



CATALISADORES BIMETÁLICOS DE NIFE SUPORTADOS EM γ - Al_2O_3 PARA REFORMA A SECO DE CH_4 : EFEITO DA FORMAÇÃO DA LIGA

Lucas Gabriel Gomes do Nascimento^a, Rodolfo Luiz B. A. Medeiros^{a,b}, Dulce M.A. Melo^{a,b,c}, Ângelo A. S. Oliveira^a, Fernando V. Maziveiro^c, Carolina R. B. Araújo^c, Rebecca. B. Araújo Santiago^{a,b}, Renata M. Braga^{a,c,d}

^a Laboratório de Tecnologia Ambiental – LABTAM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, Brasil.

^b Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^c Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^d Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

*E-mail: lucasgabrielgms20@gmail.com

Palavras-Chave: Síntese por combustão, drx in-situ, liga metálica

Introdução

A reação de reforma a seco do metano (DRM) tem um caráter fortemente endotérmico e necessita de altas temperaturas para alcançar bons níveis de conversão [1, 2]. Metais como Pt, Ru ou Pd possuem excelente atividade e baixa formação de coque [3]. No entanto, esses metais são muito caros e não abundantes, e nesse caso, o Ni é o metal mais apropriado porque tem desempenho semelhante e é mais barato quando comparado aos metais nobres [4]. A desvantagem do uso de Ni é sua suscetibilidade à formação de carbono durante a reação. Assim, estudos com catalisadores bimetálicos são focados em aumentar a resistência ao sinterização ou à formação de coque. Fe é conhecido por ter uma atividade catalítica significativamente menor que Ni [5].

Por outro lado, a grande vantagem do ferro é que ele reduz o custo do catalisador, pois é um metal muito mais barato que o Ni e é um metal não tóxico [5]. No entanto, é certo que não é apenas a adição do segundo metal que determinará o desempenho do catalisador, mas outros fatores como parâmetros de reação (temperatura, tratamento de ativação e velocidade espacial), bem como as características do suporte ou o método de síntese, podem ser determinantes [1].

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal investigar a substituição parcial de Ni por Fe na reforma a seco do metano.



Material e Métodos

Os catalisadores foram preparados pelo método de reação de combustão assistida por micro-ondas sem a etapa de impregnação (síntese em um único passo). Na síntese, os $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ correspondentes a cada catalisador foram solubilizados em água destilada juntamente com ureia e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em um béquer. A quantidade de ureia (combustível) foi calculada com base na química de propelentes e explosivos, onde uma quantidade de ureia correspondente a uma mistura pobre foi ajustada. Os catalisadores preparados foram Ni10 (10% em peso de Ni), NF82 (8% em peso de Ni e 2% em peso de Fe) e Ni (6% em peso de Ni e 4% em peso de Fe). Finalmente, os catalisadores foram calcinados a 550 °C / 3h.

A estrutura, redutibilidade e propriedades texturais foram investigadas por XRD, TPR e BET-BJH. As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$) e passo de 0,02 a uma velocidade de 2°/min. Os perfis de redução de temperatura programada foram obtidos em um Micromeritics Autochem II 2920, onde 100 mg do catalisador foi aquecido a 900°C (10°C/min) sob fluxo de 50 mL/min de H_2 (10 mol% em Ar). O consumo de H_2 foi medido usando o detector TCD. As propriedades texturais foram medidas pela fissura de N_2 no equipamento QuantaChrome Intruments Nova2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 200°C sob vácuo por 12 h.

A difração de raios-X in situ foi usada para investigar a evolução estrutural tanto na ativação quanto na reação. Para isso, a linha de feixe XPD-10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foi utilizada. O catalisador foi colocado em um forno instalado no goniômetro Huber operando em geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) e equipado com um detector Mythen - 1K (Detris) localizado a 1 m do forno. O intervalo de varredura de 2θ foi de 35 a 65 °, usando radiação com um comprimento de onda de 1.55002 Å e energia de 8 keV.

Nos testes catalíticos, 25 mg da amostra foram inseridos em um reator de quartzo. O catalisador foi previamente ativado sob um fluxo de 10 mL/min de H_2 (10 mol% N_2) da temperatura ambiente a 700 °C a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo por 1 h. Após o tratamento de ativação, o sistema foi purgado com N_2 por 10 min e então a etapa de reação começou. Nesta fase, um fluxo de 30 mL/min (velocidade espacial 72 $\text{Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$) de uma mistura contendo 20 mol% de CH_4 e CO_2 numa proporção de 1 foi introduzido no sistema por um período de 20 h. Os gases da corrente foram lidos a cada 15 min em um cromatógrafo acoplado Varian CP-3800 usando um detector TCD.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores N10, NF82 e NF64. As linhas de Fe0 não foram identificadas, provavelmente devido ao seu baixo conteúdo ou por não estarem totalmente reduzidas. Devido às características semelhantes, como raio iônico e estrutura cristalina, é muito provável que a formação de liga entre os metais ocorra pelo mecanismo de difusão entre átomos na rede cristalina, formando uma solução sólida.

