Encontro Nacional do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP - 2026

Concepção e Desenvolvimento de Catalisador Core-shell $Ni/SiO_2@SiO_2$ com Alta Resistência ao Coqueamento na Reforma a Seco do Metano

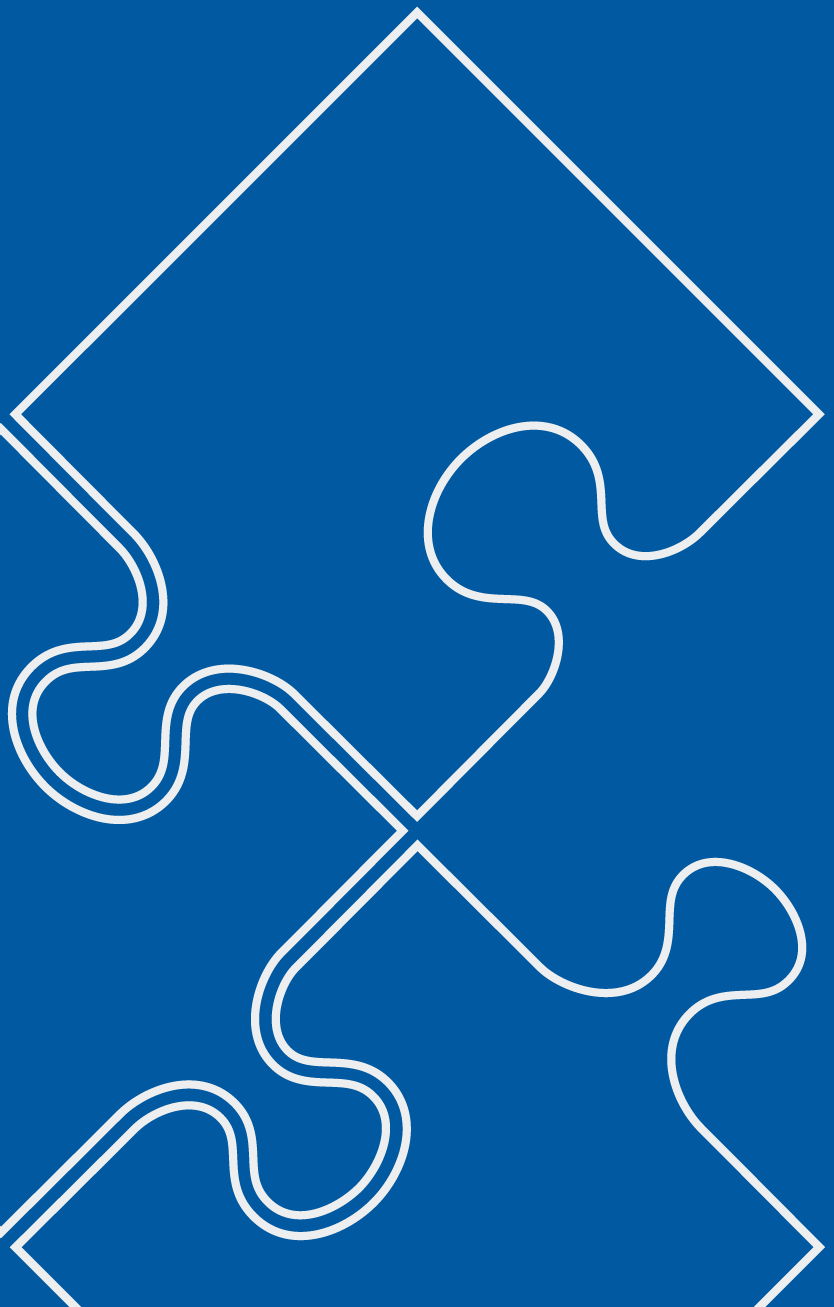
Beatriz Silva Ojaimi; Mohand Benachour; Nelson Medeiros de Lima Filho.

PRH30/UFPE

Tipo de bolsa: Mestrado

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Gestão:



#1

Introdução

Introdução

- A crescente demanda energética e as emissões de gases de efeito estufa reforçam a busca por tecnologias de descarbonização;
- Apesar do avanço das fontes renováveis, os combustíveis fósseis ainda apresentam elevada participação na matriz energética global;
- Nesse contexto, a reforma a seco do metano (DRM) permite a conversão simultânea de CH_4 e CO_2 em gás de síntese (H_2 + CO).



