

Reforma Seca de CH₄ utilizando catalisadores Ni/CaO e Ni/CaO@SiO₂: Eficiência de Revestimento Mesoporoso

Enzo Z. Moret^{1*}, Gabriel de F. Lopes¹, Elisabete M. Assaf¹, Luiz H. Vieira^{1*}

¹Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (IQSC-USP), São Carlos, Brasil.
enzomoret20004@usp.br, lhvieira@iqsc.usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo investigou o desempenho catalítico de catalisadores Ni/CaO e Ni/CaO@SiO₂ sintetizados por um método hidrotérmico com aditivos para controle morfológico e revestimento de sílica na reforma a seco de CH₄. A caracterização por MEV/EDS e DRX confirmou o recobrimento pela presença de sílica amorfa. Os testes catalíticos revelaram que o catalisador recoberto apresentou maior conversão de CO₂ e CH₄, maior seletividade para CO e uma razão H₂/CO mais estável. Esses resultados indicam que o revestimento mesoporoso protege as nanopartículas de níquel contra sinterização e desativação, favorecendo estabilidade e eficiência catalítica.

Palavras-chave: Reforma seca de CH₄, monóxido de carbono, hidrogênio, sílica, revestimento mesoporoso.

ABSTRACT - This study investigated the catalytic performance of Ni/CaO and Ni/CaO@SiO₂ catalysts synthesized by a hydrothermal method with additives for morphological control and silica coating in the dry reforming of CH₄. Characterization by SEM/EDS and XRD confirmed the coating through the presence of amorphous silica. Catalytic tests revealed that the coated catalyst showed higher CO₂ and CH₄ conversions, greater CO selectivity, and a more stable H₂/CO ratio. These results indicate that the mesoporous coating protects the nickel nanoparticles from sintering and deactivation, promoting catalytic stability and efficiency.

Keywords: Dry reforming of CH₄, carbon monoxide, hydrogen, silica, mesoporous coating.

Introdução

O aumento das emissões de CO₂ no Brasil, resultado da alta demanda energética, evidencia a necessidade urgente de estratégias para mitigar as mudanças climáticas (1). Nesse cenário, tecnologias, como Captura e Utilização de Carbono (CCU), tornam-se fundamentais para reduzir os impactos ambientais (2).

Uma alternativa para valorizar o CO₂ capturado é sua conversão em gás de síntese por meio da reforma seca do CH₄, para formação de gás de síntese, adequado para aplicações diretas em processos como a síntese de Fischer-Tropsch (3-4).

Catalisadores do tipo Ni/CaO são promissores, uma vez que o Ni é um excelente sítio para dissociação de ligações C-H do CH₄, enquanto a alta basicidade do CaO ativa o CO₂ para reagir com o carbono acumulado no sítio metálico, evitando rápida desativação (3-4). Porém, esses materiais comumente enfrentam problemas como sinterização e formação de coque, necessitando de otimizações. Para contornar essas limitações, uma alternativa é revesti-los com SiO₂ mesoporosa que criam uma barreira física para sinterização enquanto permitem a difusão de reagentes e produtos nos sítios ativos.

Experimental

Os catalisadores sem recobrimento foram sintetizados a

partir da coprecipitação com CTAB em meio básico, sendo, novamente, submetidos à filtração, secagem e calcinação. Para o catalisador recoberto, as nanopartículas de Ni/CaO (core) foram sintetizadas inicialmente pelo método hidrotérmico com nitratos de níquel e cálcio, PVP para controle do tamanho. O revestimento com SiO₂ mesoporoso (shell) foi criado através da hidrólise e condensação do TEOS em solução aquosa contendo as partículas (core) e CTAB, seguido de filtração, lavagem e calcinação a 600 °C. Os ensaios reacionais ocorreram em reator de leito fixo com análise por cromatografia gasosa (TCD e FID), e os materiais foram caracterizados por DRX e MEV-EDS para relacionar estrutura e texturização.

Resultados e Discussão

Inicialmente, a amostra de Ni/CaO (1a) revelou partículas uniformes e bem dispersas, com predominância de níquel na superfície (5), corroborada pelo espectro de EDS (1b), que indicou um teor de Ni de 98,5% em massa. Após o processo de recobrimento (1c), foi notada uma alteração morfológica, caracterizada por uma maior aglomeração, devido ao revestimento com sílica amorfa (6). A análise de EDS da amostra Ni/CaO@SiO₂ (1d) demonstrou a presença da sílica (52,0% em massa) e uma redução correspondente no sinal de níquel, reforçando o encapsulamento das nanopartículas. No DRX, para o

catalisador Ni/CaO (1e), os picos de difração em 37,3°, 43,3°, 62,9° e 75,4° foram identificados e atribuídos ao NiO, conforme o padrão JCPDS 47-1049 (7). No entanto, os picos característicos do CaO (JCPDS 37-1497) em 32,2°, 37,3°, 53,8°, 64,1°, 67,3°, 79,6°, 88,5° e 91,45° não foram nitidamente observados no difratograma (8), devido a sobreposição de picos de CaO aos picos de NiO. Por outro lado, na amostra recoberta com SiO₂ (1f), foi evidenciado apenas picos amplos em 21,1° e 7,28°, atribuídos à SiO₂ amorfa (9).

