# Estudo do Desempenho de Catalisadores de Ni Suportado em Zeólitas HZSM-5 Hierárquicas na Reforma Seca do Metano: Efeito das Condições de Dessilicação

**Lícia R. F. Coelho[1,2,3], Andressa A. A. da Silva[3], Lisiane V. Mattos[3], Fábio B. Noronha[1,2]**
[1]*Instituto Militar de Engenharia 22290-270 (Brasil)*
[2]*Instituto Nacional de Tecnologia 20081-312 (Brail)*
[3]*Universidade Federal Fluminense, Niterói 24210-240 (Brasil)*
**fabio.bellot@int.gov.br*

## Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores à base de Ni suportados em HZSM-5 dessilicada (Si/Al=40) foram preparados a fim de investigar o impacto da dessilicação em diferentes condições, utilizando $Na_2CO_3$ (0,3, 0,6 e 0,9 mol/L) na reforma seca do metano (DRM). A maior mesoporosidade foi obtida com a concentração de 0,6 mol/L, enquanto 0,9 mol/L causou perda de cristalinidade. A dessilicação influenciou o tamanho das partículas de Ni, sendo que catalisadores não dessilicados apresentaram maiores partículas após a reação. Em contraste, nos catalisadores dessilicados, o tamanho dos poros demonstrou impactar o tamanho do Ni. A presença de macroporos no catalisador Si/Al=40 (0,6 mol/L) pode ter limitado o controle do tamanho das partículas. A dessilicação promoveu um aumento na atividade catalítica, com os catalisadores dessilicados superando os não dessilicados. O catalisador Ni/HZSM5 (Si/Al=40) tratado com 0,3 mol/L de $Na_2CO_3$ exibiu a maior conversão inicial de metano ($XCH_4$=90%) e dióxido de carbono ($XCO_2$=95%), além de apresentar maior estabilidade, provavelmente devido ao controle da mesoporosidade.
*Palavras-chave: DRM, Biogás, Ni/HZSM-5, dessilicação, zeólitas hierárquicas.*

ABSTRACT - Ni-based catalysts supported on desilicated HZSM-5 (Si/Al=40) were prepared to investigate the impact of desilication under different conditions, using $Na_2CO_3$(0.3, 0.6, and 0.9 mol/L) on the dry reforming of methane (DRM). The highest mesoporosity was observed with the 0.6 mol/L concentration, while 0.9 mol/L caused a loss of crystallinity. Desilication influenced the size of the Ni particles, with non-desilicated catalysts showing larger particles after the reaction. In contrast, in the desilicated catalysts, the pore size demonstrated an impact on the Ni size. The presence of macropores in the Si/Al=40 (0.6 mol/L) catalyst may have limited the control of particle size. Desilication promoted an increase in catalytic activity, with the desilicated catalysts outperforming the non-desilicated ones. The Ni/HZSM5 (Si/Al=40) catalyst treated with 0.3 mol/L $Na_2CO_3$ exhibited the highest initial conversion of methane ($XCH_4$=90%) and carbon dioxide ($XCO_2$=95%), as well as higher stability, likely due to the control of mesoporosity.
*Keywords: DRM, Biogas, Ni/HZSM-5, desilication, hierarchical zeolites.*

## Introdução

O biogás, gerado a partir da digestão anaeróbica de biomassa, apresenta altos níveis de $CO_2$, resultando em emissões para a atmosfera que contribuem para o aumento do efeito estufa. A produção de hidrogênio a partir do biogás para geração de energia através de células a combustível é uma tecnologia promissora. Nessa abordagem, o biogás é convertido em $H_2$ e CO pela reforma a seco do metano (dry reforming of methane - DRM), seguido por etapas de purificação do H2 [1]. Catalisadores à base de Ni têm sido estudados para a DRM devido ao seu baixo custo e alta atividade, mas o Ni é propenso à formação de carbono, que é favorecida em grandes partículas de Ni. Portanto, uma estratégia para minimizar a formação de carbono baseia-se em controlar o tamanho da partícula metálica e evitar a sinterização do metal pela seleção apropriada do método de preparação do catalisador [2]. O uso de zeólitas HZSM-5 dessilicadas pode ser uma alternativa interessante devido a uma melhor interação metal/suporte e à possibilidade de manter as partículas metálicas confinadas, evitando sua sinterização e a deposição de coque [3]. A dessilicação é um método eficiente para a geração de mesoporosidade em zeólitas do tipo MFI pela remoção preferencial de Si do interior dos cristais através do uso de uma solução alcalina. Portanto, o principal objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de catalisadores de Ni suportados em HZSM-5 dessilicada para a DRM Em particular, o efeito da concentração da solução alcalina na dessilicação da zeólita e sua porosidade foi avaliado.

