

CATALISADORES BIMETÁLICOS DE NiFe SUPORTADOS EM γ - Al_2O_3 PARA REFORMA A SECO DE CH_4 : EFEITO DA FORMAÇÃO DA LIGA

Rodolfo Luiz B. A. Medeiros^{a*}, Dulce M.A. Melo^{a,b}, Ângelo A. S. Oliveira^a, Fernando V. Maziveiro^b, Rebecca. B. A. N. Santiago^a, Yuri K. R. O Silva^b, Amanda L. Azevedo^b, Renata M. Braga^{c,d}

^aPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^bPrograma de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^cPrograma de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

^dEscola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, Brasil.

*E-mail: rodolfo.luiz.medeiros@gmail.com

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Catalisadores monometálicos à base de níquel e bimetálicos NiFe com diferentes concentrações de ferro foram preparados via reação de combustão assistida por micro-ondas, sem etapa de impregnação, e calcinados a 550 °C por 3 h. Os materiais foram caracterizados por DRX, TPR e análise de área superficial (BET-BJH). Os testes catalíticos foram conduzidos a 700 °C por 20 h, com velocidade espacial de 72 L·h⁻¹·g⁻¹, após pré-ativação dos catalisadores a 700 e 800 °C por 1 h. A adição de Fe promoveu alterações nas propriedades físico-químicas, especialmente na redução programada de temperatura, indicando a formação de liga NiFe, confirmada por DRX. Difração de raios X in situ revelou a estabilidade estrutural dos catalisadores durante a primeira hora da RSM, sem formação de fases secundárias ou coque. Os testes catalíticos mostraram que maiores concentrações de Fe reduziram a atividade, mas a substituição de 20% em massa resultou em leve alteração no desempenho. Portanto, a substituição parcial de Ni por Fe pode ser vantajosa economicamente e ambientalmente, considerando o menor custo e a baixa toxicidade do ferro.

Palavras-chave: reforma a seco do metano, catalisadores bimetálicos, NiFe, liga metálica, micro-ondas

ABSTRACT - Monometallic Ni-based and bimetallic NiFe catalysts with varying iron concentrations were prepared by microwave-assisted combustion reaction, without impregnation, and calcined at 550 °C for 3 h. The catalysts were characterized by XRD, TPR, and BET-BJH methods. Catalytic tests were performed at 700 °C for 20 h using a space velocity of 72 L·h⁻¹·g⁻¹, after pre-activation at 700 and 800 °C for 1 h. The addition of Fe altered the physicochemical properties, especially those related to temperature-programmed reduction, indicating the formation of a NiFe alloy, as confirmed by XRD. In situ X-ray diffraction revealed the catalysts' structural stability during the first hour of DRM, with no formation of secondary phases or coke. Catalytic activity decreased with higher Fe concentrations; however, 20 wt% substitution led to only minor performance changes. Thus, partial substitution of Ni by Fe can be attractive from both economic and environmental perspectives, given Fe's lower cost and non-toxic nature.

Keywords: dry reforming of methane, bimetallic catalysts, NiFe alloy, microwave synthesis

Introdução

A reação de reforma a seco do metano (DRM) tem um caráter fortemente endotérmico e necessita de altas temperaturas para alcançar bons níveis de conversão [1, 2]. Metais como Pt, Ru ou Pd possuem excelente atividade e baixa formação de coque [3]. No entanto, esses metais são muito caros e não abundantes, e nesse caso, o Ni é o metal mais apropriado porque tem desempenho semelhante e é mais barato quando comparado aos metais nobres [4]. A desvantagem do uso de Ni é sua suscetibilidade à formação de carbono durante a reação. Assim, estudos com

catalisadores bimetálicos são focados em aumentar a resistência à sinterização ou à formação de coque. Fe é conhecido por ter uma atividade catalítica significativamente menor que Ni [5].

Por outro lado, a grande vantagem do ferro é que ele reduz o custo do catalisador, pois é um metal muito mais barato que o Ni e é um metal não tóxico [5]. No entanto, é certo que não é apenas a adição do segundo metal que determinará o desempenho do catalisador, mas outros fatores como parâmetros de reação (temperatura, tratamento de ativação e velocidade espacial), bem como as características do

suporte ou o método de síntese, podem ser determinantes [1].

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal investigar a substituição parcial de Ni por Fe na reforma a seco do metano.