OPINION

CLIMATE CHANGE: LET'S KEEP THE SPIRIT OF PARIS ALIVE!

Reação global da reforma: $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H = +247\ kJ.mol^{-1}$ (1)

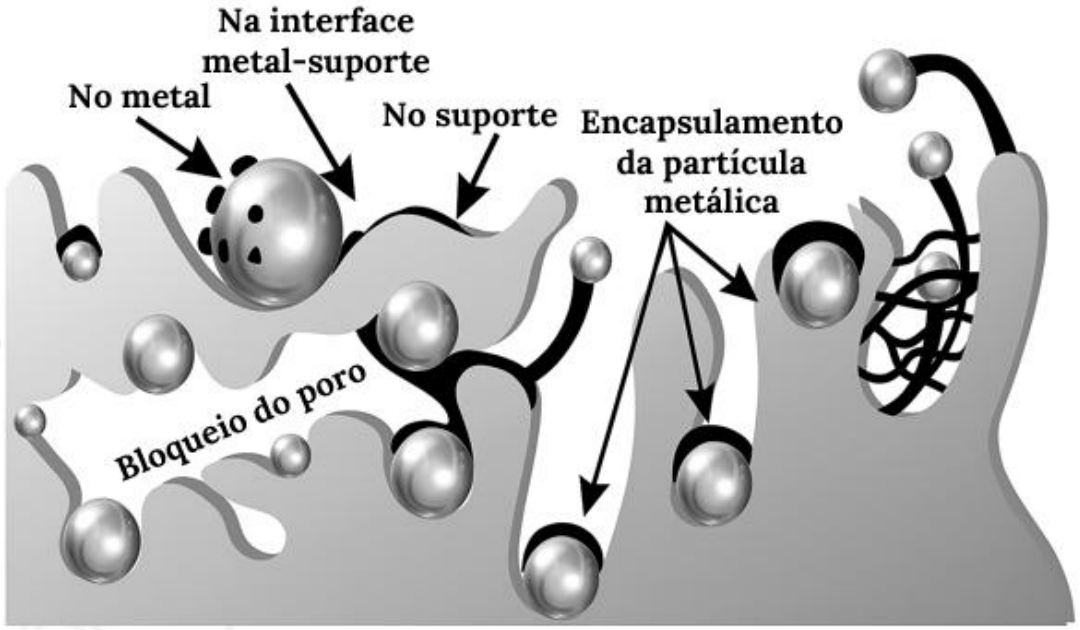
Decomposição do metano: $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H = +75\ kJ.mol^{-1}$ (2)

Reação de Boudouard: $2CO \leftrightarrow C + CO_2 \quad \Delta H = -172\ kJ.mol^{-1}$ (3)

Water-gas shift reversa: $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H = +41\ kJ.mol^{-1}$ (4)

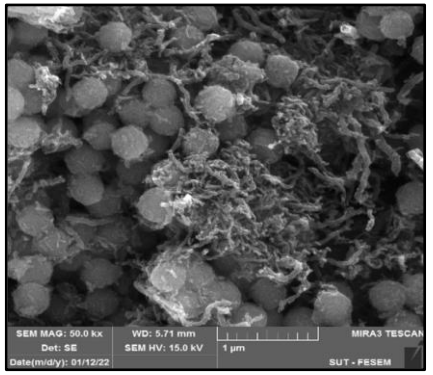
Introdução

Desativação catalítica



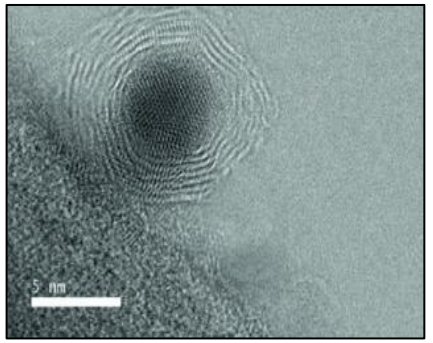
Fonte: Adaptado de Baharudin *et al. (2022)*.

- Entupimento dos poros
- Expansão do leito catalítico
- Bloqueio do reator



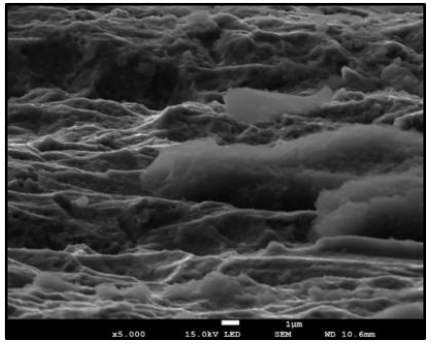
Nanotubos

Fonte:
Choi *et al.* (2024).



