

CATALISADORES DE NÍQUEL E COBALTO APLICADOS NA REFORMA SECA DO METANO: estudo do efeito da utilização de aminocomplexos como precursores catalíticos

Tahyana Mara Chagas Valverde¹, Igor R. Neves¹, Tamires M. Muniz Milhazes¹, Carlos Daniel Silva da Silva², Soraia Teixeira Brandão¹, Denilson Santos Costa¹

¹Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia. Rua Barão de Jeremoabo, 147 – Ondina – Salvador-Ba.

²Departamento de Química- Instituto Federal da Bahia. Rua Emídio Santos s/n – Barbalho- Salvador-Ba

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste estudo foram investigados catalisadores monometálicos de níquel e bimetálicos de níquel e cobalto, produzidos a partir de complexos de amônia, na Reforma Seca do Metano (RSM). Estes materiais são comparados com aqueles sintetizados a partir dos nitratos de níquel e cobalto, que são precursores comumente utilizados na produção de catalisadores. Todos os precursores sintetizados foram caracterizados via FTIR, UV/VIS- DRS, DRX e TPR-H₂. Ao avaliar o desempenho dos catalisadores frente ao RSM percebe-se que a preparação a partir de complexos de amônia obteve conversões maiores de reagentes e maior resistência à desativação do que os preparados a partir dos nitratos. No entanto, a produção de catalisador bimetálico por esta metodologia foi menos vantajosa, uma vez que o monometálico de níquel (Ni-A/SiO₂) destacou-se com melhores conversões (92% de CH₄ e 95% de CO₂) e maior resistência a desativação das 20h de reação.

Palavras-chave: complexo de amônia, reforma seca do metano, catalisadores de níquel, catalisadores bimetálicos.

ABSTRACT - This study investigates monometallic nickel and bimetallic nickel-cobalt catalysts produced from ammonia complexes for application in the Dry Reforming of Methane (DRM). These materials were compared with those synthesized from nickel and cobalt nitrates, which are commonly used precursors in catalyst production. All synthesized precursors were characterized using FTIR, UV-Vis DRS, XRD, and TPR- H₂ techniques. The DRM performance analysis showed that the use of ammonia complexes positively influenced both conversion rates and resistance to deactivation. However, the preparation of bimetallic catalysts using this method proved less advantageous, as the monometallic nickel catalyst (Ni-A/SiO₂) achieved superior conversions (92% for CH₄ and 95% for CO₂) and greater resistance to deactivation over 20 hours of reaction.

Keywords: ammonia complex, dry reforming of methane, nickel catalysts, bimetallic catalysts.

Introdução

As principais fontes energéticas mundiais ainda são em grande parte proveniente de combustíveis fósseis, o que acarreta um dos maiores problemas ambientais da atualidade: o aquecimento global. Isso porque a queima desses combustíveis tem como principal produto o dióxido de carbono (CO₂), um dos gases causadores do efeito estufa, cujo aumento da concentração na atmosfera causa a subida da temperatura da terra [1].

A substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis, seria uma das principais soluções para minimizar o aquecimento global, porém requer uma infraestrutura planejada, o que não torna uma medida rápida para solucionar o problema [2].

É preciso, portanto, considerar alternativas, uma delas é utilizar gases causadores do efeito estufa como matéria prima, com o intuito de diminuir a concentração desses na atmosfera. Neste contexto se insere a reforma seca do metano (RSM), cujos reagentes são CH₄ e CO₂, para produção do gás de síntese, uma mistura de CO e H₂ com

aplicação na produção de hidrogênio, amônia, metanol e hidrocarbonetos líquidos via Fischer-Tropsch. A RSM tem sido alvo de diversas pesquisas, pois pode futuramente ser usada de forma concomitante à reforma a vapor do metano, que é uma das principais formas de produzir hidrogênio atualmente [3-5].

Para tornar a RSM aplicável industrialmente é necessário que sejam desenvolvidos catalisadores ativos, seletivos aos produtos de interesse e com alta resistência a desativação, principalmente por deposição de coque (carbono), produto das reações paralelas à RSM.

