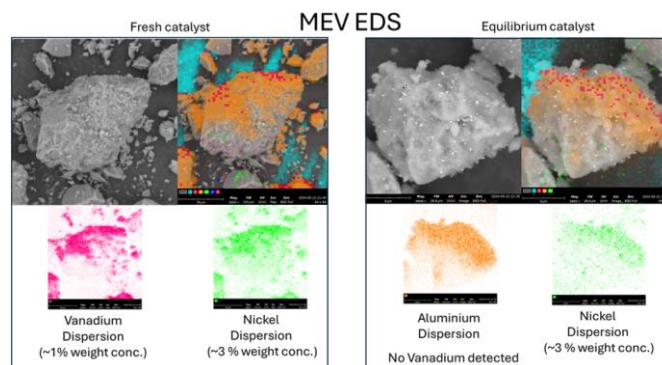


Figura 3. Microscopia e análise química por EDS

Composição química (ICP-MS) e dados texturais (BET)	Catalisador fresco	Catalisador de equilíbrio
Li % (p/p)	2,8	2,6
V % (p/p)	1,2	0,9
Ni % (p/p)	4,3	4,2
Al % (p/p)	39,2	37,8
Area (m ² g ⁻¹)	53	37
Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	0,169	0,136

Tabela 1. Resultados da composição química (ICP-MS) e de análise textural (BET)

Desativação catalítica em condições anteriores

Condições prévias (800 °C, 60 mL/min de CH₄ 10% em He, 1,0 g de catalisador) resultaram em desativação completa em 20 ciclos (Figura 4). A conversão de metano caiu progressivamente, confirmando a necessidade de otimização de parâmetros para viabilizar a aplicação prática.

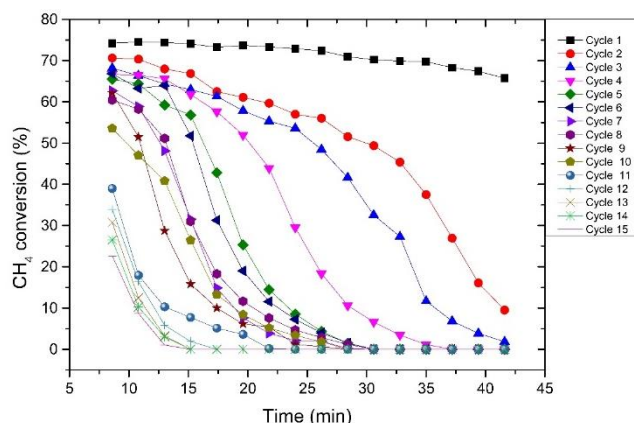


Figura 4. Declínio da conversão de metano em 15 ciclos (condições anteriores)

Otimização das condições reacionais

A redução da temperatura para 700 °C, combinada com aumento da massa do catalisador (8 g) e redução do fluxo para 7,5 mL/min, permitiu conversão completa de metano em 10 minutos (Figura 5). Essa combinação mitigou a desativação, garantindo estabilidade por mais de 200 ciclos. O fluxo mínimo (7,5 mL/min) e a maior massa catalítica aumentaram o tempo de contato gás-catalisador, favorecendo a adsorção de CH₄ nos sítios ativos de níquel.

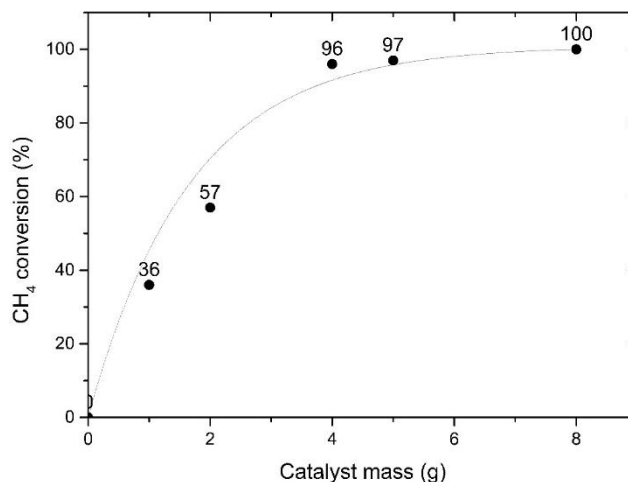


Figura 5. Conversão de metano em função da massa do catalisador (700 °C, 7,5 mL/min)

Perfil de conversão contínua e regeneração

Sob condições otimizadas, a conversão de metano atingiu 100% nos primeiros 10 minutos, seguida de **declínio** gradual devido ao acúmulo de coque (Figura 6). A regeneração com ar (últimos 100 ciclos) ou mistura 5% O₂/CO₂ (primeiros 100 ciclos) restaurou a atividade catalítica, mantendo rendimento de hidrogênio em 90% em todos os ciclos. A regeneração com ar mostrou-se mais eficiente, possivelmente devido à maior concentração de O₂.

