

Efeito da Metodologia de Preparo no Desempenho de Catalisadores à Base de Zeólitas USY Hierárquicas na Reforma Seca do Biogás

Amanda de C. P. Guimarães^{1,2*}, Andressa A. A. Silva², Rita de C. C. Simões², Lisiane V. Mattos², Cristiane A. Henriques¹

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química

*e-mail correspondente: amanda.cpguimaraes@yahoo.com.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A conversão do biogás em gás de síntese via reforma seca do metano (DRM) é uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental das elevadas concentrações de CO₂ que contribuem para o efeito estufa. Nesse processo obtém-se hidrogênio (H₂), um produto de alto valor agregado. Catalisadores à base de níquel são amplamente utilizados na DRM e o uso de zeólitas como suporte se destaca por sua microporosidade uniforme e alta estabilidade térmica. Zeólitas hierárquicas, modificadas por desaluminização e dessilicação, podem melhorar o desempenho catalítico. Este estudo analisou o efeito da impregnação de 3,0 % de níquel durante os tratamentos realizados em zeólitas USY hierárquicas aplicadas à DRM.

Palavras-chave: Reforma seca do biogás; Zeólitas hierárquicas; Desaluminização; Dessilicação.

ABSTRACT - The conversion of biogas into synthesis gas via dry reforming of methane (DRM) is a promising alternative for reducing the environmental impact of high CO₂ concentrations, which contribute to the greenhouse effect. This process yields hydrogen (H₂), a high-value-added product. Nickel-based catalysts are widely used in DRM, and the use of zeolites as support stands out due to their uniform microporosity and high thermal stability. Hierarchical zeolites, modified by dealumination and desilication, can improve catalytic performance. This study analyzed the effect of impregnating 3.0 % nickel during treatments performed on USY hierarchical zeolites applied to DRM.

Keywords: Dry reforming of methane; Hierarchical zeolites; Dealumination; Dessilication.

Introdução

Embora o biogás possua um potencial significativo, sua recuperação e aproveitamento no Brasil ainda são bastante limitados em relação à sua capacidade real. Uma abordagem promissora para otimizar o uso do biogás e, ao mesmo tempo, reduzir as emissões de gases que contribuem para o efeito estufa, é a reforma seca do metano. O gás de síntese produzido nesse processo é valioso, sendo empregado na geração de hidrogênio para refinarias, produção de amônia e células a combustível (1).

Catalisadores de níquel são amplamente utilizados na reforma seca devido ao baixo custo e alta disponibilidade, mas têm como desvantagem a tendência à formação de coque. Para reduzir esse efeito e melhorar a resistência à desativação, é essencial controlar o tamanho das partículas metálicas e selecionar adequadamente o suporte (2).

Nesse contexto, as zeólitas se destacam como suportes catalíticos promissores. Elas oferecem alta dispersão metálica, estabilidade térmica e microporosidade uniforme. As zeólitas hierárquicas representam um avanço ao combinar áreas micro e mesoporosas, criando um ambiente ideal para centros metálicos bem definidos e para a alta dispersão do metal (2). Este estudo investigou o efeito da impregnação de níquel (3,0 % em peso) durante os

processos de desaluminização/dessilicação em zeólitas USY para a DRM.

Experimental

A zeólita USY foi modificada segundo metodologia de Verboekend et al. (3), passando por dois tratamentos consecutivos: desaluminização com EDTA 0,07 mol/L a 100 °C por 6 h e dessilicação com NaOH 0,8 mol/L e TPAOH 0,05 mol/L a 65 °C por 30 min, ambos em sistema de refluxo. As amostras foram impregnadas com 3,0 % em peso de níquel em diferentes etapas: antes (Ni/USY_IDD), entre (Ni/USY_DID) e após (Ni/USY_DDI) os tratamentos. Adicionalmente, um catalisador Ni/USY não tratado, também foi preparado com 3,0 % de níquel. Os catalisadores foram caracterizados por Adsorção de N₂, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Redução à Temperatura Programada (TPR), Microscopia Eletrônica Transmissão (MET) e Análise Termogravimétrica (ATG). A reação de DRM foi conduzida a 800 °C, com razão molar CH₄/CO₂ de 1:1 por 24 h.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização textural, razão Si/Al, redutibilidade do Ni determinada por TPR e diâmetro médio das partículas de Ni obtido por MET.