Embora os catalisadores a base de metais nobres sejam mais ativos na RSM, aqueles a base de Níquel apresentam melhor custo/benefício, porém são facilmente desativados por coque. Melhorar a dispersão das partículas de níquel, costuma influenciar positivamente nesse sentido.

Alguns estudos também avaliaram a influência da formação de espécies como filossilicatos de níquel que tem interação mais forte com o suporte, e com isso melhora o desempenho e resistência do catalisador [6] [7]. De acordo

com a literatura, utilizar complexos de níquel com ligante amônia como precursor catalítico possibilita a formação de filossilicatos desse metal, contribuindo para maior atividade catalítica e resistência a desativação [7].

Outros estudos indicam que a adição de um segundo metal a catalisadores de Ni, principalmente cobalto, possibilita a formação da liga Ni-Co, que também contribui para maior atividade catalítica e resistência a desativação [8].

Diante do que foi exposto, no presente trabalho são exploradas as alternativas citadas em conjunto: sintetizar materiais a partir de compostos de coordenação com ligantes de amônia, obtendo materiais monometálicos de Ni e Co e bimetálicos de Ni-Co, de modo a avaliar a influência da combinação dessas opções no desempenho dos catalisadores e resistência à desativação.

Experimental

Síntese dos materiais.

Os complexos de nitrato de hexamíniquel (II) e nitrato de hexamincobalto(III) foram sintetizados de acordo com as referências [9] [10]. Os complexos citados, foram utilizados para sintetizar materiais suportados em sílica a partir da impregnação por via úmida, para obter 10% de Ni ou Co, e bimetálico com 7% de Ni e 3% de Co.

O material foi diluído em água deionizada e a mistura foi agitada com sílica (aerosil 200) por 2h. A secagem do complexo nitrato de hexamíniquel(II) foi realizada mantendo o material no dessecador sob vácuo por 24 h. Já a secagem do nitrato de hexamincobalto (III) ocorreu em estufa a 120°C por 18h.

As amostras obtidas a partir dos complexos de amônia com Ni e Co, foram identificadas como: Ni-A/SiO₂, Co-A/SiO₂ e NiCo-A/SiO₂. Enquanto, as amostras obtidas a partir da impregnação dos nitratos de níquel e cobalto hexahidratados foram identificadas como Ni-N/SiO₂, Co-N/SiO₂ e NiCo-N/SiO₂.

Caracterizações

Os espectros vibracionais dos complexos sintetizados foram obtidos utilizando os espectrofotômetros da Shimadzu modelos IR-Trace100 (Shimadzu) e IRAffinity-1 (Shimadzu) com espectros obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ em pastilha de KBr. Os espectros de ultravioleta-visível com reflectância difusa foi realizado no equipamento Thermo Evolution 600 UV-Vis, com lâmpadas de Deutério e Tungstênio, na faixa de comprimento de onda: 190-900 nm.

Os materiais após calcinação foram caracterizados por FTIR, difratometria de raios-X (DRX) e Redução a Temperatura Programada com H₂(TPR-H₂- do inglês Programmed Temperature Reduction) utilizando 60mg de catalisador com 60 mg de quartzo submetido a um fluxo de 30 ml min⁻¹ de uma mistura de 5% (v/v) H₂/He e aquecido da temperatura ambiente até 1000°C, em uma taxa de

aquecimento de 10°C min⁻¹. Os materiais pós testes catalíticos foram caracterizados por oxidação da temperatura programada (TPO- do inglês Temperature Programmed Oxidation), passando ar sintético em um fluxo de 40 ml min⁻¹ em 20mg da amostra pós teste.

