



Catalisadores de Ni/SiO₂ na reforma seca do biogás: um estudo da utilização do complexo nitrato de tris(1,10'-fenantrolina)níquel(II) como precursor catalítico

Matheus Santana Borges¹, Akácia Victória Silva dos Santos¹, Carlos Daniel Silva da Silva², Denise Santos de Sá², Ícaro Vinícius Santana Gomes¹, Denilson Santos Costa¹

¹Universidade Federal da Bahia - UFBA, Instituto de Química

²Instituto Federal da Bahia - IFBA, Departamento de Química

Palavras-Chave: Gás natural, quelato de níquel, hidrogênio sustentável

Introdução

A matriz energética mundial tem sido historicamente dominada pelo uso de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, que fornecem a maior parte da energia utilizada no mundo. Esses recursos foram fundamentais para o desenvolvimento econômico mundial, alimentando diversos setores da sociedade e permitindo avanços tecnológicos. No entanto, a dependência dos derivados de petróleo tem consequências ambientais significativas. A queima de combustíveis fósseis está relacionada com o aumento da concentração de gases estufa que está associado com as mudanças climáticas observadas nos últimos anos, além de outros poluentes (Usman, Wan Daud e Abbas, 2015; Gomes, 2017; Ross et al., 1996).

Paralelo a isso, há uma grande corrida global em busca de desenvolvimento de fontes de energia limpa para lidar com os crescentes desafios ambientais vivenciado nas últimas décadas. Existe, portanto, uma incessante busca por fontes limpas, menos nocivas e em quantidades suficientes para suprir a demanda global. Pode-se destacar, dentre essas fontes, o biogás, produzido a partir da decomposição da matéria orgânica pela ação de microrganismos, e fontes renováveis, como o hidrogênio, uma fonte de energia viável, de forma que uma economia de matriz energética baseada no hidrogênio é menos poluente que uma baseada em combustíveis fósseis. (Gomes, 2017).

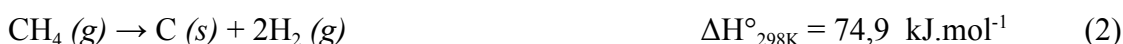
A reforma de um hidrocarboneto é um processo em que o hidrocarboneto, na presença de um outro reagente, é convertido em gás de síntese (mistura de H₂ e CO). A reforma seca do metano (1) é um processo que tem ganhado visibilidade para a produção de gás hidrogênio por possuir um mecanismo semelhante à reforma à vapor do metano (Spivey e Pakhare, 2014), o processo que tem sido há décadas o mais utilizado para a produção de hidrogênio, sendo o responsável por 50% da produção total de hidrogênio em todo o mundo, produzindo gás de síntese de alta razão H₂/CO. O interesse no uso da reforma seca do biogás para a produção de hidrogênio, apesar da razão H₂/CO mais baixa quando comparada a reforma a vapor, se justifica também pelo fato de que a reforma seca tem como reagentes os dois principais gases causadores do efeito estufa, consistindo em uma alternativa para o descarte desses gases na atmosfera e sua utilização na produção de combustíveis verdes. Além disso, o biogás apresenta, naturalmente, uma parcela de dióxido de carbono em sua composição, o que apresenta uma vantagem da sua utilização na reforma seca em detrimento da reforma à vapor.



A razão H₂/CO na reação da reforma seca é influenciada pela extensão das reações paralelas, das quais é possível destacar a reação reversa de deslocamento gás-água (2), na qual parte do hidrogênio produzido na reforma é consumido (Gomes, 2017; Usman, Wan Daud e Abbas, 2015).



