

REVISTA BRASILEIRA DE **ENERGIAS RENOVÁVEIS**



SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM SI-MCM-41 A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE SÍLICA E SUA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE¹

MAIARA AGUIAR^{2,3}, RODOLFO ANDRADE SCHAFFNER³, ALAN MARCHESI
FORTES³, HELTON JOSÉ ALVES^{2,3}

¹Apresentado no I SIMPHI – Simpósio Paranaense de Hidrogênio- 2017

²Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais - Universidade Federal do Paraná (Setor Palotina) Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, Palotina – Paraná – Brasil

³Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (Setor Palotina) Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, Palotina – Paraná – Brasil

Resumo

A produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) por meio da reforma a seco do metano (RS) chama a atenção por utilizar dois gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2). Os catalisadores heterogêneos são fundamentais para o desempenho da reação, com suportes que devem apresentar estabilidade mecânica e alta área específica. A peneira molecular Si-MCM-41 tem despertado interesse quanto a essas características e dentre os reagentes para sua síntese está a fonte de sílica, geralmente sintética, que pode ser substituída por uma fonte alternativa, como o resíduo agroindustrial cinza de casca de arroz (CCA), dando-lhe um aproveitamento sustentável e reduzindo custos do processo. Neste trabalho Si-MCM-41 sintetizada a partir de diferentes fontes de sílica foi avaliada como suporte de catalisadores de níquel em reação RS para produção de gás de síntese. Os suportes foram sintetizados utilizando como fonte de sílica

tetraetil ortossilicato (TEOS) e CCA e impregnados com 50% de níquel. Para a RS, usou-se reator tubular de fluxo contínuo, mistura 1:1 de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, VHSV $30\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 700°C , 4h. A caracterização dos materiais foi feita por fluorescência de raios X (CCA), microscopia eletrônica de varredura (suportes), difratometria de raios X (DRX) e fisissorção de N_2 (suportes, catalisadores) e os produtos gasosos foram analisados por CG. Os suportes apresentaram propriedades características de Si-MCM-41 e o catalisador 50Ni/Si-MCM-41_TEOS apresentou melhor desempenho, com resultados de fração molar de 26% CO e 43,5% H_2 .

Palavras Chave: Si-MCM-41, fontes de sílica, reforma a seco.

Abstract

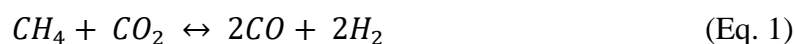
Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) production through dry reforming of methane (DRM) draws attention by using two greenhouse effect gases (CH_4 and CO_2). Heterogenous catalysts are fundamental for the performance of the reaction, with supports that must present mechanic stability and high specific surface area. The Si-MCM-41 molecular sieve has aroused interest in these characteristics and among the reagents for its synthesis is the silica source, generally synthetic, which can be replaced by an alternative source, such as agroindustrial waste rice husk ash (RHA), giving it a sustainable use and reducing process costs. In this work, Si-MCM-41 synthesized from different sources of silica was evaluated as support of nickel catalysts in DRM reaction for the production of synthesis gas. The supports were synthesized using silica Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and RHA and impregnated with nickel (50% w/w). For the DRM reactions, a continuous flow tubular reactor was used, with $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ molar ratio = 1:1, WHSV $30\text{L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 700°C , for 4 hours. The materials characterization was done by X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (supports), X-ray diffraction (XRD) and N_2 physisorption (supports and catalysts) and the gaseous products were analyzed by GC. The supports showed characteristic properties of Si-MCM-41 and the catalyst 50Ni/Si-MCM-41_TEOS showed better performance with molar fraction results of 26% for CO and 43.5% for H_2 .

Key words: Si-MCM-41, silica source, dry reforming

Introdução

O biogás se apresenta como um exemplo de energia renovável. É resultante da biodegradação anaeróbia de matéria orgânica e composto em sua maioria pelos gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), sendo que a presença destes torna o biogás atrativo do ponto de vista ambiental uma vez que o CH_4 e o CO_2 são gases de efeito estufa e sua aplicação em processos para geração de energia contribui para a diminuição potencial de poluição causada ao ambiente (COELHO *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2010). A versatilidade do biogás, devido ao seu potencial energético, merece atenção quanto ao desenvolvimento de novas alternativas de uso e os processos de reforma de biogás são considerados promissores nesse sentido (ALVES *et al.*, 2013).