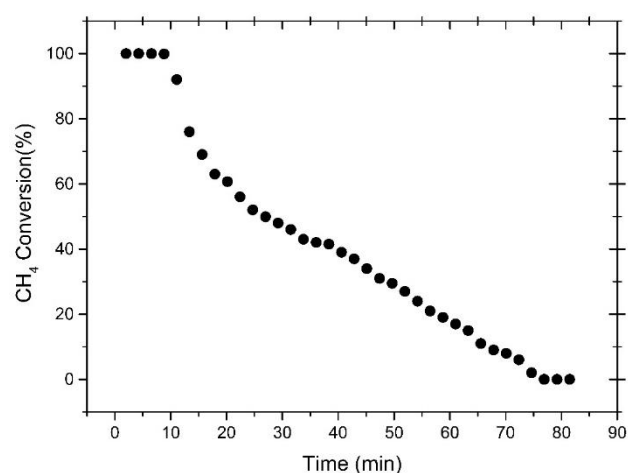


Figura 6. Conversão de metano ao longo do tempo

Estabilidade em 200 ciclos de pirólise-regeneração

O catalisador manteve desempenho estável por 200 ciclos (10 min de pirólise + 10 min de regeneração), sem perda de atividade. A conversão de metano permaneceu em 100% durante a fase de pirólise, e a regeneração removeu

eficientemente o coque. A diferença nas condições prévias (800 °C, 60 mL/min) explica a melhora drástica na estabilidade, destacando a importância da sinergia entre temperatura, fluxo e massa catalítica.

Efeito da concentração de metano na conversão

Em testes com diferentes concentrações de CH₄ (Figura 7), observou-se que maiores concentrações reduzem a eficiência de conversão, devido à saturação dos sítios ativos. O catalisador manteve estabilidade por 10 minutos em todas as condições, com rendimento de H₂ constante (90%).

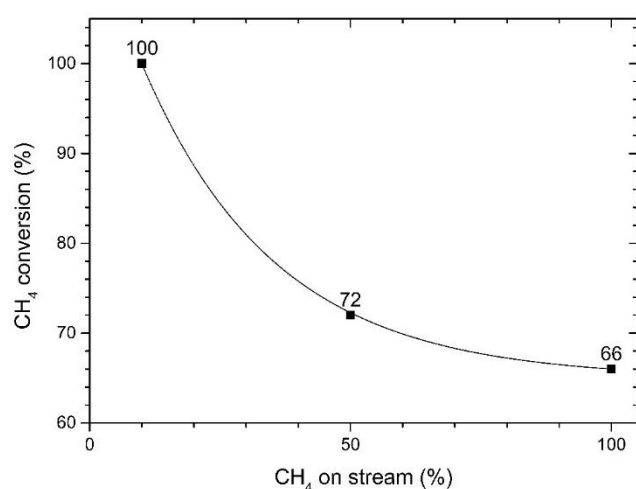


Figura 7. Conversão de metano em diferentes concentrações

Pirólise de metano puro

A pirólise de metano puro (100% CH₄) mostrou comportamento único: após 6 horas, a conversão estabilizou em 84%, mantendo rendimento de H₂ em 90% por três ciclos consecutivos. A regeneração com ar restaurou a atividade, sugerindo que fluxos concentrados de CH₄ podem modular a dinâmica de formação de coque, embora mecanismos detalhados ainda necessitem investigação.

Perspectivas

O catalisador Ni-V-Li/Al₂O₃ demonstrou desempenho excepcional em pirólise de metano, combinando alta atividade (100% de conversão inicial), estabilidade prolongada (200 ciclos) e regeneração eficiente. A otimização de condições (700 °C, 7,5 mL/min, 8 g) foi crucial para evitar desativação, enquanto a pirólise de metano puro abriu caminho para processos contínuos. A possibilidade de acoplar a etapa endotérmica de pirólise com

a exotérmica de regeneração de coque sugere um sistema autotérmico viável (Figura 8), reduzindo custos energéticos. Estudos futuros focarão na compreensão dos mecanismos de ação do vanádio e lítio, além da escalabilidade do processo para aplicações industriais.