Experimental

Os catalisadores foram preparados pelo método de reação de combustão assistida por micro-ondas sem a etapa de impregnação (síntese em um único passo). Na síntese, os $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ correspondentes a cada catalisador foram solubilizados em água destilada juntamente com ureia e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em um béquer. A quantidade de ureia (combustível) foi calculada com base na química de propelentes e explosivos, onde uma quantidade de ureia correspondente a uma mistura pobre foi ajustada. Os catalisadores preparados foram Ni10 (10% em peso de Ni), NF82 (8% em peso de Ni e 2% em peso de Fe) e Ni (6% em peso de Ni e 4% em peso de Fe). Finalmente, os catalisadores foram calcinados a 550°C / 3h.

A estrutura, redutibilidade e propriedades texturais foram investigadas por XRD, TPR e BET-BJH. As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$) e passo de $0,02$ a uma velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Os perfis de redução de temperatura programada foram obtidos em um Micromeritics Autochem II 2920, onde 100 mg do catalisador foi aquecido a 900°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) sob fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 (10 mol% em Ar). O consumo de H_2 foi medido usando o detector TCD. As propriedades texturais foram medidas pela fissura de N_2 no equipamento QuantaChrome Intruments Nova2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 200°C sob vácuo por 12 h.

A difração de raios-X in situ foi usada para investigar a evolução estrutural tanto na ativação quanto na reação. Para isso, a linha de feixe XPD-10B do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foi utilizada. O catalisador foi colocado em um forno instalado no goniômetro Huber operando em geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) e equipado com um detector Mythen - 1K (Detris) localizado a 1 m do forno. O intervalo de varredura de 2θ foi de 35 a 65° , usando radiação com um comprimento de onda de $1.55002 \text{ \AA}$ e energia de 8 keV .

Nos testes catalíticos, 25 mg da amostra foram inseridos em um reator de quartzo. O catalisador foi previamente ativado sob um fluxo de $10 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 (10 mol% N_2) da temperatura ambiente a 700°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo por 1 h. Após o tratamento de ativação, o sistema foi purgado com N_2 por 10 min e então a etapa de reação começou. Nesta fase, um fluxo de $30 \text{ mL}/\text{min}$ (velocidade espacial: $72 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$) de uma mistura contendo

20 mol% de CH_4 e CO_2 numa proporção de 1 foi introduzido no sistema por um período de 20 h.

Os gases da corrente foram lidos a cada 15 min em um cromatógrafo acoplado Varian CP-3800 usando um detector TCD.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores N10, NF82 e NF64. As linhas de Fe0 não foram identificadas, provavelmente devido ao seu baixo conteúdo ou por não estarem totalmente reduzidas. Devido às características semelhantes, como raio iônico e estrutura cristalina, é muito provável que a formação de liga entre os metais ocorra pelo mecanismo de difusão entre átomos na rede cristalina, formando uma solução sólida. Assim, para identificar a formação de liga a partir do deslocamento da linha correspondente ao Ni0, foram adicionadas as linhas dos plugs de Ni^0 (JCPDS 01-070-1849) e Fe0 (JCPDS 03-065-4150). A partir dos deslocamentos dos ângulos, presume-se que as fases ativas dos catalisadores bimetálicos são formadas por uma liga de Ni e Fe que permaneceu fora da solução sólida e que, devido à sua baixa concentração, não pôde ser identificada pela técnica de difração de raios X.

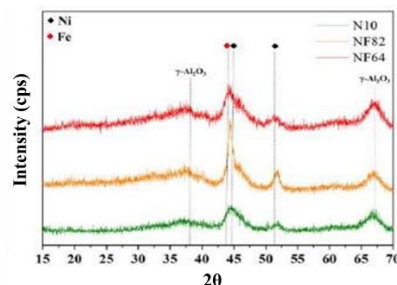


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores (N10, NF82 e NF64) ativados a 700°C .

Os resultados dos testes de DRM são mostrados na Figura 2. As conversões de CH_4 e CO_2 (Figuras 3a e b) foram inicialmente acima de 60% para todos os catalisadores. A adição de Fe em diferentes concentrações promoveu comportamentos diferentes em relação ao catalisador N10.

No caso dos bimetálicos contendo Ni e Fe (NF82 e NF64), foram observadas grandes diferenças entre os níveis de conversão de CH_4 e CO_2 , em que as adições de ferro promoveram uma diminuição significativa na atividade, apresentando uma diferença de 36 e 43% para CH_4 e CO_2 , respectivamente, ao final das 20 horas de reação. Isso ocorre devido ao fato de que o teor de ferro na liga pode alterar a

reatividade tanto para CH_4 quanto para CO_2 , conforme relatado por Tomishige et al [8].

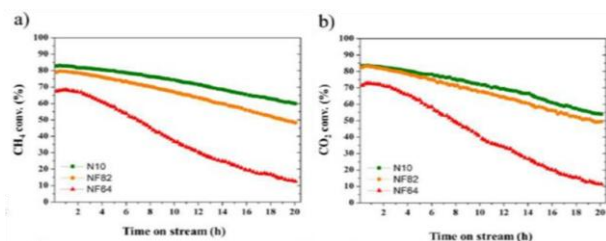


Figura 2. Conversões de CH_4 (a) e CO_2 (b) dos catalisadores (N10, NF82 e NF64).