Grafítico

Fonte:
Araiza *et al.* (2021).



Pirolítico

Fonte:
Velkavrh *et al.* (2019).

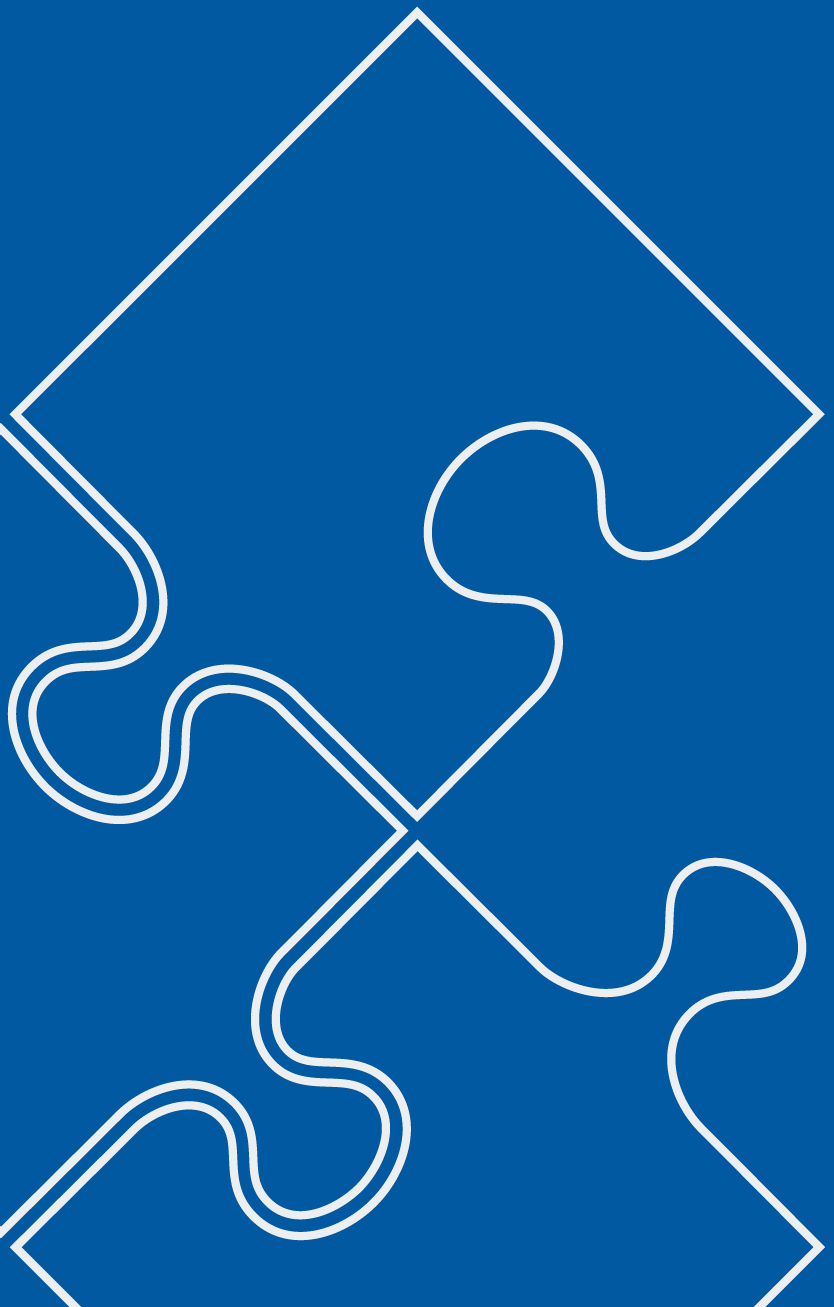
Introdução

Objetivos

Desenvolver catalisadores core–shell $Ni/SiO_2@SiO_2$ para aplicação DRM, buscando otimizar o equilíbrio entre atividade catalítica e resistência à desativação por coqueamento e sinterização, em comparação ao catalisador convencional Ni/SiO_2.

Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores $Ni/SiO_2@SiO_2$ com diferentes espessuras de casca e o catalisador convencional Ni/SiO_2 de referência;
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na DRM em diferentes temperaturas e velocidades espaciais horárias (GHSV);
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores sob condições severas de reação;
- Quantificar e caracterizar a formação de coque e avaliar a sinterização das partículas de Ni após a reação.



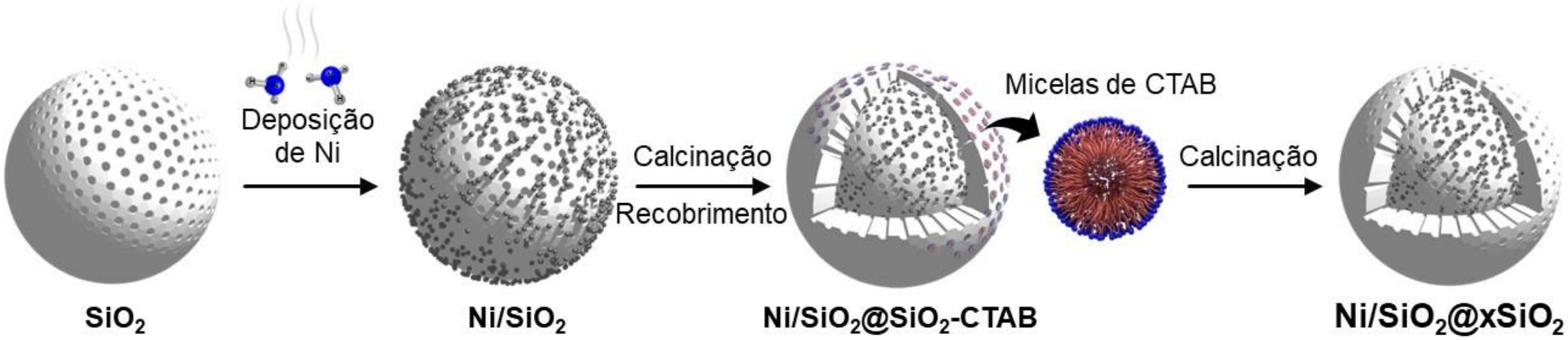
#2

Metodologia

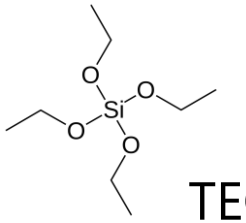
2.1 Preparo dos catalisadores
2.2 Caracterizações
2.3 Avaliação catalítica