## Experimental

Uma zeólita comercial ZSM-5 com a razão molar inicial Si/A= 40 (Zeolyst) foi utilizada como suporte. A zeólita foi calcinada incialmente sob $N_2$ a 525 °C por 12 h. Os

catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido do suporte com uma solução aquosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para obter 1 % em peso do metal. Parte do catalisador fresco foi tratado com uma solução aquosa de $Na_2CO_3$ em diferentes concentrações (0,3, 0,6 e 0,9 mol/L) a 80 °C por 12 h e, posteriormente, foi realizada lavagem e filtração com água destilada até pH=7 [4]. Todas as amostras foram secas em estufa a 110 °C e, em seguida, foram reduzidas sob $H_2$ puro a 800 °C por 30 min. Os catalisadores foram nomeados da seguinte forma: Ni/ZX_YD, sendo Z representando a ZSM-5, X a razão molar Si/Al teórica da zeólita de partida, Y as concentrações de carbonato de sódio utilizadas durante o tratamento de dessilicação, representado pela letra D. Os catalisadores foram caracterizados por FRX, adsorção de $N_2$, DRX, MET e TG. A DRM foi realizada utilizando 200 mg de catalisador em reator de leito fixo a 800 °C, usando uma razão molar de $CH_4$:$CO_2$ de 1,0 e vazão total de 100 mL/min.

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados de composição química das amostras sintetizadas a partir do suporte ZSM-5 (Si/Al=40) obtidos por FRX.

**Tabela 1.** Composição química e propriedades texturais das amostras.

| Amostra | Si/Al | Ni (%) | $A_{BET}$ ($m^2/g$) | $V_{micro}$ ($cm^3/g$) | $V_{meso}$ ($cm^3/g$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Z40 | 39 | __ | 388 | 0,107 | 0,137 |
| Ni/Z40 | 38 | 1,2 | 400 | 0,118 | 0,117 |
| Ni/Z40_0.3D | 35 | 1,3 | 250 | 0,072 | 0,188 |
| Ni/Z40_0.6D | 31 | 1,3 | 316 | 0,088 | 0,302 |
| Ni/Z40_0.9D | 29 | 1,4 | 108 | 0,029 | 0,164 |

Nota-se uma queda nos valores da razão Si/Al obtidos para as amostras dessilicadas. Comparando com os valores observados para o suporte Z40, as quedas mais significativas (entre 21% e 26%) ocorreram nas amostras Ni/Z40_0.6D e Ni/Z40_0.9D tratadas nas maiores concentrações. A diminuição da razão Si/Al pode ser explicada na literatura pelo fato de que, em ambientes com pH elevado, as zeólitas experimentam um aumento na hidrólise das ligações Si-O-Si, em comparação com as ligações Si-O-Al [5].

A análise do teor de Ni demonstrou que os valores obtidos se aproximavam do valor teórico.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras estão apresentadas na Figura 1.