Testes Catalíticos

Nos testes catalíticos de longa duração (20h) os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ a 800°C e o teste foi realizado utilizando 25 ml. min⁻¹ de CH₄, 25ml. min⁻¹ de CO₂ e 50 ml. min⁻¹ de argônio; total do fluxo foi de 100 ml. min⁻¹. Os gases foram monitorados por cromatografia gasosa

Resultados e Discussão

Caracterizações

Espectrometria por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nas tabelas 1 e 2 são encontrados os dados referentes aos espectros de FTIR

Tabela 1 – Dados das bandas atribuídas nos espectros vibracionais do [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ e [Co(NH₃)₆](NO₃)₃

Bandas (cm ⁻¹)	vNH	δN H	vNO	δNH	NH 3
[Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂	3490-3108	1630	1398	1179	670
[Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃	3487-3295	1625	1380	1179	825

É possível perceber que nos espectros de FTIR são identificados os modos vibracionais relacionados ao ligante amônia, podendo-se inferir que foi obtido o desejado na síntese.

Tabela 2 – Dados das bandas atribuídas nos espectros de FTIR [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ / SiO₂ e [Co(NH₃)₆](NO₃)₃ / SiO₂ após a calcinação.

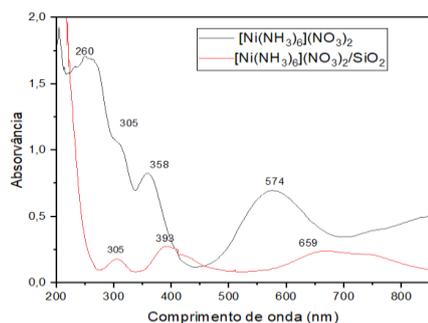
Bandas (cm ⁻¹)	vNO	NiSiO ₄	Co-O
[Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂ / SiO ₂	1380	670	-
[Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃ / SiO ₂	-	-	677

Com relação aos espectros dos materiais pós calcinação pode-se atribuir os modos vibracionais referentes a estiramento da ligação N-O, para o material obtido a partir do hexamíniquel(II), que pode ser devido a interação do nitrogênio com oxigênio da sílica. Já para o material obtido a partir do hexamincobalto (III) identifica-se o modo vibracional Co-O que pode ser devido ao óxido de cobalto formado após a calcinação.

Espectroscopia por ultravioleta-visível com refletância difusa (UV-DRS)

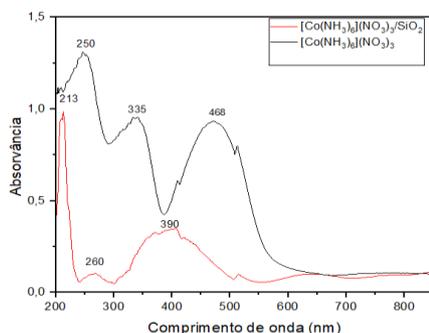
Nas figuras 1 e 2 são encontrados os espectros de UV-DRS dos complexos de amônia isolados e suportados em sílica.

Figura 1 – Espectros de UV-DRS do complexo hexamíniquel (II) antes e depois de suportados em sílica



As bandas em 358nm e 574 nm são atribuídas as transições d-d do Ni no complexo de amônia, enquanto as bandas em 260nm e 305nm são atribuídas as transições metal-ligante. No complexo suportado há deslocamento das bandas, infere-se que as bandas em 393 e 659nm são atribuídas as transições d-d do Ni(II) ancorado no suporte[11]

Figura 2 – Espectros de UV-DRS dos complexos hexamincobalto (III) antes e depois de suportados em sílica.

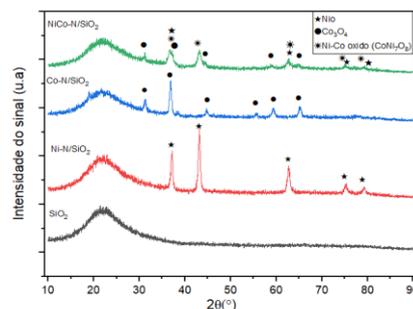


São atribuídas as bandas em 335nm e 468nm as transições d-d do Co(III) no amin complexo, e a banda em 250nm as transições metal-ligante. Para o complexo suportado em SiO₂, a banda em 390nm é associada as transições d-d do Co(III) ancorado em sílica, que pode ser a junção das bandas no complexo isolado, uma vez que a análise do suportado a quantidade de complexo analisada é menor.