Os processos de reforma para produção de gás de síntese (mistura gasosa formada principalmente por H_2 e CO) ocorrem a altas temperaturas, entre 600 e 900 °C, levando à necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais resistentes frente aos agentes que provocam sua desativação e envenenamento, como por exemplo, o coque (FECHETE *et al.*, 2012. Exemplo destes processos é a reforma a seco (RS) do CH_4 , com reação global indicada na Equação 1).



A alumina é um material muito usado como suporte para catalisadores; no entanto apresenta acidez e, para ser usada em reações de RS do CH_4 , deve ser feita a adição de promotores, os quais não possuem atividade catalítica e minimiza o depósito de carbono por interferir na acidez/basicidade do catalisador ao oxidar o carbono adsorvido (BACH, 2016).

O material mesoporoso Si-MCM-41 da família M41S, apresenta propriedades interessantes que o habilitam como suporte de catalisadores em diversas reações devido à sua elevada área específica (entre 700 e 1.500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), grande volume de poros ($<0,6 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$) e boa distribuição do tamanho de poros, além de acidez praticamente nula. Catalisadores suportados em Si-MCM-41 tendem a ser mais resistentes à formação de coque em virtude desta característica, por exemplo, nas reações de reforma do metano (CHUMEE *et al.*, 2009; SILVA, 2009).

As condições de preparo da Si-MCM-41 influenciam na sua obtenção e entre os reagentes usados na síntese da Si-MCM-41 está a fonte de sílica, geralmente sintética, como o tetraetilortosilicato (TEOS), mas que pode ser substituída por uma fonte alternativa. Um exemplo são os resíduos agroindustriais ricos em SiO_2 , como por exemplo, as cinzas de casca

de arroz (CCA). A CCA é rica em sílica de alta reatividade (70 a 95%) e seu uso com esta finalidade contribui para diminuição das agressões causadas ao ambiente.

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar Si-MCM-41 a partir de fontes diferentes de sílica e avaliar sua aplicação como suporte de catalisadores de níquel em reação RS de metano para produção de gás de síntese.

Materiais e Métodos

Síntese e caracterização

Os suportes foram preparados variando a fonte de sílica. A Si-MCM-41_TEOS foi sintetizada pelo método Grün *et al.* (1999) com a seguinte composição molar: 1 TEOS: 0,3 CTABr: 92 H₂O: 53 CH₃CH₂OH: 41 NH₄OH. A MCM-41_CA foi sintetizada pelo método Cheng *et al.* (1997) com composição molar 1 SiO₂: 0,27 CTABr: 0,19 TMAOH.5H₂O: 40 H₂O. Após a síntese, os suportes foram calcinados em forno tipo mufla a 520 °C e impregnados com 50% de níquel. O suporte impregnado foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e calcinado a 800 °C por 4 h.

Com a finalidade de conhecer a composição química da cinza de casca de arroz (CCA), esta foi caracterizada por fluorescência de raios X (FRX). Os suportes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e fisissorção de N₂. Os catalisadores foram caracterizados por DRX e fisissorção de N₂.

Ensaio reacionais

Para a realização dos ensaios reacionais foi utilizada uma mistura de CH₄ e CO₂ com razão molar 1:1 (da IBG Gases Especiais, pureza de 99,50 %). Foram seguidos os parâmetros de VHSV igual a 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e temperatura de reação de 700 °C. O tempo de reação foi de 4 h. Os ensaios foram realizados em um reator tubular de fluxo contínuo (SCHWENGBER *et al.*, 2016). Os produtos gasosos foram analisados em cromatógrafo a gás Micro CG modelo C2V-200, Thermo Scientific, com um nano detector TCD e colunas do tipo Plot - MS5A e do tipo Bond-U. O gás de arraste utilizado foi Argônio.

Resultados e Discussão

Caracterização

Os resultados de análise de fluorescência de raios X (FRX) (Figura 1) mostram que o SiO_2 é componente mineral predominante na CCA, com 76,5%. Também evidenciam a presença de óxidos, principalmente Na_2O e SO_3 , com 10,2% e 10,4%, respectivamente, os quais não influenciaram na obtenção da Si-MCM-41, uma vez que foram removidos nas etapas de lavagem.