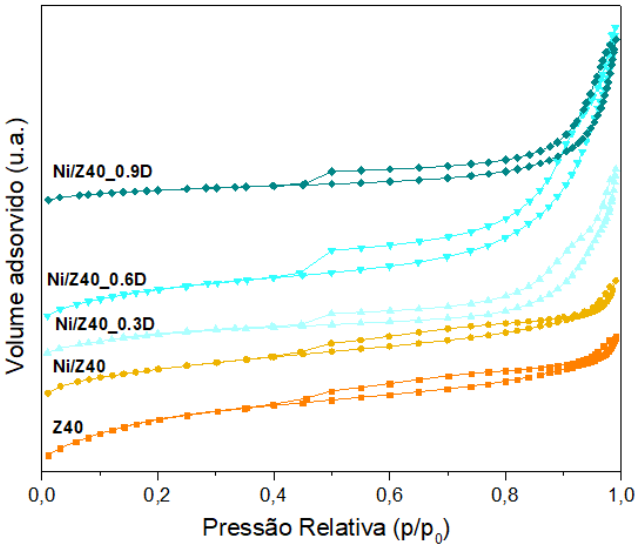


**Figura 1.** Isotermas de adsorção/dessorção do $N_2$ a -196°C das amostras.

O material Z40 exibe uma isoterma de adsorção que combina características dos tipos I e IV. Isso sugere uma estrutura predominantemente microporosa, com a presença de mesoporos. A histerese do tipo H4, típico de materiais zeolíticos agregados ou hierárquicos que se fecha em uma pressão relativa (P/P0) próxima a 0,45, sugere a presença de mesoporos na estrutura do material, os quais podem ter se formado durante a síntese do suporte.

Após o tratamento alcalino, as isotermas das amostras dessilicadas, embora mantivessem o perfil da isoterma da amostra Z40, exibiram um alargamento do loop de histerese, principalmente para a amostra Ni/Z40_0.6D, apresentando um contínuo aumento do volume adsorvido com $P/P_0$ ($P/P_0$ = 0,45-0,99), o que indica que o tratamento alcalino aumentou o volume do mesoporos.

A Tabela 1 também apresenta os resultados das propriedades texturais obtidos a partir das isotermas de adsorção de $N_2$ para o suporte e para os catalisadores.

A alteração nas propriedades texturais durante a formação de estruturas hierárquicas, como na $A_{BET}$, tem sido observada na literatura devido ao tratamento alcalino para a formação de mesoporos. Este efeito fica mais evidente em condições mais severas, como ocorreu para a amostra Ni/Z40_0.9D, na qual a $A_{BET}$ diminuiu bruscamente de 388 $m^2/g$ para 108 $m^2/g$. De forma geral, a análise dos dados de $V_{micro}$ nas amostras dessilicadas demonstram que parte da estrutura microporosa é destruída com a geração de mesoporos. Assim como já observado no perfil das isotermas, o suporte original já possuía mesoporos, ($V_{meso}$ = 0,137 $m^2/g$). Com relação aos valores de $V_{meso}$, a amostra Ni/Z40_0.3D apresentou um aumento na mesoporosidade em torno de 37% em relação ao suporte, resultando em um $V_{meso}$ = 0,188 $m^2/g$. A amostra Ni/Z40_0.6D apresentou um crescimento notável na mesoporosidade, com valor de $V_{meso}$

= 0,302 $cm^3/g$, representando um aumento maior que o dobro em relação a Z40. Apesar do aumento da concentração alcalina abrir possibilidades de aumento da mesoporosidade, busca-se um equilíbrio para evitar o colapso da estrutura. Analisando a amostra Ni/Z40_0.9D, pode-se observar que esta condição induziu uma maior remoção de átomos de silício da estrutura, resultando na criação de grandes vazios nos cristais mas com o comprometetimento da estrutura, seja pela destruição de poros menores, seja pelo bloqueio desses poros por material extra-rede. [6]

A Figura 2 apresenta as distribuições de tamanho de poros das amostras obtidas pelo método BJH no ramo da dessorção.