Difração de raios - x (DRX)

Os difratogramas dos materiais após calcinação são apresentados nas Figuras 3 e 4.

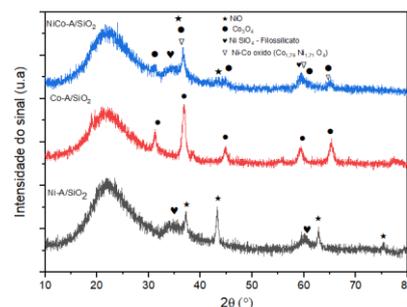
Figura 3 – Difratogramas das amostras obtidas a partir dos nitratos



Na Figura 3 são comparados os difratogramas das amostras obtidas a partir dos nitratos e apenas da sílica usada como suporte. O pico largo em 21,5° corresponde a SiO₂ amorfa. No difratograma correspondente a Ni-N/SiO₂, observa-se picos da fase cristalina de óxido de níquel - NiO, com estrutura cúbica (PDF: 00-001-1239).

Já no difratograma correspondente ao Co-N/SiO₂, observa-se picos característicos do Co₃O₄ com estrutura cúbica. Enquanto no difratograma do complexo bimetálico NiCo-N/SiO₂ os picos podem ser atribuídos a formação de um óxido misto de níquel e cobalto, CoNi₇O₈, com estrutura cúbica (PDF:00-003-0997). Coexistindo com as fases NiO e Co₃O₄ de estrutura cúbica. Na Figura 2 são apresentados os difratogramas referentes aos materiais obtidos a partir dos complexos com amônia.

Figura 4 – Difratogramas das amostras obtidas a partir da síntese com os complexos de amônia



Para Ni-A/SiO₂ são atribuídos picos relacionados a formação de NiO com estrutura cúbica (PDF:01-073-1523) e filossilicatos de Ni também de estrutura cúbica (PDF: 01-083-1651).

Para o Co-A/SiO₂ identificam-se picos correspondentes ao Co₃O₄ de estrutura cúbica (PDF: 00-009-0418). Já para o NiCo-A/SiO₂ encontram-se picos correspondentes a formação de um óxido misto (Co_{1,79} Ni_{1,70} O₄). (PDF: 00-040-1191), que coexistem com as fases NiO e Co₃O₄, por isso propõe-se a coexistência dessas fases.

Redução a Temperatura programada (TPR-H₂)

Nas Figuras 5 (a, b e c) encontram-se os perfis de TPR-H₂ dos materiais sintetizados a partir dos nitratos de níquel e cobalto.

Figura 5 a – Perfil de TPR-H₂ do Ni-N/SiO₂

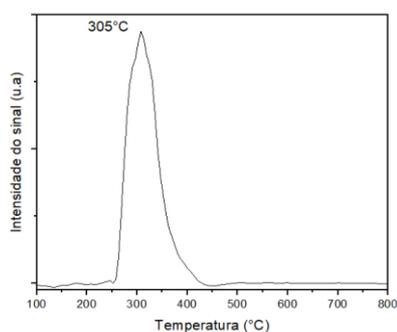


Figura 5 b – Perfil de TPR-H₂ do Co-N/SiO₂

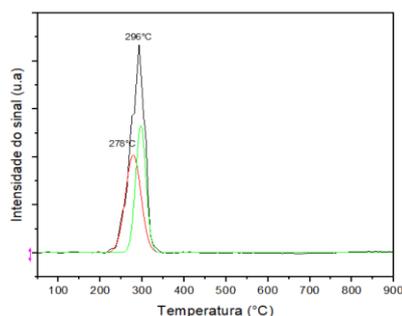
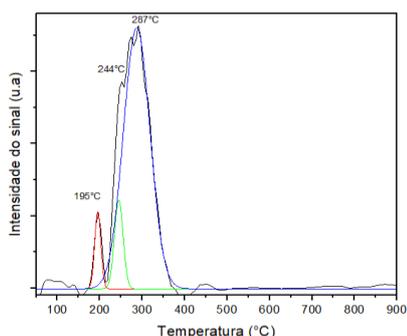
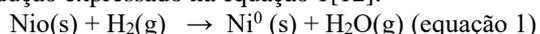