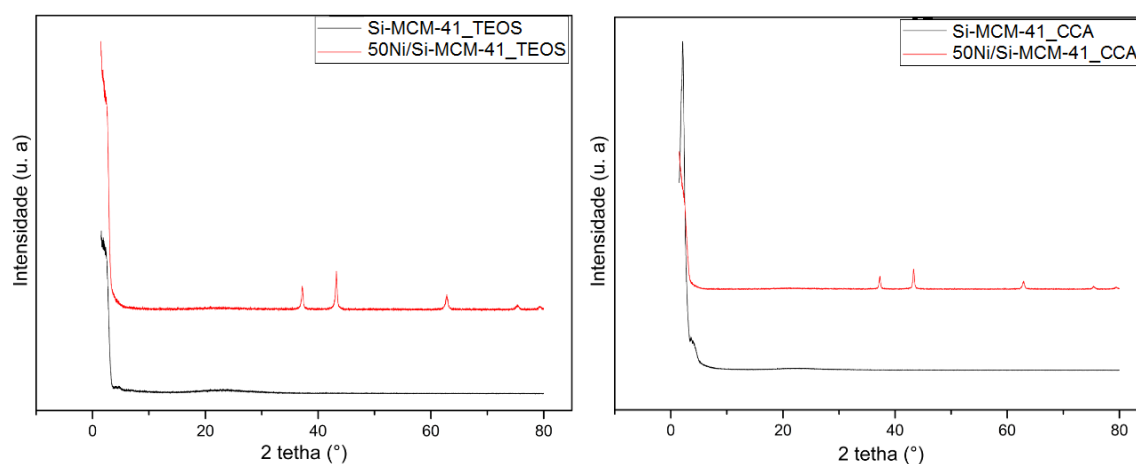


Figura 1: Difratomogramas de raios X:suportes e catalisadores.

Os suportes apresentaram os picos a baixo ângulo característicos de Si-MCM-41, sendo o primeiro mais intenso em 2° , correspondente ao plano 100, que indica que o material apresenta estrutura hexagonal de mesoporos. Os picos menores em torno de 4° se referem aos planos 110 e 200, que indicam o grau de organização do sistema hexagonal de poros (GRÜN *et al.*, 1999; MONTENEGRO *et al.*, 2013).

Após a impregnação com níquel apenas o primeiro pico (2°) foi mantido, indicando que foi reduzida a ordenação dos poros. Isso ocorreu possivelmente devido à calcinação dos catalisadores impregnados (e/ou à impregnação de Ni).

Foram observados ainda reflexões para os catalisadores em 37° , 43° e 63° , planos (111), (200) e (220), que indicam a presença de NiO, mostrando que parte deste óxido não foi completamente inserida ou dispersa na rede da Si-MCM-41, permanecendo na superfície externa (MONTENEGRO, 2013; GARCIA-VARGAS *et al.*, 2014).

Na Figura 2 podem ser observadas as isotermas de fisissorção de N₂.

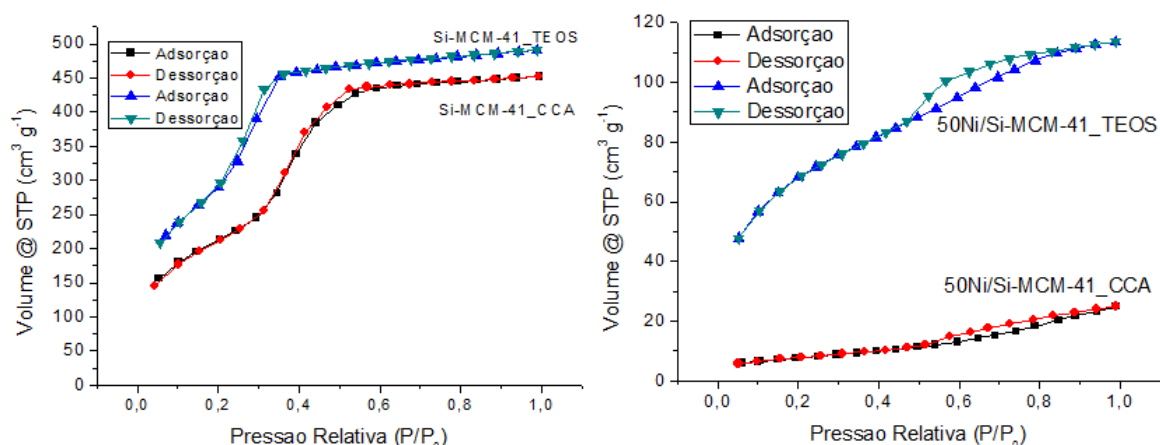


Figura 2: Isotermas de fisissorção de N₂: suportes e catalisadores.

Os suportes Si-MCM-41 apresentaram isotermas do tipo IV(b), conforme classificação da IUPAC, característico de material mesoporoso de menor largura, com um aumento linear no volume de adsorção de N₂ a pressões baixas, seguido de um ponto de inflexão com aumento acentuado à pressão relativa P/P_0 de 0,2 e 0,3 para Si-MCM-41_TEOS e Si-MCM-41_CCA, respectivamente (THOMMES *et al.*, 2015).