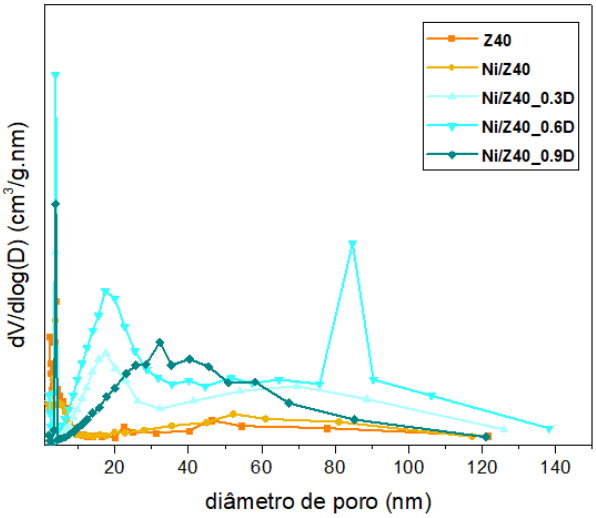


**Figura 2**. Distribuição do tamanho de poros do suporte e dos catalisadores.

Pode-se destacar que tanto o suporte quanto o catalisador não dessilicado (Ni/Z40) apresentaram curvas de baixa intensidade acima de 20 nm. Todas as amostras dessilicadas apresentaram uma distribuição multimodal do tamanho de poros. Primeiramente, nota-se também, no catalisador Ni/Z40_0.3D, um pico em torno de 20 nm, juntamente com uma curva que se estende até 120 nm. O catalisador Ni/Z40_0.6D apresentou dois picos, um em 20 nm e outro em 90 nm, correspondentes às regiões de mesoporos e macroporos, respetivamente. Já o catalisador Ni/Z40_0.9D apresentou uma curva larga de poros limitada a 80 nm, com uma maior concentração em torno de 35 nm.

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas da zeólita de partida e dos catalisadores.

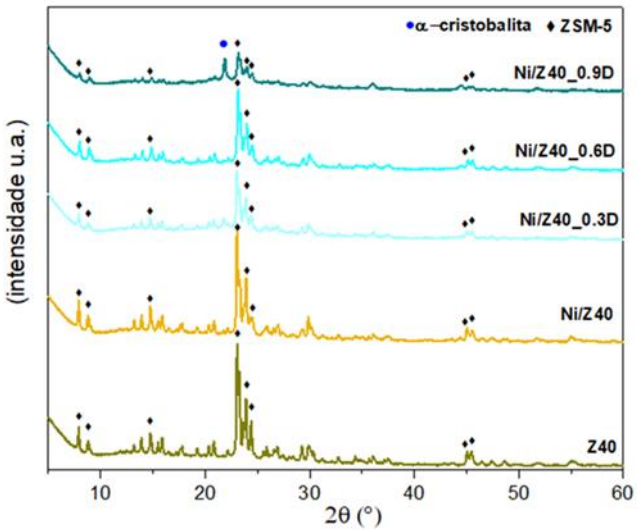


**Figura 3**. Difratogramas do suporte e dos catalisadores reduzidos a 800 °C (2θ= 5°-60°).

As linhas de difração características da zeólita com estrutura MFI (IZA) foram detectadas tanto no suporte (Z40) quanto no catalisador não dessilicado (Ni/Z40). Os difratogramas dos catalisadores dessilicados também apresentaram as linhas da estrutura da zeólita ZSM-5. Entretanto, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos, o que pode estar relacionado a uma alteração na cristalinidade do material assim como ja observado na literatura [7].

Considerando como referência a cristalinidade de 100% da amostra inicial Z40, a amostra Ni/Z40_0.9D apresentou a menor cristalinidade de 32%, revelando o grande impacto causado pela dessilicação nesta condição na estrutura da zeólita como já observada pela análise das propriedades texturais.

A amostra Ni/Z40_0.9D exibiu ainda um pico extra em 2θ = 21,9°, indicando a presença da fase α-cristobalita. A cristobalita é um tipo de $SiO_2$ com estrutura de três camadas de tetraedros de sílica. Essa formação pode ter ocorrido devido à alta concentração de silicato e forte alcalinidade durante o tratamento com a solução de $Na_2CO_3$ mais concentrada (0,9 mol/L).

A Figura 4 apresenta as imagens de MET de todos os catalisadores obtidos após impregnação (4A) e impregnação/dessilicação (4B-D). Para as amostras dessilicadas, é possível observar a presença das estruturas em camadas. Essas estruturas podem corresponder à presença de filossilicatos de Ni nas amostras, devido às similaridades encontradas na literatura [8].