A reação de reforma seca é um processo catalítico. Catalisadores à base de metais nobres possuem uma maior eficiência, resistência à desativação e estabilidade, como Rh, Ru, Pd e Pt. No entanto, o alto custo desses catalisadores faz necessário o estudo de desenvolvimento de sistemas catalíticos utilizando metais não-nobres, dos quais, para esta reação, se destacam, sobretudo, o Ni, além de Co e Fe, ou a utilização de sistemas de catalisadores bimetálicos. Catalisadores de metais não nobres, como o níquel, são propensos a desativação por deposição de coque, oriundos de reações paralelas a RSM, como a decomposição do metano (3) e a reação de Boudouard (4) (Usman, Wan Daud e Abbas, 2015).



Além de ocorrer desativação por deposição de coque, os catalisadores de níquel disperso em suportes como a sílica também estão sujeitos à desativação por sinterização, o que contribui para perda de eficiência desses sistemas catalíticos. As propriedades dos sistemas catalíticos e, por conseguinte, o desempenho destes na RSM têm forte dependência do método de síntese escolhido. Os métodos comumente utilizados na síntese de catalisadores não permitem um controle efetivo da distribuição dos sítios ativos sobre o suporte, o que diminui o número de sítios ativos do sistema catalítico e, por conseguinte, sua eficiência. Estuda-se, portanto, metodologias que busquem aprimorar catalisadores de metais não-nobres, como o níquel, de modo que a eficiência destes seja comparável à de catalisadores de metais nobres.

O objetivo deste trabalho, então, foi estudar o efeito da utilização de precursores catalíticos quelatos de níquel (II) com 1,10'-fenantrolina, no desempenho de catalisadores de Ni/SiO₂ aplicados na reforma seca do metano. A proposta é que a utilização do complexo possibilite um maior controle na distribuição dos centros metálicos sobre o suporte catalítico, tornando-a mais homogênea e aumentando o número de sítios ativos do catalisador final.

Materiais e Métodos

Síntese e caracterização do precursor catalítico

O precursor tris-(1,10'-fenantrolina)níquel(II), codificado como Ni-Phen, foi sintetizado a partir da reação entre o nitrato de níquel hexahidratado com excesso de 1,10'-fenantrolina, em meio metanólico sob refluxo por 2 horas à 65 °C. O sólido resultante foi isolado por decantação com acetona gelada e seco em dessecador à pressão reduzida. O sólido foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e análise termogravimétrica (TGA), sob atmosfera oxidante de ar sintético em fluxo de 50 mL min⁻¹ e aquecimento de 10°C a 1000 °C, com taxa de 10 °C min⁻¹.

Síntese do catalisador 5%Ni/SiO₂ a partir do precursor

Foi realizada a partir da mistura física entre o precursor sintetizado, Ni-Phen, e o suporte catalítico, neste caso, a sílica gel previamente calcinada. A mistura foi feita em meio metanólico, sob agitação e aquecimento em refluxo por 1 hora. Em seguida, o sistema foi seco em estufa por 16 horas para evaporação do solvente e homogeneizado em peneira 80 mesh. O material obtido foi caracterizado por TGA e, posteriormente, calcinado a 550 °C por 4 horas sob atmosfera oxidante de ar sintético a 50 mL min⁻¹, com aquecimento de 10 a 1000 °C com taxa de 10 °C min⁻¹. O material calcinado (NiP) foi caracterizado por difratometria de raios-X

(DRX). Também procedeu-se à análise por redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H₂), em unidade multipropósito acoplado a analisador de gases com espectrômetro de massas, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de uma mistura de H₂(5%)/He(balanço) até 1000 °C, numa taxa de 10 °C min⁻¹.

Avaliação catalítica

Para avaliação catalítica qualitativa, foi realizada a reação superficial à temperatura programada (TPSR) em unidade multipropósito acoplado a analisador de gases com espectrômetro de massas. Os catalisadores ativados *in situ* após TPR-H₂ foram analisados sob mistura de CH₄(25%)/CO₂(25%)/He(balanço) a 50 mL min⁻¹ com aquecimento de 25 a 1000°C com taxa de 10 °C min⁻¹. Foram monitorados os sinais de corrente dos fragmentos de massa m/z = 16 (CH₄), m/z = 44 (CO₂), m/z = 28 (CO), m/z = 2 (H₂) e m/z = 18 (H₂O).