Os catalisadores 50Ni/Si-MCM-41_TEOS e 50Ni/Si-MCM-41_CCA apresentaram isotermas do tipo IV(a) com histerese do tipo H2(a). As histereses do tipo H2 podem ocorrer em estruturas de poros mais complexas. A dessorção abrupta pode ser atribuída ao bloqueio dos poros ou à vaporização induzida por cavitação (THOMMES *et al.*, 2015).

Os suportes apresentaram área específica elevada mesmo após a calcinação, que diminuiu com a impregnação de níquel, e como a área do suporte TEOS é maior em relação ao CCA, a área do catalisador TEOS também é bem maior em relação ao catalisador CCA (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades texturais: suportes e catalisadores.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vol. poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) (BJH)	Diâmetro de poros (Å) (BJH)
Si-MCM-41_CCA	772,5	0,45	31,54
50Ni/Si-MCM-41_CCA	33,2	0,05	40,36
Si-MCM-41_TEOS	1 239,5	0,09	31,52
50Ni/Si-MCM-41_TEOS	239,4	0,09	40,30

Na Figura 3 estão apresentadas as micrografias dos suportes calcinados. Podem ser observados aglomerados de partículas esféricas lisas, típicas de Si-MCM-41 e com diâmetros que variam de 200 a 1300 nm para a Si-MCM-41_TEOS e de 200 a 1000 nm para a Si-MCM-41_CCA. Considerando que ambos foram sintetizados a partir de fontes de sílica diferentes, apresentam características semelhantes à Si-MCM-41, assim como as obtidas por Grün *et al.* (1999).

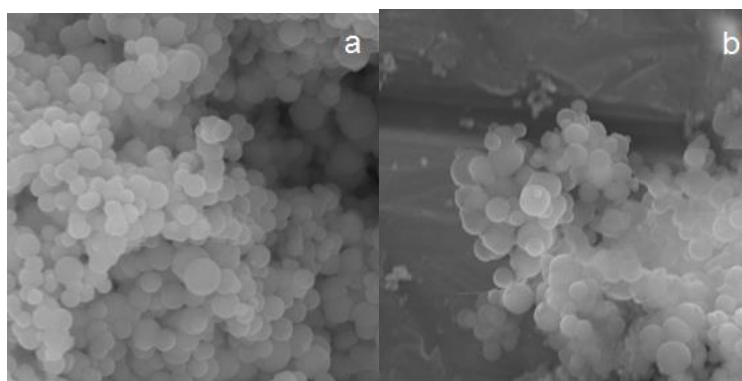


Figura 3: Imagens obtidas por MEV: a) Si-MCM-41_TEOS; b) Si-MCM-41_CCA.

Ensaio Reacionais

Na Figura 4 pode ser observado que os melhores resultados para fração molar foram obtidos com o catalisador suportado em Si-MCM-41_TEOS, que apresentou menor valor para CH_4 e CO_2 , em relação ao 50Ni/Si-MCM-41_CCA, cerca de 17,5% e 14%, respectivamente, e valores em torno de 26% para CO e 43,5% para H_2 .

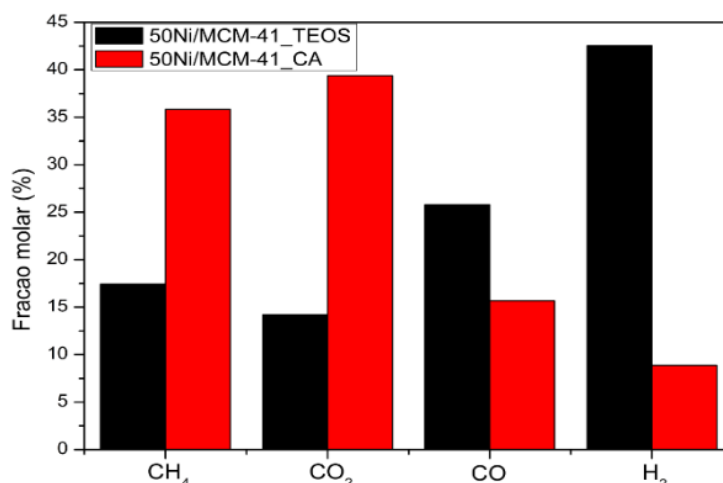


Figura 4: Fração molar dos produtos gasosos.