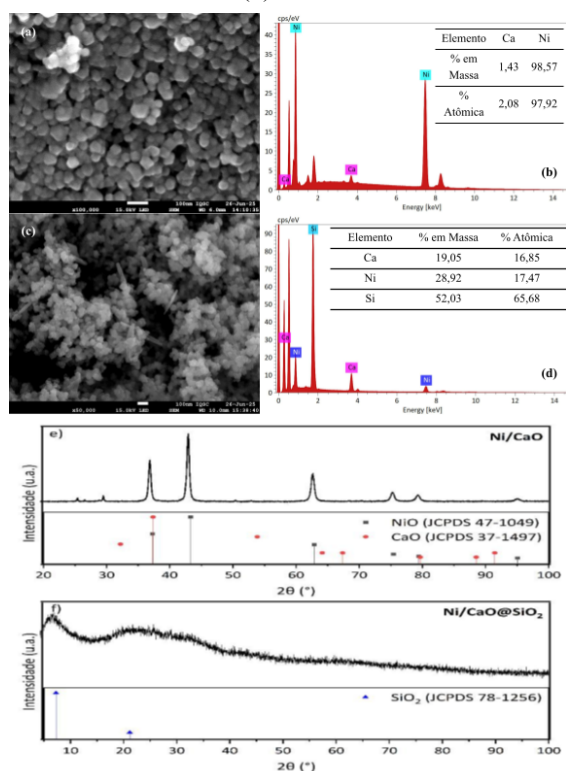


Figura 1. Imagens de MEV (a, c), EDS (b, d) e DRX (e, f) para as respectivas amostras.

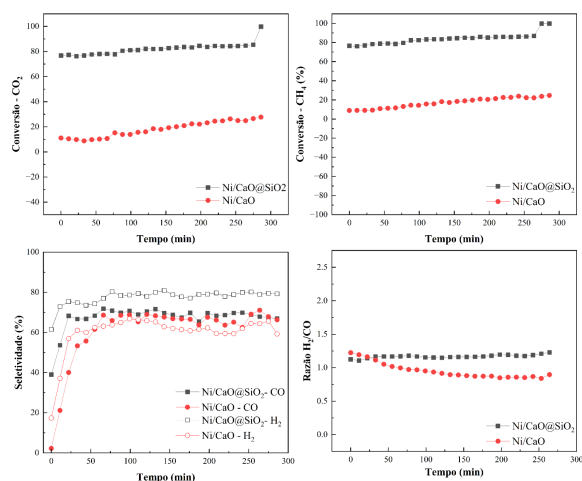


Figura 2. Desempenho catalítico: (a) Conversão de CO₂; (b) Conversão de CH₄; (c) Seletividade para CO; (d) Razão H₂/CO.

Os resultados apresentados na Figura 2 evidenciam o desempenho catalítico dos catalisadores ao longo do tempo de reação. A amostra recoberta demonstrou um desempenho superior ao catalisador sem recobrimento na reação, uma vez que obteve-se maior atividade catalítica, com conversões mais elevadas de CO₂ (2a) e CH₄ (2b), e maior estabilidade ao longo do tempo. Além disso, o catalisador com recobrimento apresentou melhor seletividade para CO e H₂ (2c), mantendo a razão H₂/CO (2d) mais próxima de 1, indicando uma maior eficiência na reação. Em contraste, o catalisador sem recobrimento teve um desempenho inferior e estável, com sinais de desativação catalítica.

Conclusões

O recobrimento mesoporoso de SiO₂ no catalisador Ni/CaO promoveu melhorias no desempenho catalítico durante a reforma seca do CH₄. O material Ni/CaO@SiO₂ apresentou maior conversão de CO₂ e CH₄, elevada seletividade para CO e H₂, bem como uma razão H₂/CO mais estável e próxima da ideal, destacando a eficiência do revestimento de sílica na proteção das nanopartículas e, favorecendo a manutenção da atividade catalítica. O recobrimento se prova eficaz na criação de uma barreira física para as nanopartículas evitando a sinterização em altas temperaturas. A manutenção de Ni altamente disperso nos núcleos protegidos, adicionalmente auxilia na redução da formação de coque, que recobrem os sítios e reduzem o desempenho.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP (2022/06419-2 e 2024/13712-3), a CAQI do IQSC/USP e pela infraestrutura do Laboratório de Catálise Heterogênea para a pesquisa.

Referências

1. M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony et al., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 130-189.
2. A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A. A. Rownaghi et al. *Energy Technol.*, **2017**, 5, 834-849.
3. F. Sharifianjazi, A. Esmaeilkhani, L. Bazli et al. *Int J Hydrogen Energy* 47., **2022**, 42213-42233.
4. D. Pakhare, J. Spivey, *Chem Soc Rev* 43, **2014**, 7813-7837.
5. S. Sun, Y. Zhang, C. Li et al. *Purif. Technol.*, **2023**, 308, 122956.
6. V. V. Thyssen, E. M. Assaf. *Fuel*, **2019**, 254, 115592.
7. S.-S. Lin, et al. *Catalysts*. **2021**, 11, 1433.
8. M. E. Bambase Jr. et al. *Renew. Energy.*, **2021**, 163 571-578.
9. Z.-Y. Lim, J. Tu, F. Zhou, Y. Xu, B. Chen. *J. CO₂ Util.* **2023**, 67, 102341.