Caracterização pós-testes catalíticos

A avaliação de depósitos de carbono foi realizada através de oxidação à temperatura programada (TPO) em unidade multipropósito, onde cerca de 120 mg do material resultante após TPSR foi adicionado sobre leito de lã de quartzo em reator de quartzo em U. A avaliação foi realizada sob fluxo de mistura O₂(5%)/He(balanço) a 30 mL min⁻¹, com aquecimento à 10°C min⁻¹ até 1000 °C. Foram monitorados os fragmentos de massa m/z = 32 (O₂), m/z = 28 (CO), m/z = 18 (H₂O) e m/z = 44 (CO₂).

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização do precursor

Para a síntese, foi utilizado o processo descrito por Cai *et al.* (2013). Após a etapa de síntese verificou-se a formação de um sólido rosa. O espectro eletrônico para o precursor sintetizado é apresentado na Figura 1. Foi feita a análise de duas frações do sólido (Ni-Phen1 e Ni-Phen2), sintetizadas em ocasiões distintas, que obtiveram bandas de absorção nos mesmos comprimentos de onda. Além disso, para a identificação de picos de absorção na região do visível foi procedido uma análise com soluções mais concentradas do sólido para evidenciar as bandas nessa região. As bandas de absorção em 529 e 784 estão condizentes com a literatura. Griend *et al.* (2008) descreve para o cátion [Ni(phen)₃]⁺² bandas de absorção em 520 e 784 nm referentes às transições ³A_{2g} → ³T_{1g} (F) e ³A_{2g} → ³T_{2g} (F), respectivamente.

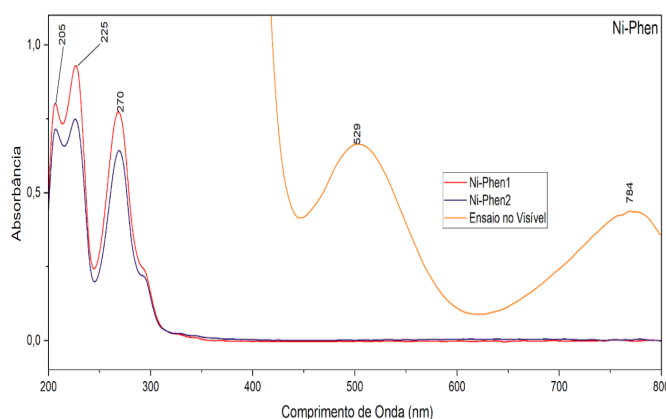


Figura 1. Espectro eletrônico para o precursor sintetizado

A análise termogravimétrica evidenciou três eventos de perda de massa, ocorrendo nas temperaturas de 240, 375 e 497°C (Figura 2). Os eventos em 240 e 375 °C estão relacionados

à perda de água de hidratação do complexo, enquanto os eventos à 497 °C estão associados à remoção completa da parte orgânica das estruturas dos compostos de coordenação, neste caso, o ligante 1,10'-fenantrolina. A partir de 525°C, não há mais alterações significativas na massa da amostra (Tabatabaee *et al.*, 2011).