Tabela 1. Caracterização dos catalisadores.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	Redução (%)	Razão Si/Al	Diâmetro médio do Ni (nm)
USY	747	0,066	-	2,6	-
Ni/USY	672	0,062	78,7	2,5	24
Ni/USY_IDD	717	0,108	14,0	3,5	7
Ni/USY_DID	536	0,165	31,0	3,6	19
Ni/USY_DDI	538	0,125	88,0	3,5	23

A análise de DRX dos catalisadores reduzidos e passivados revelou que a estrutura FAU foi mantida após os tratamentos, embora com uma redução na intensidade das linhas, sugerindo menor cristalinidade. A ausência da linha de Ni⁰ foi atribuída ao baixo teor e/ou à alta dispersão do metal. Notou-se um aumento da razão Si/Al de 2,5 para 3,5–3,6 após os tratamentos, indicando que a desaluminização foi o processo predominante em relação a dessilicação. Observou-se também uma redução na área específica e um aumento da mesoporosidade após o tratamento ácido-básico.

As análises de TPR mostraram consumo de hidrogênio acima de 400 °C e baixa redutibilidade nas amostras Ni/USY_IDD e Ni/USY_DID, possivelmente devido à migração de espécies Ni²⁺ para poros de menor tamanho, dificultando o acesso ao gás redutor. A distribuição do tamanho das partículas de Ni variou conforme o estágio de impregnação: o catalisador Ni/USY_DID (diâmetro médio = 19 nm) apresentou 49 % das partículas inferiores a 10 nm, enquanto o Ni/USY_DDI teve predominância de partículas entre 10–20 nm (54 %). O catalisador Ni/USY exibiu uma ampla distribuição, com diâmetro médio igual a 24 nm, ao passo que o Ni/USY_IDD apresentou 97 % das partículas com menos de 10 nm e tamanho médio de 7 nm.

A Figura 1 apresenta os resultados de conversão de metano e CO₂ durante a DRM a 800 °C por 24h. Os catalisadores tratados apresentaram maior conversão inicial de metano que a amostra não tratada, com destaque para o Ni/USY_DDI (76 %). O catalisador Ni/USY_DID mostrou a melhor estabilidade ao longo das 24 h de reação. Para todos os catalisadores, ocorreu uma diminuição da conversão com o tempo de reação, que foi acompanhada por uma diminuição da seletividade para H₂ e um aumento da seletividade para CO. A razão H₂/CO abaixo de 1 indicou a ocorrência da reação reversa de deslocamento de água (2).

O desempenho catalítico foi influenciado pelo volume de mesoporos e pela redutibilidade do Ni, embora não de forma linear. A impregnação antes ou entre os tratamentos

favoreceu a dispersão de Ni, mas também pode ter limitado seu acesso.

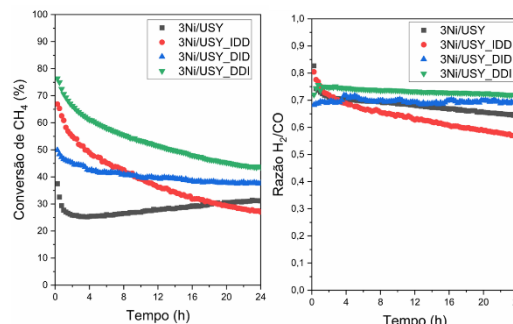


Figura 1 Conversões de metano (a) e razão H₂/CO (b) para a DRM a 800 °C, com uma razão molar CH₄/CO₂ = 1.

A ATG revelou baixa deposição de carbono, quantificada pelas seguintes taxas de formação de carbono (mgC/gcat.h.μmolCH₄conv), em ordem decrescente: 3Ni/USY (0,0072), 3Ni/USY_IDD (0,0043), 3Ni/USY_DID (0,0034) e 3Ni/USY_DDI (0,0008). O catalisador não tratado exibiu a maior taxa de formação de carbono e todos os catalisadores apresentaram sinterização da partícula metálica após DRM a 800 °C e 24 h de operação.

Conclusões

Os resultados indicaram que os tratamentos não provocaram colapso na estrutura da zeólita e promoveram um aumento no volume de mesoporos em todas as amostras. A conversão de metano foi superior nas amostras submetidas a tratamento em relação à zeólita não tratada, embora tenha sido observada uma perda de atividade catalítica ao longo do tempo, especialmente para a amostra Ni/USY_IDD. Grande parte das partículas metálicas de níquel migrou para os poros menores da estrutura USY, promovendo maior dispersão metálica. No entanto, essa localização dificultou o acesso do CH₄ e do CO₂ aos sítios ativos metálicos e básicos, limitando, assim, o desempenho catalítico em condições reacionais prolongadas.

Agradecimentos

C.A.H. agradece ao Programa Prociência (UERJ). 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. Wang; et al., *Int. J. Hydrogen Energy*. **2021**, 46, 5852–5874.
2. X. Xie; et al., *Int. J. Hydrogen Energy*. **2023**, 48, 7319–7336.
3. D. Verboekend; G. Vilé; J. Pérez-Ramírez, *AdvFunct Mater*. **2012**, 22, 916–928.