Metodologia

2.1 Preparo dos catalisadores



Metodologia



TEOS

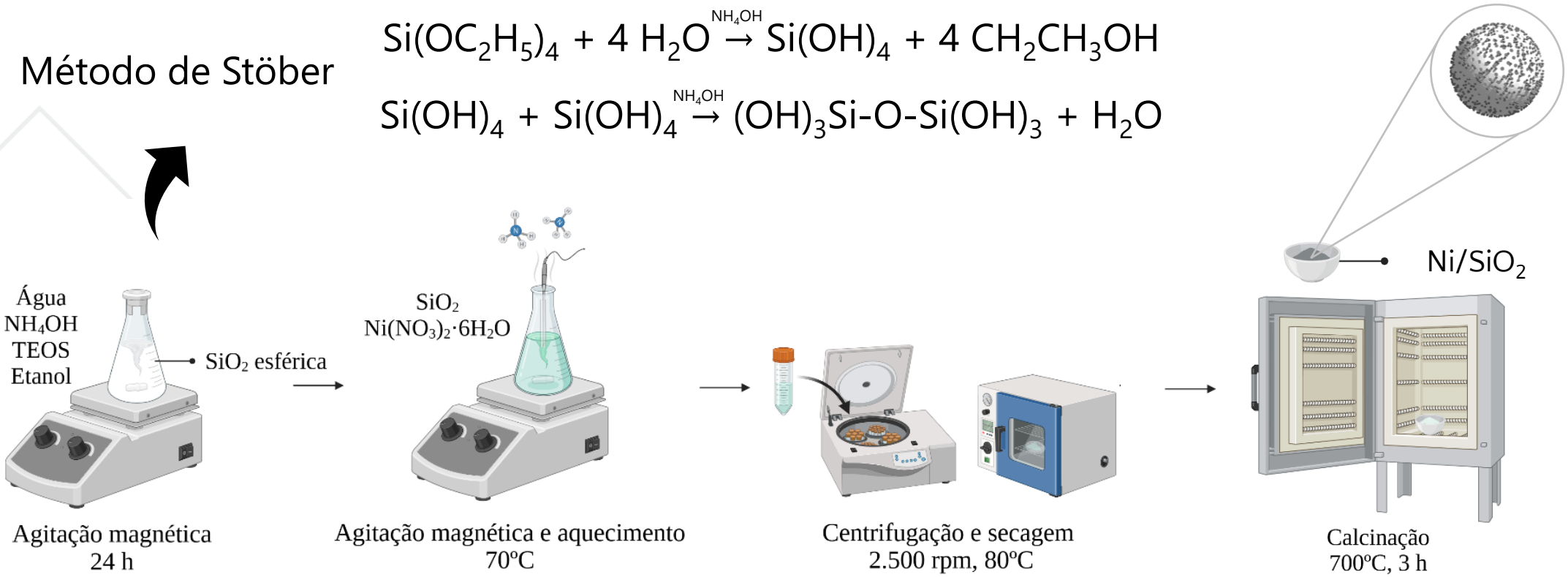
2.1 Preparo dos catalisadores

Síntese do catalisador suportado Ni/SiO_2

Método de Stöber

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4\ H_2O \xrightarrow{NH_4OH} Si(OH)_4 + 4\ CH_2CH_3OH$$

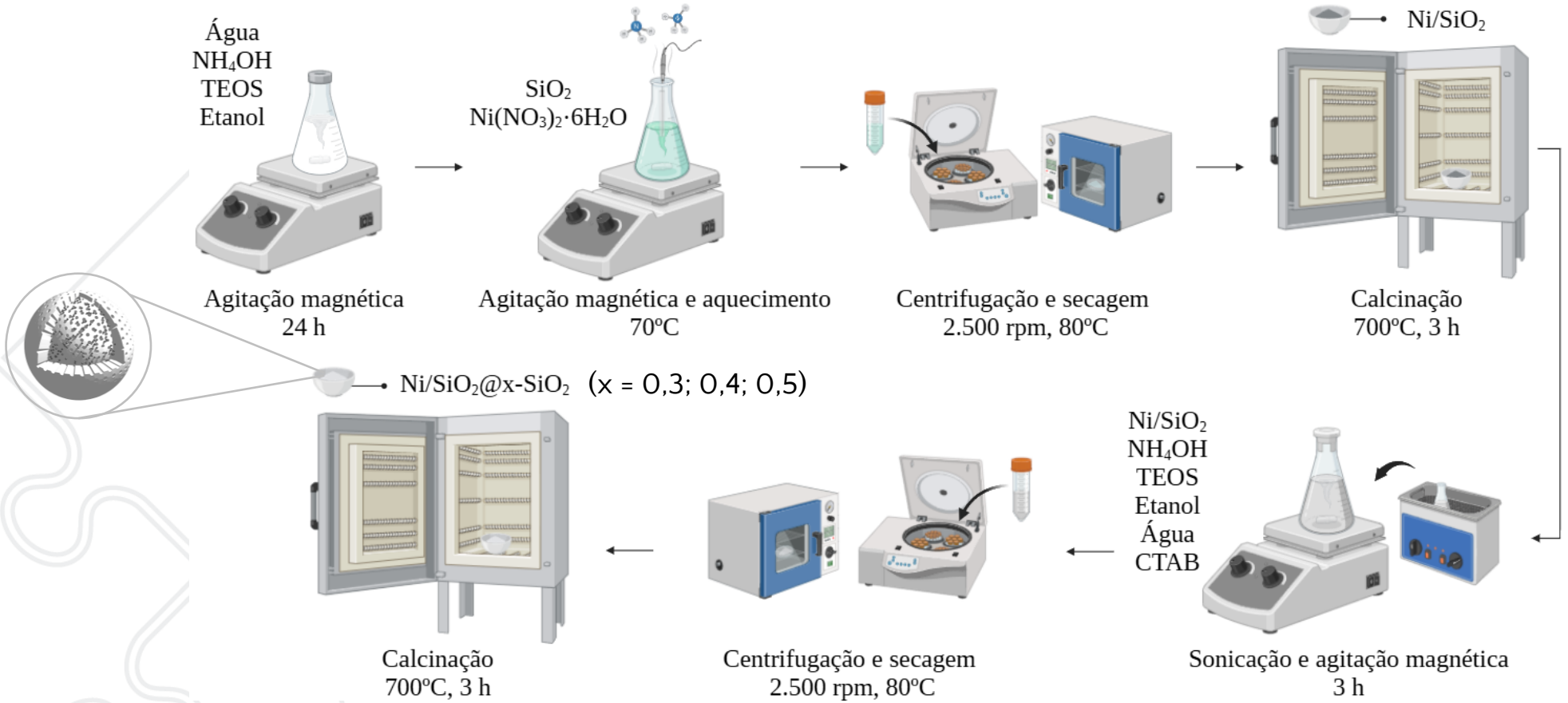
$$Si(OH)_4 + Si(OH)_4 \xrightarrow{NH_4OH} (OH)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_3 + H_2O$$