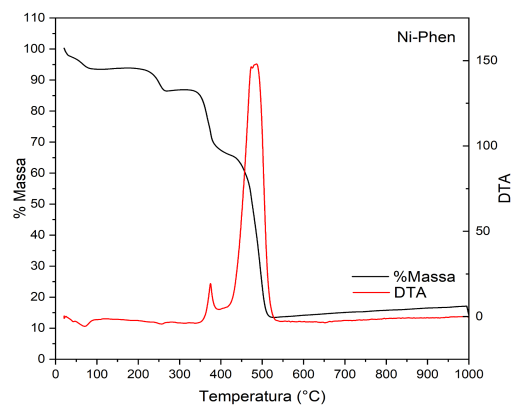


Figura 2. Curva de decomposição térmica obtida para o precursor sintetizado

Síntese do catalisador 5%Ni/SiO₂ a partir do precursor

O precursor Ni-Phen foi imobilizado em sílica aerosil e após o procedimento de imobilização e homogeneização, obteve-se um sólido rosa claro. Na análise termogravimétrica (Figura 3), observou-se eventos de perda de massa similares ao obtido para o precursor, a 350-370 °C e outro evento à 450-500 °C, relacionados, respectivamente, à perda de água de hidratação e à decomposição da parte orgânica do ligante. A partir de 525°C não são mais observados eventos de perda de massa. Essa análise permitiu definir uma temperatura ideal para a calcinação do material (550 °C), pois permitiu identificar que nesta temperatura não ocorrem mais eventos de perda de massa.

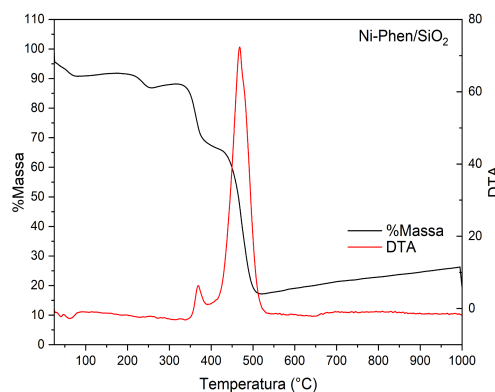


Figura 3. Curva de decomposição térmica obtida para o precursor imobilizado no suporte catalítico

A análise por difratometria de raios-X foi realizada com o material obtido após a etapa de calcinação do Ni-Phen/SiO₂, o qual foi designado por (NiP). Para a identificação das fases, os dados obtidos experimentalmente foram comparados com a base de dados *Theoretical Crystallography Open Database*, permitindo a identificação de picos relacionados à fase de NiO de estrutura cúbica, indicando que a temperatura de calcinação e o método de síntese utilizados foram adequados para obtenção da fase desejada. O pico largo entre 5° e 30° nos difratogramas apresentados é atribuído a sílica amorfa, utilizada como suporte. Os picos associados à presença da fase de NiO foram identificados no difratograma (Figura 4).

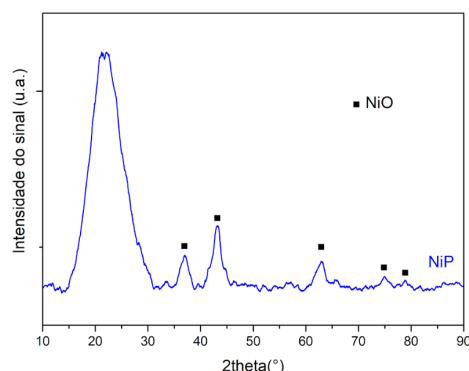


Figura 4. Difratoograma para o material após a calcinação

Para o estudo da redutibilidade das espécies de níquel presentes no material NiP, realizou-se TPR-H₂. Os perfis de redução estão apresentados na Figura 5. Observa-se o início da redução em 250 °C até 650 °C. A deconvolução do perfil de TPR-H₂ permitiu a identificação de dois picos de redução, sendo um a 301 °C e outro a 466 °C. Le, Kang e Park (2019) avaliaram a presença de dois picos nos perfis de TPR-H₂ em catalisadores de NiO/SiO₂ e atribuíram o pico em menores temperaturas (200 a 420 °C) a redução do NiO a Ni⁰ para espécies de NiO que interagem fracamente com o suporte de sílica. Já os picos em temperaturas mais elevadas (440 °C a 650 °C), foram atribuídos a espécies de NiO que interagem fortemente com o suporte. Sendo assim, é razoável propor que o pico com máximo em 301°C no perfil de TPR-H₂ da Figura 6 está associado a redução NiO a Ni⁰ para espécies de NiO que interagem fracamente com o suporte e o pico com máximo em 466°C a redução do NiO que interage fortemente com o suporte.