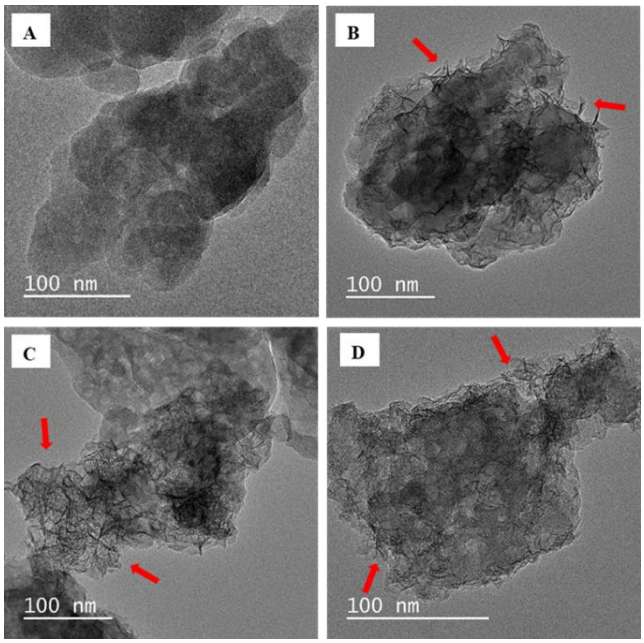


**Figura 4**. Imagens de MET das amostras secas em estufa a 110°C. A) Ni/Z40, B) Ni/Z40_0.3D, C) Ni/Z40_0.6D e D) Ni/Z40_0.9D.

As Figuras 5 e 6 mostram a distribuição de tamanho de partícula de Ni e as micrografias obtidas para os catalisadores reduzidos a 800 °C e passivados, respectivamente.

Para o catalisador não, a maioria das partículas (80%) apresentou um tamanho entre 5 e 15 nm, com um diâmetro médio de 15 nm.

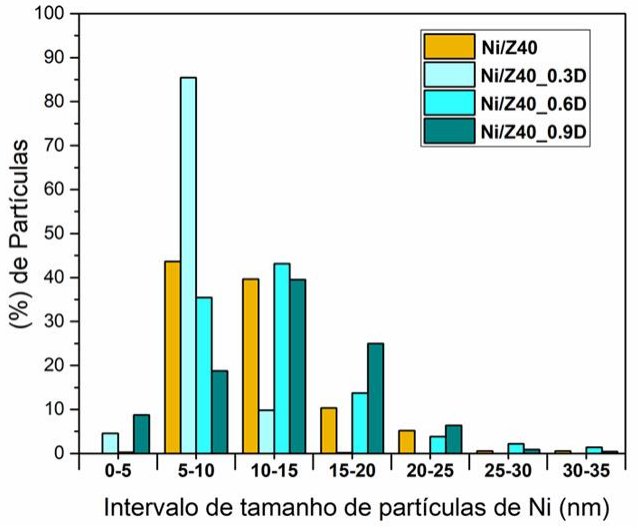


**Figura 5**. Comparação entre as distribuições dos tamanhos de partícula de Ni.

.