Figura 5 c – Perfil de TPR-H₂ do NiCo-N/SiO₂



Dessa forma, observa-se para o Ni-N/SiO₂ um pico de consumo de H₂ com máximo em 305°C atribuído ao evento de redução expressado na equação 1 [12]:



Para o Co-N/SiO₂ observa-se que com a deconvolução pode-se ter dois eventos de consumo de H₂, que são atribuídos a redução do Co₃O₄ com diferentes tamanhos e interação com o suporte [13], expressos na equação 2:



Já para o NiCo-N/SiO₂, observa-se o pico de consumo de H₂ com máximo em 244°C, que é atribuído a redução do Co₃O₄, em 278°C, atribuído à redução de partículas do NiO,

e em 196°C, que é atribuído a redução do óxido misto de níquel e cobalto, que de acordo com a literatura reduzem em temperaturas menores que os óxidos de Ni e Co separados [14].

Na Figura 6 (a, b e c), tem-se os perfis de TPR-H₂ para os materiais obtidos a partir do complexo de amônia

Figura 6 a- Perfil de TPR-H₂ Ni-A/SiO₂

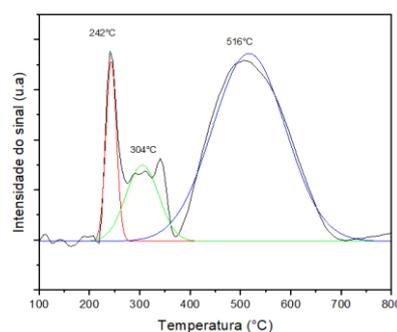


Figura 6 b – Perfil de TPR-H₂ Co-A/SiO₂

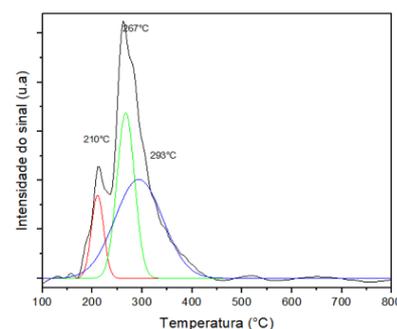
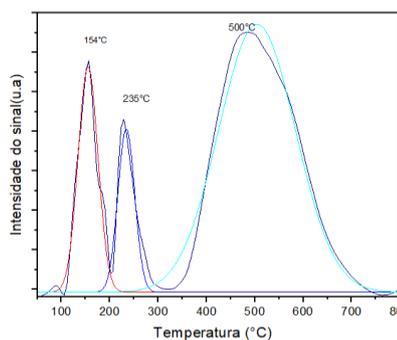


Figura 6 c – Perfil de TPR-H₂ NiCo-A/SiO₂



Para o Ni-A/SiO₂, observam-se 3 picos de consumo de H₂ após a deconvolução: com máximo em 242°C, atribuído a redução de partículas de NiO maiores e com mais fraca interação com o suporte, com máximo em 304°C, também atribuídas a redução de NiO, mas com mais forte interação com o suporte [11] e o pico de máximo em 516°C, atribuído a redução dos filossilicatos de Ni[6].

Para o Co-A/SiO₂, são observados 3 picos, com máximos em: 210°C, 267°C e 293°C, que são atribuídos a diferentes tamanhos das partículas de Co₃O₄, com diferentes interações

com suporte, sendo reduzidas a Co^0 [12]. Maiores partículas, com interações mais fracas reduzem a temperatura menor. Já para o NiCo-A/SiO_2 observa-se o pico em 154°C , atribuído à redução do óxido misto de níquel e cobalto, em 235°C , atribuído à redução das partículas de $\text{NiO/Co}_3\text{O}_4$, e em 500°C , atribuído à redução de filossilicatos de Ni.