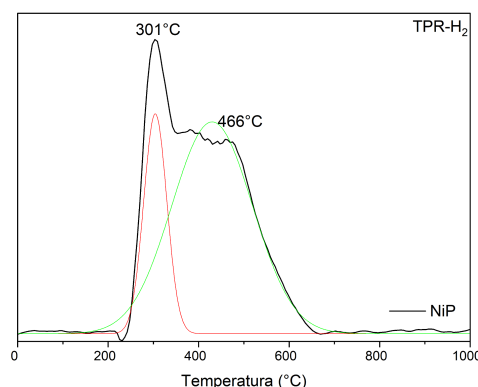


Figura 6. Perfis de TPR-H₂ para o precursor NiP com destaque para a deconvolução dos picos

Avaliação catalítica

As análises por TPSR foram realizadas com o objetivo de identificar se o sistema NiP é cataliticamente ativo na reação da reforma seca do metano (RSM), bem como identificar a ocorrência de reações paralelas à RSM, como por exemplo a reação reversa de deslocamento gás-água. Os perfis de TPSR estão apresentados na Figura 7. A diminuição dos sinais relativos ao CO₂ e ao CH₄, bem como o aumento dos sinais relativos ao H₂ e do CO são indícios da ocorrência da reação de reforma seca do metano, indicando que o material sintetizado possui atividade catalítica para a reforma seca. O aumento do sinal relativo à água evidencia a ocorrência de reações paralelas. A reação reversa de deslocamento gás-água tem como produto a água, e sua ocorrência pode ser associada ao aumento do sinal dessa substância. A produção de gás de síntese e a razão H₂/CO, a partir da reforma seca do metano,

é influenciada pela extensão da reação reversa de deslocamento gás-água. Isso porque nessa reação há consumo de parte do H_2 produzido na reforma seca. Além disso, a decomposição do metano também é favorecida em altas temperaturas.

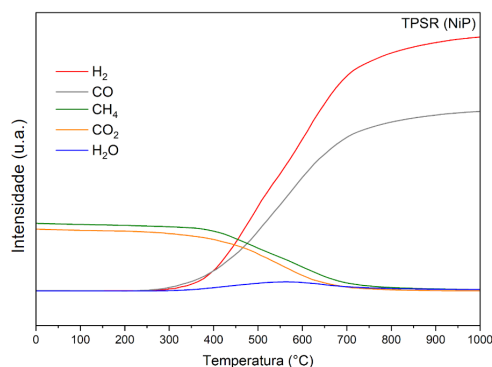


Figura 7. Perfil de TPSR do precursor NiP

Estudos termodinâmicos apontam que a RSM é favorecida em temperaturas superiores a 640 °C. No entanto, as reações de decomposição do metano e RWGS são favorecidas entre 633-700 °C. Para que sejam alcançados altos níveis de conversão e razão H_2/CO mais próxima da termodinâmica, pode-se realizar a reação em temperaturas maiores que 700°C. Em condições reais, a reforma seca é fortemente influenciada pela reação reversa de deslocamento gás-água, levando a baixos rendimentos de H_2 em relação aos de CO.

No entanto, apesar de desfavorecer as reações de deslocamento reverso gás-água e a decomposição do metano, as altas temperaturas (superiores a 700°C) também favorecem a sinterização do níquel e a consequente desativação do catalisador pela diminuição do número de sítios ativos, além de favorecer a deposição de coque pelo favorecimento da reação de Boudouard, que favorece a desativação do catalisador. Uma vez que o catalisador desenvolvido neste trabalho mostrou-se ativo na RSM, estudos complementares estão sendo realizados de modo a otimizar as condições de teste catalítico de modo a se obter, na presença do catalisador, conversões relativamente altas dos reagentes e elevada seletividade aos produtos de interesse.