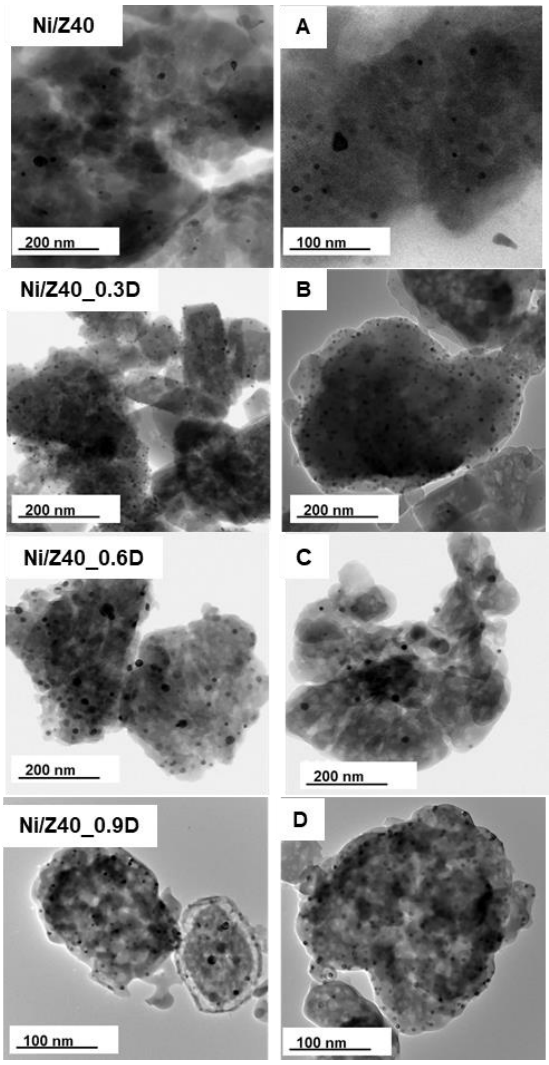


**Figura 6**. Imagens de MET dos catalisadores.

Entre os catalisadores dessilicados, o Ni/Z40_0.3D se destaca por apresentar a distribuição de tamanho de partículas mais estreita, apresentando uma maior quantidade de partículas (~ 85%) com tamanhos de partícula entre 0 e 15 nm e diâmetro médio de 8 nm. Já os catalisadores Ni/Z40_0.6D e Ni/Z40_0.9D possuem uma distribuição mais larga, que se estende até 35 nm, como o catalisador não tratado. Nesses casos, as maiores concentrações de partículas se encontram entre 5 e 15 nm (aproximadamente 80%) e 10 e 20 nm (aproximadamente 65%), respectivamente. Embora as imagens do catalisador Ni/Z40_0.9D revelassem a presença de pequenas partículas (0-5 nm), cerca de 30% se concentrou na faixa entre 15 e 35 nm. Por outro lado, o catalisador Ni/Z40_0.6D apresentou 20% de suas partículas nesta faixa. Ambos os catalisadores apresentaram o mesmo diâmetro médio de 17 nm, semelhante ao do catalisador não tratado (15 nm).

O tamanho dos poros da ZSM-5 é crucial para o crescimento de partículas metálicas em seus canais. Controlar esse crescimento é vital para catalisadores heterogêneos eficientes. Poros maiores podem levar à aglomeração e crescimento acelerado de partículas metálicas durante a redução em altas temperaturas [9]. A dessilicação favoreceu a obtenção de menores partículas de Ni no caso do catalisador Ni/Z40_0.3D, que apresentou uma melhor distribuição de tamanho de poros em relação aos demais catalisadores dessilicados. Um sistema que apresentou poros muito grandes, como no caso do catalisador Ni/Z40_0.6D e não uniformes, permitiu o crescimento das partículas até certo ponto, facilitadas pela agregação destas em temperatura altas de redução.

A Figura 7 apresenta os resultados da conversão de metano para todos os catalisadores suportados na ZSM-5, ao longo de 24 h de reação.

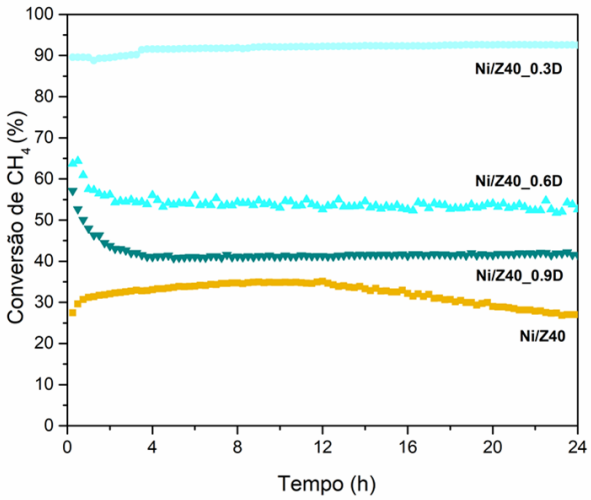


**Figura 7.** Comparação da conversão de CH4 dos diferentes catalisadores na reforma seca do metano (T=800 °C e $CH_4/CO_2$=1).

Dentre os catalisadores estudados, os catalisadores dessilicados apresentaram maior conversão inicial de metano, desatacando-se o catalisador Ni/Z40_0.3D que apresentou maiores conversões iniciais de $CH_4$ (90%) e $CO_2$ (96%), r e estabilidade ao longo de toda a reação de reforma. Os resultados obtidos demonstram uma possível associação com o tratamento de dessilicação, em especial para o catalisador Ni/Z40_0.3D, que resultou em menores tamanhos de cristalitos de partículas de Ni como evidenciado pelas análises de TEM. Este catalisador apresentou diâmetro médio menor (8 nm), com uma fração maior de partículas menores (entre 5 e 10 nm) em comparação com os demais. A diminuição do tamanho das partículas de níquel provoca um aumento na taxa de conversão de metano e $CO_2$ [10].