Nas Figuras 7 (a, b, c e d) são encontrados os gráficos de conversões de reagentes dos testes de longa duração (20h) com os catalisadores monometálicos de Ni e bimetalícos de Ni/Co.

Figura 7 a- Gráfico de conversão de CH_4 dos catalisadores de níquel.

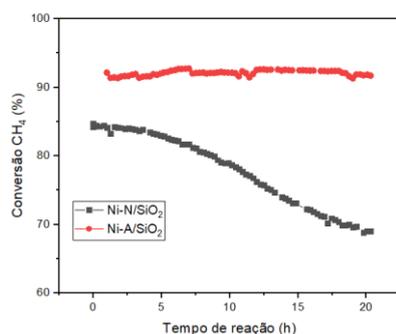


Figura 7 b- Gráfico de conversão de CO_2 dos catalisadores de níquel.

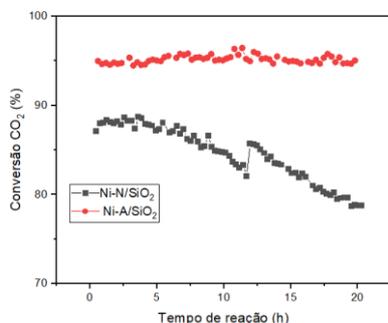


Figura 7 c - Gráfico de conversão de CH_4 dos catalisadores de níquel e cobalto

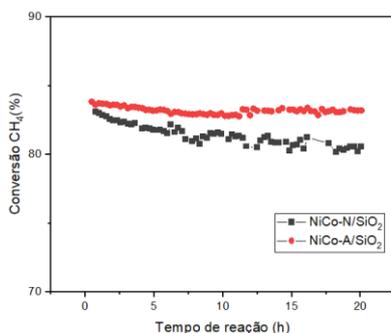
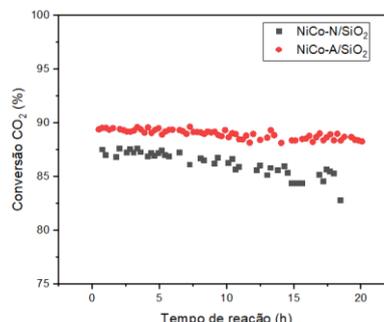


Figura 7 d - Gráfico de conversão de CO_2 dos catalisadores de níquel e cobalto



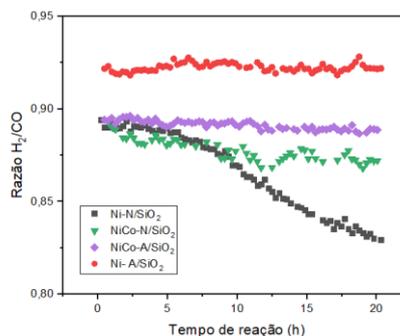
Quando se compara as conversões de CH_4 e CO_2 (reagentes) na presença dos catalisadores Ni-N/SiO_2 e Ni-A/SiO_2 , observa-se que as conversões para o Ni-A/SiO_2 (92% de CH_4 e 95% de CO_2) são maiores que o Ni-N/SiO_2 (84% de CH_4 e 88% de CO_2). Além disso, para o Ni-N/SiO_2 verifica-se uma queda de conversão das 20h (84% a 68% CH_4 e 88% a 79% CO_2) fornecendo indícios de desativação.

Quando se analisa os bimetalícos percebem-se para o NiCo-N/SiO_2 as seguintes conversões: 83% de CH_4 e 87% de CO_2 nas primeiras horas, maiores que para o respectivo monometálico de Ni.

No entanto, para os materiais obtidos a partir da amônia, o monometálico Ni-A/SiO_2 continuou apresentando maiores conversões que os demais materiais, incluindo o NiCo-A/SiO_2 . O que pode ter contribuído para um melhor desempenho do Ni-A/SiO_2 é a formação de filossilicatos de níquel, que favorecem a formação de menores partículas de Ni^0 , devido a maior interação metal-suporte.