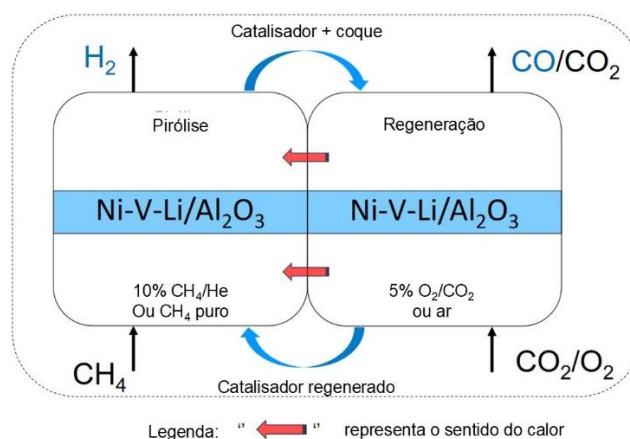


Figura 8. Proposta de processo autotérmico para produção sustentável de H₂

Conclusões

Em conclusão, este estudo demonstra a implementação bem-sucedida de um processo estável e eficiente de pirólise catalítica de metano utilizando o catalisador Li-V-Ni/Al₂O₃. Por meio da otimização sistemática das condições reacionais (700 °C, fluxo de 7,5 mL/min de CH₄/He e 8,0 g de catalisador), foram alcançadas conversão completa de metano e elevado rendimento de hidrogênio (90%) ao longo de 200 ciclos consecutivos, sem desativação catalítica. Esse avanço representa uma melhoria significativa em relação a trabalhos anteriores, nos quais a desativação rápida ocorria sob condições distintas. O desempenho catalítico sustentado é atribuído aos efeitos sinérgicos da temperatura mais branda, fluxo reduzido e maior massa catalítica, fatores que reduzem a formação de coque e facilitam a regeneração eficiente.

Além disso, a investigação da pirólise de metano em diferentes concentrações revelou um comportamento intrigante: maior eficiência de conversão em concentrações mais baixas de CH₄, provavelmente devido à maior disponibilidade de sítios ativos. A estabilidade excepcional observada na pirólise de metano puro (84% de conversão mantida em múltiplos ciclos) abre novas perspectivas para a produção contínua de hidrogênio com desativação catalítica mínima.

Embora os mecanismos subjacentes a essas observações necessitem de investigação adicional, os resultados deste estudo fornecem insights valiosos sobre os parâmetros críticos que governam a estabilidade e o desempenho catalítico na pirólise de metano. O desenvolvimento de um processo catalítico robusto e eficiente para conversão de metano em hidrogênio apresenta potencial promissor para um futuro energético sustentável e neutro em carbono, destacando-se como uma alternativa viável para a descarbonização de processos industriais e a transição para fontes de energia limpa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à IRCELYON por sua assistência com a caracterização do catalisador.

Referências

- [1] H. Rodhe, A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect, *Science* 248 (1990) 1217–1219. <https://doi.org/10.1126/science.248.4960.1217>.
- [2] C. Wong, Earth just had its hottest year on record — climate change is to blame, *Nature* (2023) 674–675.
- [3] IEA, Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach, IEA, Paris, n.d. <https://www.iea.org/reports/net-zero-roadmap-a-global-pathway-to-keep-the-15-0c-goal-in-reach>.
- [4] J. Wilkinson, T. Mays, M. McManus, Review and meta-analysis of recent life cycle assessments of hydrogen production, *Cleaner Environmental Systems* 9 (2023) 100116. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2023.100116>.
- [5] IEA, Global Hydrogen Review 2022, IEA, 2022.
- [6] M. Kayfeci, A. Keçebaş, M. Bayat, Chapter 3 - Hydrogen production, in: F. Calise, M.D. D’Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, D. Ferrero (Eds.), *Solar Hydrogen Production*, Academic Press, 2019: pp. 45–83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5>.
- [7] M. Bui, C.S. Adjiman, A. Bardow, E.J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P.S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L.A. Hackett, J.P. Hallett, H.J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G.C. Maitland, M. Matuszewski, I.S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D.M. Reiner, E.S. Rubin, S.A. Scott, N. Shah, B. Smit, J.P.M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, Carbon capture and storage (CCS): the way forward, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/C7EE02342A>.

- [8] S. Bajpai, N. Shreyash, S. Singh, A.R. Memon, M. Sonker, S.K. Tiwary, S. Biswas, Opportunities, challenges and the way ahead for carbon capture, utilization and sequestration (CCUS) by the hydrocarbon industry: Towards a sustainable future, *Energy Reports* 8 (2022) 15595–15616.