A Tabela 2 lista a quantidade de carbono depositado após a reação da reforma seca.

**Tabela 2.** Taxa de formação de carbono durante a reforma do metano com $CO_2$ a 800 °C para todos os catalisadores estudados.

| Catalisador | Formação de carbono (wt%) | Taxa de formação de carbono (mgC/gcat.h.µmolCH4conv) |
|---|---|---|
| Ni/Z40 | 0,0 | ---- |
| Ni/Z40_0.3D | 0,4 | ---- |
| Ni/Z40_0.6D | 22,1 | 0,011 |
| Ni/Z40_0.9D | 0,0 | ---- |

Entre os catalisadores testados, apenas o Ni/Z40_0.6D apresentou perda de massa significativa (22%) após 24 h de reação. Essa perda está diretamente relacionada ao depósito de carbono sobre a superfície do catalisador. O catalisador apresentou uma taxa de formação de carbono de 0,011 mgC./gcat.h.µmol$CH_4$ conv.

A Figura 8 apresenta as imagens de MET obtidas para os catalisadores após 24 h de reação. A presença de filamentos de carbono foi detectada apenas no catalisador Ni/Z40_0.6D, confirmando os resultados obtidos pela análise de TG.

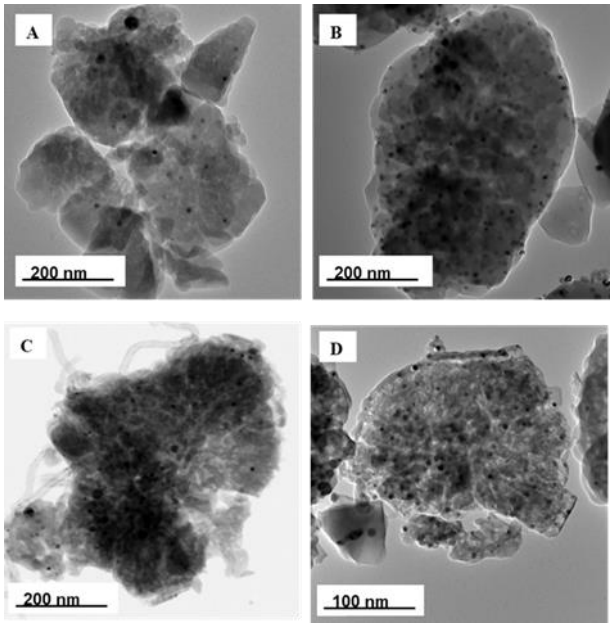


**Figura 8:** Imagens de MET dos catalisadores após reforma do metano com $CO_2$. A) Ni/Z40, B) Ni/Z40_0.3D, C) Ni/Z40_0.6D e D) Ni/Z40_0.9D.

A partir das imagens obtidas, observou-se para o catalisador Ni/Z40 que as partículas menores diminuíram e

as maiores (15-50 nm) aumentaram, elevando o diâmetro médio de 15 para 38 nm. Já para Ni/Z40_0.3D, houve pequena redução em partículas de 0-10 nm e aumento em 10-15 nm, mas mais de 60% ficaram entre 5-10 nm, resultando em mínima variação do diâmetro médio (8 para 10 nm). O catalisador Ni/Z40_0.6D manteve a distribuição de tamanho de partículas e o diâmetro médio (17 para 18 nm). Similarmente, Ni/Z40_0.9D apresentou variação na distribuição, com cerca de 70% das partículas permanecendo entre 10-20 nm, e o diâmetro médio se manteve estável (17 para 16 nm). A Tabela 3 lista o tamanho médio das partículas dos catalisadores antes e depois de 24 h de TOS.

**Tabela 3.** Tamanho de cristalito de Ni para os catalisadores obtidos por análise TEM, após redução a 800 °C e após DRM.

| Catalisador | Dmédio (nm) após redução | Dmédio (nm) após reação |
|---|---|---|
| Ni/Z40 | 15 | 38 |
| Ni/Z40_0.3D | 8 | 10 |
| Ni/Z40_0.6D | 17 | 18 |
| Ni/Z40_0.9D | 17 | 16 |

Estes resultados revelam a sinterização das partículas metálicas para todos os catalisadores com exceção do Ni/Z40_0.6D e Ni/Z40_0.9D. Porém, esta sinterização foi mais acentuada para o catalisador Ni/Z40 que teve seu diâmetro médio passando de 15 para 38 nm após-reação.