Os resultados levam à razão H_2/CO de 1,65 para o catalisador 50Ni/Si-MCM-41_TEOS, o que pode ser explicada pelo consumo de CO em função da ocorrência de reações paralelas: deslocamento gás-água (water-gas shift) ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$), onde o CO reage com H_2O para formar CO_2 e H_2 ; reação de Boudouard ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$), na qual duas moléculas de CO reagem formando CO_2 e C que é então depositado na superfície do catalisador, formando coque; redução do CO ($CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$), em que este reage com H_2 formando H_2O e C, que novamente é depositado na superfície do catalisador. Para o catalisador 50Ni/Si-MCM-41_CCA, a razão H_2/CO foi <1 , indicando que possivelmente ocorreu de maneira paralela a reação deslocamento gás-água inversa, onde o H_2 formado reage com o CO_2 para formar CO e H_2O , causando maior formação de CO em relação ao H_2 . Outra possível reação pode ter sido a metanação ($CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$) onde ocorre a reação do H_2 formado com o CO_2 , produzindo CH_4 e H_2O (ALVES *et al.*, 2013).

Razões H_2/CO maiores que 1 permitem a obtenção de H_2 de alta pureza a partir de gás de síntese, pois a quantidade de CO a ser removida é menor, favorecendo a redução de custos deste processo (ALVES *et al.*, 2013).

A baixa atividade catalítica do catalisador CCA pode ser devido à menor área específica em relação ao catalisador TEOS (Tabela 1) e devido a perda da ordenação dos poros após a impregnação de níquel (Figura 1), que pode ter contribuído para menor dispersão do metal na superfície do suporte formando uma região ativa mais heterogênea para esse material. Além disso, as espécies NiO podem apresentar interações diferentes com os suportes, sendo que em

Si-MCM-41_TEOS, tendem à menor interação, tornando a fase ativa deste material mais disponível para a reação RS (MONTENEGRO, 2013).

Conclusão

A CCA apresentou percentual satisfatório de SiO_2 sendo um material adequado para ser usado na síntese de Si-MCM-41. Mesmo sendo sintetizados a partir de diferentes fontes de sílica os suportes apresentaram propriedades semelhantes e características de MCM-41 conforme reportado na literatura: sistema hexagonal de mesoporos, alta área específica, isotermas do tipo IV, picos intensos a baixo ângulo e morfologia esférica de partículas típica de Si-MCM-41. Embora a CCA apresente S e Na proveniente do seu tratamento prévio, a rede de sílica foi construída e foi possível obter a MCM-41, o que se deve porque às etapas de lavagem que promoveram a eliminação de S e Na. Os catalisadores obtidos após impregnação de níquel nos suportes apresentaram algumas mudanças em relação às peneiras moleculares como, por exemplo, a menor organização do sistema hexagonal de poros e diminuição da área específica, o que pode ser explicado pelo processo de impregnação e calcinação do material. Embora o catalisador 50Ni/Si-MCM-41_TEOS tenha apresentado melhor desempenho na RS, o catalisador 50Ni/Si-MCM-41_CCA deve ser melhor estudado para garantir resultados mais satisfatórios. Dessa forma, conclui-se que a CCA pode ser utilizada como fonte alternativa de sílica na síntese de catalisadores de níquel suportados em Si-MCM-41 para serem aplicados na RS do metano e produzir gás de síntese.

Referências

ALVES H. J., JUNIOR C. B., NICKLEVICH R. R., ARAÚJO C. H. C., FRIGO E. P., FRIGO M. S. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 5215–5225, 2013.

BACH, V. R. **Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2016.

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve Si-MCM-41. *Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions*, v. 93, p. 193-197, 1997.

CHUMEE, J.; GRISDANURAK, N.; NERAMITTAGAPONG, S.; WITTAYAKUN, J. Characterization of AlMCM-41 synthesized with rice husk silica and utilization as supports

for platinum-iron catalysts. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 02, p. 367-373, 2009.

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; SILVA, O. S.; PECORA, V.; ABREU, F. C. Geração de energia elétrica a partir do biogás proveniente do tratamento de esgoto. **Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, p. 2–27, 2012.

GARCÍA-VARGAS, J. M.; VALVERDE, J. L.; DORADO, F.; SÁNCHEZ, P. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 108–116, 2014.

GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

SCHWENGBER C. A., SILVA F. A., SCHAFFNER, R. A., FERNANDES-MACHADO N. R. C., FERRACIN R. J., BACH V. R., ALVES H. J. Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3688-3695, 2016.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 50 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 14, n. 4, p. 438–443, 2010.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.