Assim, para identificar a formação de liga a partir do deslocamento da linha correspondente ao Ni0, foram adicionadas as linhas dos plugs de Ni0 (JCPDS 01-070-1849) e Fe0 (JCPDS 03-065-4150). A partir dos deslocamentos dos ângulos, presume-se que as fases ativas dos catalisadores bimetálicos são formadas por uma liga de Ni e Fe que permaneceu fora da solução sólida e que, devido à sua baixa concentração, não pôde ser identificada pela técnica de difração de raios X.

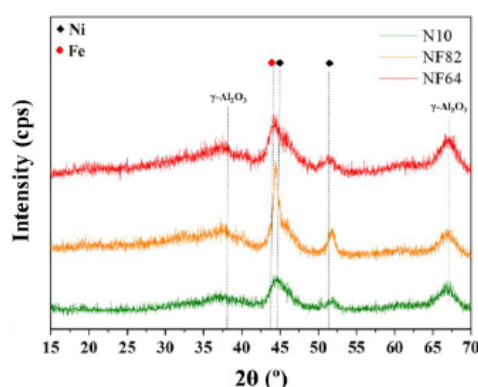


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores (N10, NF82 e NF64) ativados a 700 °C.

Os resultados dos testes de DRM são mostrados na Figura 2. As conversões de CH₄ e CO₂ (Figuras 3a e b) foram inicialmente acima de 60% para todos os catalisadores. A adição de Fe em diferentes concentrações promoveu comportamentos diferentes em relação ao catalisador N10.

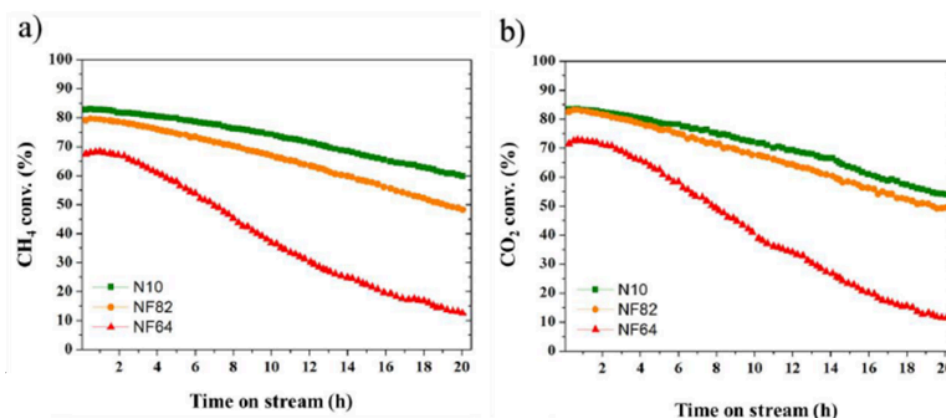


Figura 2. Conversões de CH₄ (a) e CO₂ (b) dos catalisadores (N10, NF82 e NF64).

No caso dos bimetálicos contendo Ni e Fe (NF82 e NF64), foram observadas grandes diferenças entre os níveis de conversão de CH₄ e CO₂, em que as adições de ferro promoveram uma diminuição significativa na atividade, apresentando uma diferença de 36 e 43% para CH₄ e CO₂, respectivamente, ao final das 20 horas de reação. Isso ocorre devido ao fato de que o teor de ferro na liga pode alterar a reatividade tanto para CH₄ quanto para CO₂, conforme relatado por Tomishige et al [8].

Os catalisadores N10 e NF64 foram analisados pela técnica de difração de raios X in situ durante a redução sob atmosfera de H₂ e reação de DRM a 700°C. A Figura 3 mostra os difratogramas relacionados à redução do catalisador, onde em ambos os catalisadores, a formação da fase metálica é observada em temperaturas próximas a 700°C e estão de acordo com os perfis de redução de temperatura programada (H₂-TPR). Não foram exibidas linhas de difração para os óxidos de Ni e Fe. As linhas identificadas referem-se a NiO e liga NiFe para o catalisador NF64. Além disso, maiores graus de redução do catalisador são obtidos após uma isoterma de 1 hora a 700°C, evidenciado pelo aumento da intensidade do pico relacionado à fase ativa.