Quando se analisa a razão H_2/CO (Figura 8), percebe-se que o valor mais próximo do estequiométrico (1) foi o correspondente ao Ni-A/SiO_2 (0,92), seguido do NiCo-A/SiO_2 , indicando uma menor ocorrência de reações paralelas nas reações na presença desses materiais.

Figura 8 – Gráfico comparativo das razões H_2/CO dos catalisadores de níquel e cobalto



Caracterização pós-teste - oxidação a temperatura programada TPO

Na tabela 3 encontra-se as áreas dos picos correspondentes a formação de CO₂ (maior pico) retirada dos perfis de TPO pós teste de longa duração dos catalisadores testados.

Tabela 3 – Tabela com áreas dos picos de CO₂ encontradas nos perfis de TPO dos materiais pós teste de longa duração.

Materiais	Ni-N/SiO ₂	NiCo-N/SiO ₂	Ni-A/SiO ₂	NiCo-A/SiO ₂
Área do pico	1,64x10 ⁻³	2,38x10 ⁻³	8,53x10 ⁻⁴	5,66 x10 ⁻⁴

Ao analisar as áreas correspondentes aos sinais de CO₂, pode-se perceber que as correspondentes aos catalisadores sintetizados a partir da amônia são menores comparados àqueles sintetizados a partir dos nitratos. Sabendo que o CO₂ é produto da reação do coque depositado na superfície do catalisador com o oxigênio que passa pelo material durante a análise, pode-se inferir que a quantidade de carbono nos catalisadores provenientes dos amincomplexos é menor.

Esse dado é consistente com os dados dos testes de longa duração, uma vez que os catalisadores dos nitratos apresentam queda da conversão de reagentes ao longo das 20h de reação, que pode acontecer devido ao acúmulo do coque, enquanto os do complexo de amônia mantêm-se estáveis no tempo analisado.

Conclusões

De acordo com os objetivos almejados e os métodos aplicados verifica-se perceber que foi possível sintetizar materiais monometálicos de Ni e NiCo a partir de complexos de amônia.

Da mesma forma, a metodologia utilizando-se os complexos de amônia como partida mostrou-se vantajosa, uma vez que os resultados dos testes catalíticos apresentaram boas conversões e melhor estabilidade comparado com os materiais sintetizados a partir do nitrato.

No entanto, a junção dos métodos: sintetizar o catalisador bimetálico de Ni e Co, a partir do complexo de amônia, não foram evidenciadas grandes vantagens nesse caso, uma vez que o Ni-A/SiO₂ dentre todos os comparados obteve melhores conversões e melhor razão H₂/CO

Agradecimentos

CAPES, FAPESB, GCP, Labcat, Lamume.

Referências

- RIBEIRO, M. et al.. Revista Virtual de Química. **2022**. 3. 517-528
- Koytsoumpa, E. I.; Bergins, C.; Kakaraas, E.. The Journal of Supercritical Fluids, **2018**, 132, 3–16.
- Purwanto, H.; Akiyama, T. International Journal of Hydrogen Energy. **2006**, 31, 491–495
- Freitas, A. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2012

- SILVA, G., MACIEL, G. Trabalho de conclusão de curso. UFRGS. 2023..
- Gai, X. et al.. Fuel, **2022**. 316..
- F. H. Dutra, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- Aziz, M. A.A et al.. Chemical Engineering & Technology. **2020**
- Bradley. Cordant Technologies Inc. USA. N.5972304. **1999**.
- Wycoff, R. Institute of technology. **1992**.
- Zhao, B., et.al. Journal of hydrogen energy. **2017**
- San Jose-Alonso, D.; Illan-Gomez, M. J.; Roman-Martinez, M. C.. International Journal of Hydrogen Energy. **2013**. 38. 2230–2239.
- Joziwak, W. K. et al.. Kinetics and Catalysis. **2004**. 45. 247–255
- Li, L. et al. Catalysis Communications. **2012** . 26. 72–77.