O catalisador Ni/Z40_0.3D permaneceu como sendo o catalisador com menor tamanho de partícula metálica com um diâmetro de 10 nm.

O estudo de Rodriguez-Gomez et al. (2017) demonstrou que nanopartículas de níquel confinadas em canais mesoporosos de SBA-15 apresentam forte interação com o suporte, conferindo resistência à sinterização e à formação de coque na reação de DRM. Poros ordenados e controlados podem evitar a aglomeração das partículas em altas temperaturas.

A partir dos resultados obtidos podemos ressaltar alguns pontos: No catalisador Ni/Z40 não tratado, as partículas de níquel se concentravam na superfície externa devido aos poros pequenos, o que causou sinterização. O catalisador Ni/Z40_0.3D, obtido com dessilicação branda, exibiu partículas de Ni pequenas (8 nm), alta atividade, baixa sinterização (10 nm) e ausência de coque, sugerindo forte interação metal-suporte facilitada pela formação de filossilicatos e poros menores. No Ni/Z40_0.6D, a formação de coque foi influenciada pelo tamanho de partícula de Ni (~20 nm) região de maior favorecimento à formação de carbono, resultado da formação heterogênea de filossilicatos e poros desordenados maiores. O catalisador Ni/Z40_0.9D tem tamanho de partículas de níquel semelhante ao Ni/Z40_0.6D, mas sua menor atividade catalítica se deve à perda parcial da estrutura cristalina durante a dessilicação com alta concentração de $Na_2CO_3$. A formação de espécies de sílica contribuiu para um sistema complexo, onde as partículas de Ni podem estar dispersas de maneiras distintas. Parte das partículas de Ni pode estar na estrutura da zeólita e parte sobre a fase formada de cristobalita.

## Conclusões

Conclui-se a importância de ter um sistema de poros ordenados e de tamanho controlável. Para evitar sinterizações, o tamanho de poro deverá ser adequado para minimizar a migração das partículas de Ni ao longo dos canais e se aglomerarem em altas temperaturas como as de redução e reação, como as utilizadas neste trabalho (T= 800 °C). A condição 0,3 mol/L da solução de $Na_2CO_3$ parece contribuir para este controle, onde o catalisador Ni/Z40_0.3D exibiu a maior conversão inicial de metano ($XCH_4$=90%) e dióxido de carbono ($XCO_2$=95%), além de apresentar maior estabilidade, provavelmente devido ao controle da mesoporosidade.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES (Código de Financiamento 001) pelo apoio financeiro, à Faperj (Processo: E-26/211.335/2021e ao CNPq (Processo: 407883/2022-3)

## Referências

1. C.S. Lau, A. Tsolakis, M. L. Wyszynski, Int. J. Hydrog. Energy 36,397 (2011).
2. J. W. Han; J. S. Parka; M. S.Choib; H. Lee, Appl. Catal.B: Environmental 203,625 (2017).
3. C. Pagis; A. Prates; D. Farrusseng; N. Bats; A. Tuel, Chem. Mater 28, 5205 (2016).
4. S. Li, A. Tuel, F. Meunier, M. Aouine, D. Farrusseng, J. of Catal. 332, 25 (2015).
5. J. C. Groen,,L A. A. Peffer, J. A. Moulijn,,J.Pérez-Ram.rez.Chem. Eur. J. 11, 4983 (2005).
6. Chen, L. et al Journal of Analytical na Applied Pyrolysis, v131, p. 76-84 (2018).
7. Gil, N. et al. Catalysis Today, v. 152, n. 1–4, p. 24–32, (2010).
8. Carta, D. et al Chemistry of Materials, v. 21, n. 8, p. 945–953, (2009).
9. Farrusseng,D. Tuel, A. New J. Chem., v. 40, n. 5, p. 3933–3949, (2016).
10. Rostrup-Nielsen, Jr; Sehested, J; Norskov, Jk Advances in Catalysis, v. 47, 65-139, (2002).
11. Rodriguez-Gomez et al. ChemNanoMat, v. 3, n. 2, p. 94–97, (2017).