A Figura 4 mostra difratogramas de raios X in situ para a primeira hora de reação catalítica. Ambos os catalisadores são apresentados sem grandes modificações em relação à aparência de fases secundárias. Além disso, não foram observados picos relacionados à formação de coque.

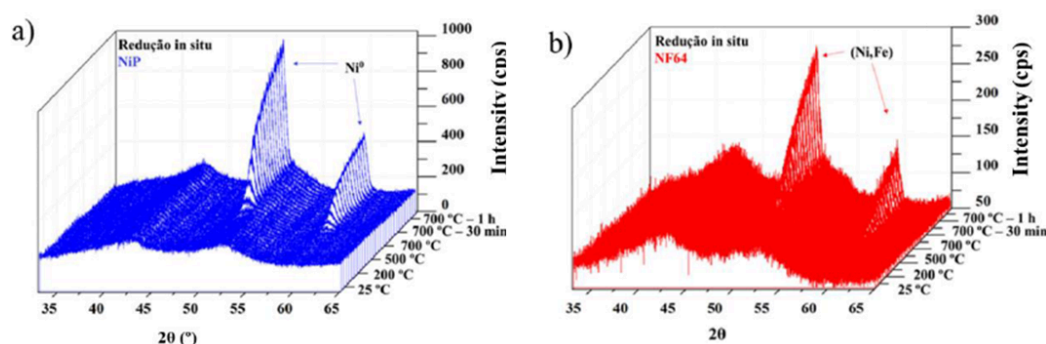


Figura 3. Difratogramas de raios X in situ durante a redução na atmosfera de H₂ dos catalisadores N10 (a) e NF64 (b).

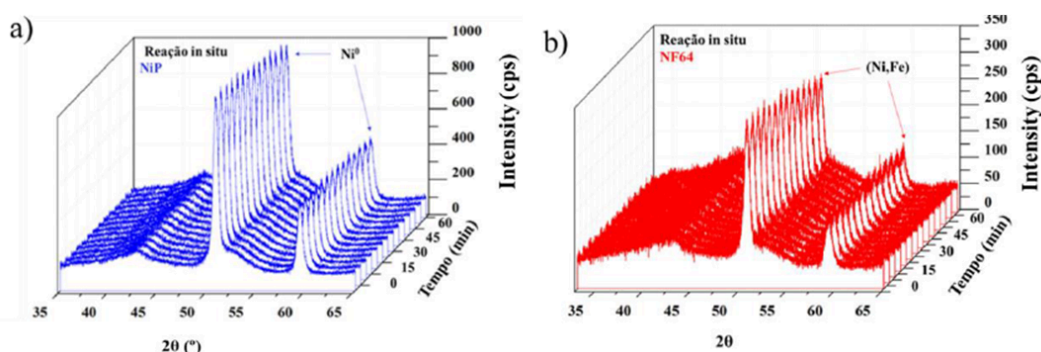


Figura 4. Difratogramas de raios X in situ durante a RSM dos catalisadores N10 (a) e NF64 (b).



Conclusões

A substituição parcial de Ni por Fe promoveu mudanças significativas nos perfis de redução de temperatura programada, onde pequenas concentrações diminuíram a temperatura de redução.

Os resultados da difração de raios X in situ mostraram estabilidade do catalisador na primeira hora de RSM, onde não foram identificadas fases secundárias ou formação de coque. Assim, a substituição parcial de Ni por Fe pode ser economicamente e ambientalmente atrativa, uma vez que o Fe tem menor custo e é não tóxico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e Petrobras pelo apoio financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Referências

- Aminu, M.D., et al. Applied Energy, (208) 2017 1389.
- Dincer, I. and C. Acar,. International Journal of Hydrogen Energy, (40) 2015 11094.
- Dodds, P.E., et al. International Journal of Hydrogen Energy, (40) 2015 2065.
- Fan, M.-S., A.Z. Abdullah, and S. Bhatia. ChemCatChem, (1) 2009 192.
- Koo, K.Y., et al. Catalysis Today, (146) 2009 166.
- Koytsoumpa, E.I., C. Bergins, and E. Kakaras. The Journal of Supercritical Fluids, (132) 2018 3.
- Saeidi, S., et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, (80) 2017 1292.
- Tomishige, K., et al. Science & Technology, 7(18) 2017 3952.