

Efeito do método de preparação de catalisadores NiO/MgO-Al₂O₃ sobre a conversão do biogás via reforma seca do metano

Anderson Santos Francelino

Alessandra Fonseca Lucrédio

Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

andersonusp@usp.br

Objetivos

Este trabalho teve como objetivo investigar a influência do método de preparação de catalisadores do tipo NiO/MgO-Al₂O₃ sobre a conversão do biogás via reforma seca do metano (RSM: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), tendo em vista a produção de gás de síntese.

Métodos e Procedimentos

Os catalisadores foram preparados pelos métodos de mistura física (MIS), impregnação úmida (IMP), co-precipitação (COP) e síntese mecanoquímica (MEC), visando à obtenção de materiais com 10 wt% NiO e 10 wt% MgO em massa, além de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte. Na mistura física, os respectivos óxidos foram misturados por maceração. Na impregnação úmida, nitratos de Ni e Mg foram homogeneizados com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por 2 h, e o solvente removido a vácuo em rotaevaporador. Na co-precipitação, nitratos de Ni, Mg e Al foram co-precipitados utilizando uma solução 1,2 M de NaOH em pH 9,5. A suspensão foi agitada por 1 h e o sólido obtido filtrado à vácuo e lavado com água deionizada até a neutralidade. A síntese mecanoquímica foi realizada em um moinho de esferas RETSCH MM 400 por 15 min a 30 Hz pela adição dos nitratos de Ni e Mg e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com razão

massa-esfera igual a 20. Os precursores de IMP, COP e MEC foram secos à 85 °C por 20 h e calcinados à 600 °C por 3 h. Além disso, em todas as sínteses, utilizou-se água deionizada como solvente.

Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂).

Testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo a 700 °C, com 100 mg de catalisador e alimentação CH₄:CO₂:N₂ (4:4:1) a um fluxo total de 90 mL min⁻¹ por 5 h, após redução prévia a 750 °C por 1 h. A análise dos gases foi feita em cromatógrafo a gás com duas colunas (Propak K e peneira molecular) e dois detectores TCD.

Resultados

Conforme a Tabela 1, os dados de EDX indicaram teores de NiO e MgO próximos aos valores nominais.

A Figura 1a, que indica os difratogramas dos catalisadores calcinados, demonstrou que MIS apresentou separação de fases, com picos distintos de NiO (PDF 47-1049) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 50-741). Por outro lado, IMP, COP e MEC apresentaram picos compatíveis com as fases espinélio NiAl₂O₄ (PDF 10-339) e MgAl₂O₄

(PDF 25-1152), sugerindo a sua formação durante as sínteses. A Figura 1b, que indica os difratogramas dos catalisadores reduzidos, confirmou a formação de níquel metálico (Ni^0). Além disso, IMP, COP e MEC apresentaram menor tamanho de cristalito comparado a MIS, o que pode ser associado à formação das fases espinélio, que intensificam a interação metal-suporte, propiciando a formação de menores cristalitos de Ni^0 [1].

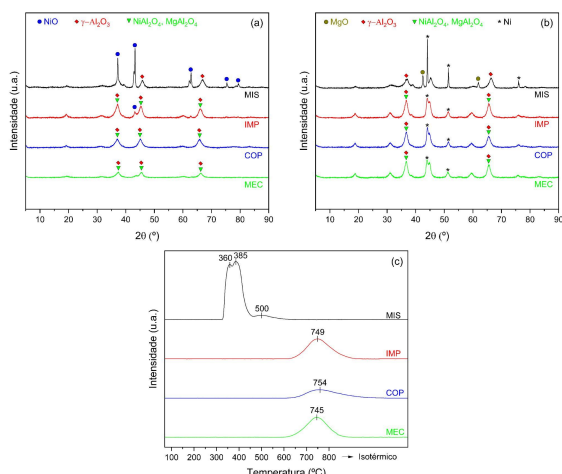


Figura 1: Difratogramas dos catalisadores (a) calcinados e (b) reduzidos e (c) curvas de RTP- H_2 .

As análises de RTP- H_2 , indicadas na Tabela 1 e Figura 1c, evidenciaram que MIS apresentou picos de redução entre 350 e 500 °C, com alto GR, sugerindo baixa interação metal-suporte. Do contrário, IMP, COP e MEC, demonstraram picos simétricos em torno de 750 °C e baixo GR, indicando a presença de fases espinélio [2], coerente com os resultados de DRX. Conforme a Figura 2, COP e MEC tiveram melhor desempenho, com alta conversão inicial de CH_4 e CO_2 e estabilidade ao longo de toda a reação. Entretanto, MIS apresentou menor conversão inicial e desativação progressiva. Além disso, apesar das altas conversões de CH_4 e CO_2 , a reação com IMP foi interrompida aos 80 min por aumento de pressão no reator, sugerindo formação de carbono filamentososo [3]. Todos os materiais produziram razão $\text{H}_2:\text{CO}$

menor que 1, atribuído ao maior consumo de CO_2 pela reação reversa de deslocamento gás-água [4].

Tabela 1: Composição química, grau de redução (GR) e tamanho dos cristalitos de Ni^0 .

Material	NiO (wt%)	MgO (wt%)	GR (%)	Tamanho dos Cristalitos de Ni^0 (nm)*
MIS	9,9	8,5	95,0	35,5
IMP	10,6	9,7	68,0	10,0
COP	10,0	8,8	59,0	10,1
MEC	11,8	11,4	58,0	8,6

*Estimado pelo método de Scherrer considerando o pico em 51,5°.

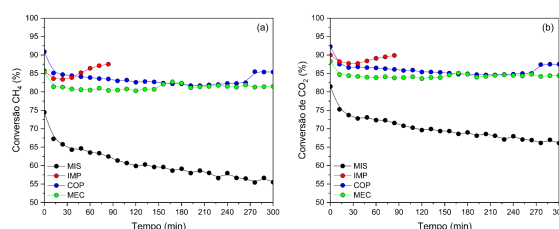


Figura 2: Perfis de conversão de (a) CH_4 , (b) CO_2 .

Conclusões

Os catalisadores COP e MEC exibiram melhor desempenho, atribuído à maior formação de fases espinélio, que promovem forte interação metal-suporte, gerando menores partículas de Ni^0 após redução, maior estabilidade e resistência à desativação. Os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (127542/2024-8).

Referências

- [1] L. He, Y. Ren, B. Yue, S. C. Tsang, H. He, *Processes* **2021**, 9 (4), 706. [2] J. Zieliński, J. Catal. **1982**, 76 (1), 157–163. [3] J. R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis: Science and Technology*, Springer Science, New York, **2012**. [4] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, *Energy Convers. Manage.* **2018**, 171, 133–155.