Os catalisadores N10 e NF64 foram analisados pela técnica de difração de raios X in situ durante a redução sob atmosfera de H_2 e reação de DRM a 700°C . A Figura 3 mostra os difratogramas relacionados à redução do catalisador, onde em ambos os catalisadores, a formação da fase metálica é observada em temperaturas próximas a 700°C e estão de acordo com os perfis de redução de temperatura programada (H_2 -TPR). Não foram exibidas linhas de difração para os óxidos de Ni e Fe. As linhas identificadas referem-se a Ni^0 e liga NiFe para o catalisador NF64. Além disso, maiores graus de redução do catalisador são obtidos após uma isoterma de 1 hora a 700°C , evidenciado pelo aumento da intensidade do pico relacionado à fase ativa.

A Figura 4 mostra difratogramas de raios X in situ para a primeira hora de reação catalítica. Ambos os catalisadores são apresentados sem grandes modificações em relação à aparência de fases secundárias. Além disso, não foram observados picos relacionados à formação de coque.

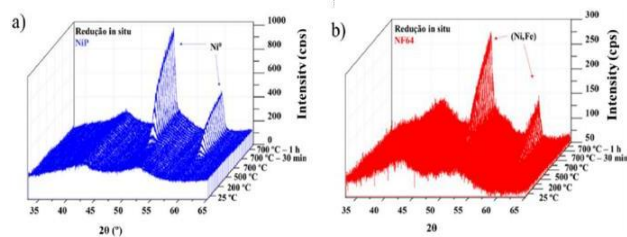


Figura 3. Difratogramas de raios X in situ durante a redução na atmosfera de H_2 dos catalisadores N10 (a) e NF64 (b).

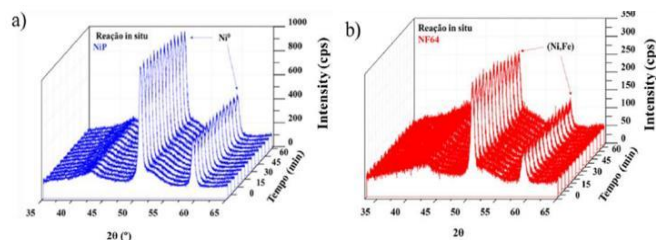


Figura 4. Difratogramas de raios X in situ durante a RSM dos catalisadores N10 (a) e NF64 (b).

Conclusões

A substituição parcial de Ni por Fe resultou em alterações significativas nos perfis de redução, com redução da temperatura necessária para a formação da fase ativa. A difração de raios X in situ indicou boa estabilidade estrutural durante a primeira hora de reação, sem formação de fases secundárias ou coque. Esses resultados sugerem que a incorporação controlada de Fe é uma estratégia promissora, com benefícios econômicos e ambientais, devido ao menor custo e à baixa toxicidade do ferro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro à execução do projeto SisH2 – Sistema Integrado para Produção Sustentável de Hidrogênio e a UFRN. Também, o apoio da Plataforma Multiusuário do LNLS (XPD-10B) para as análises in situ foi essencial para o entendimento do comportamento estrutural dos catalisadores em operação.

Referências

1. Aminu, M.D.; Al-Fatish, M.; Saeidi, S.; Nizami, A.S.; Pourhosseini, P.S.; Abbas, M.M. *Applied Energy*, 2017, 208, 1389-1407.
2. Dincer, I.; Acar, C. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 11094-11111.
3. Dodds, P.E.; Staffell, I.; Hawkes, A.D.; Li, F.; Grünwald, G.; McDowall, W.; Ekins, P. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40, 2065-2079.
4. Fan, M.-S.; Abdullah, A.Z.; Bhatia, S. *ChemCatChem*, 2009, 1, 192-208.
5. Koo, K.Y.; Roh, H.-S.; Kang, S.R.; Kim, M.-S.; Kim, Y.-S.; Bae, J.; Lee, J.-M.; Lee, K.-Y.; Lee, J.-S. *Catalysis Today*, 2009, 146, 166-173.
6. Koytsoumpa, E.I.; Bergins, C.; Kakaras, E. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 132, 3-10.
7. Saeidi, S.; Abbas, M.M.; Al-Fatish, M.; Aminu, M.D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 80, 1292-1307.
8. Tomishige, K.; Kawata, T.; Asami, K.; Okabe, K. *Science & Technology*, 2017, 7, 3952-3962.