Caracterização pós-testes catalíticos

Os materiais resultantes após teste catalítico por TPSR foram analisados por TPO para avaliar a deposição de espécies carbonáceas nos catalisadores, através do monitoramento da intensidade do sinal de CO_2 . A produção de CO_2 está relacionada à oxidação do carbono residual na superfície do catalisador após a reação de reforma seca. Os perfis obtidos estão apresentados na Figura 8. Observa-se uma produção relativamente baixa de CO_2 à 314 °C. Picos de produção de CO_2 mais intensos foram observados em 624 °C para o NiP.

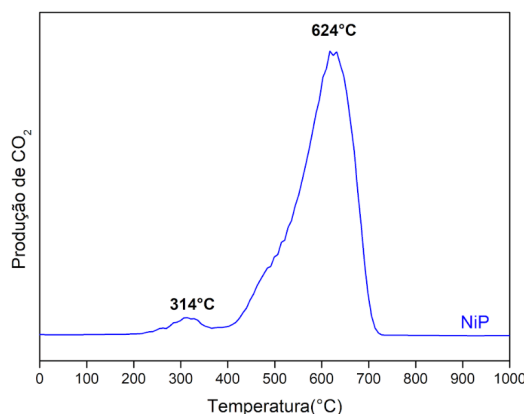


Figura 8. Perfil de TPO para o precursor NiP após teste catalítico

Conclusões

Com base nos resultados de espectroscopia UV-Vis e de análise termogravimétrica, verifica-se que a síntese do complexo foi eficiente. As análises por DRX permitiram identificar uma fase de óxido de níquel (II) no sistema NiP. Os difratogramas obtidos permitem identificar a formação do óxido de níquel (II) de estrutura cristalina cúbica, em suporte de sílica, condizente com as deduções a partir das análises termogravimétricas, indicando que a temperatura de calcinação e o método de síntese utilizados foram adequados para obtenção da fase desejada. As avaliações catalíticas via TPSR permitem inferir que o catalisador obtido *in situ* a partir do precursor NiP possui atividade catalítica para a reforma seca do metano. A caracterização pós-teste via TPO permitiu avaliar qualitativamente a deposição de carbono na superfície do catalisador. Estudos complementares estão sendo realizados de modo a avaliar comparativamente o desempenho, na RSM, do catalisador 5%Ni/SiO₂ obtido neste trabalho com um análogo obtido pelo método tradicionalmente usado.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências

- CAI, Z.B.; LIU, L.F.; ZHOU, M. Synthesis of nickel(II) complexes containing modified phenanthroline ligands for potential nonlinear optical applications. *Optical Materials* 35, p. 1481–1486, 2013.
- GOMES, R.S. Estudo de catalisadores à base de níquel na reação de reforma seca do metano e a influência do bário nas propriedades catalíticas. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2017.
- GRIEND, D.A.V.; BEDIKO, D.K.; DEVRIES, M.J.; DEJONG, N.A.; HEERINGA, L.P. Detailed Spectroscopic, Thermodynamic, and Kinetic Characterization of Nickel(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline Attained via Equilibrium-Restricted Factor Analysis. *Inorganic Chemistry* 47, p. 656-662, 2008.
- ROSS, J.R.H.; VAN KEULEN, A.N.J.; HEGARTY, M.E.S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catalysis today*, vol. 30. p. 193-199. 1996
- SPIVEY, J.; PAKHARE, D. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metals catalysts”, *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 7913, 2014.
- TABATAEE, M.; ZAJI, N.; PARVEZ, M. Tris(1,10-phenanthroline-k² N,N')-nickel(II) dinitrate tetrahydrate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, vol. 67, p. 1794-1795, 2011.
- USMAN, M.; WAN DAUD, W.M.A.; ABBAS, H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 45. p. 710-744, 2015.