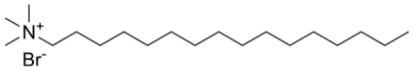
Metodologia

2.1 Preparo dos catalisadores

Síntese do catalisador core-shell ($Ni/SiO_2@xSiO_2$) com diferentes espessuras de casca



Surfactante catiônico

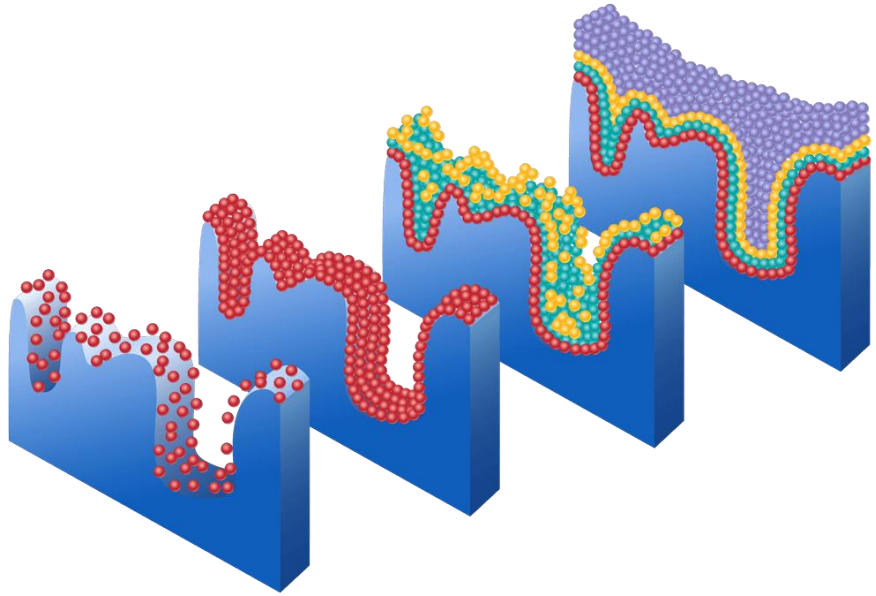


CTAB

Metodologia

2.2 Caracterizações

- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)
- Adsorção-dessorção de N_2 a 77 K
- Difração de Raios X (DRX)
- Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)
- Redução Programada por Temperatura (TPR-H_2)
- Termogravimetria (TGA)
- Espectroscopia Raman



Fonte: Micromeritics.

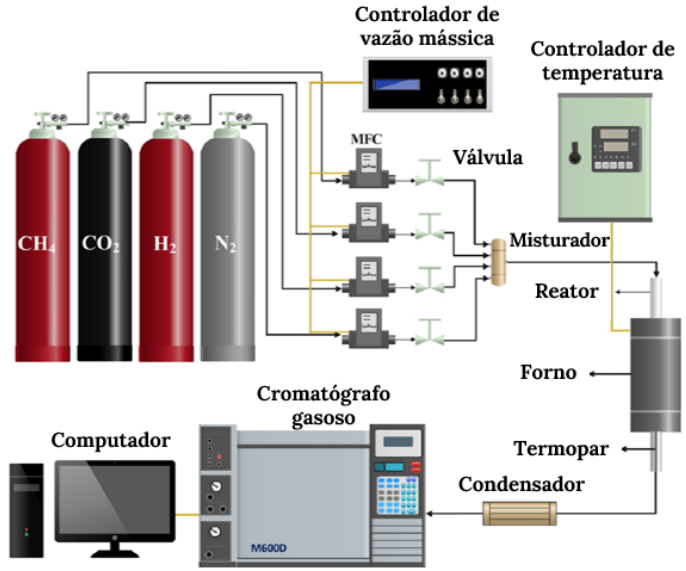
Metodologia

2.3 Avaliação catalítica

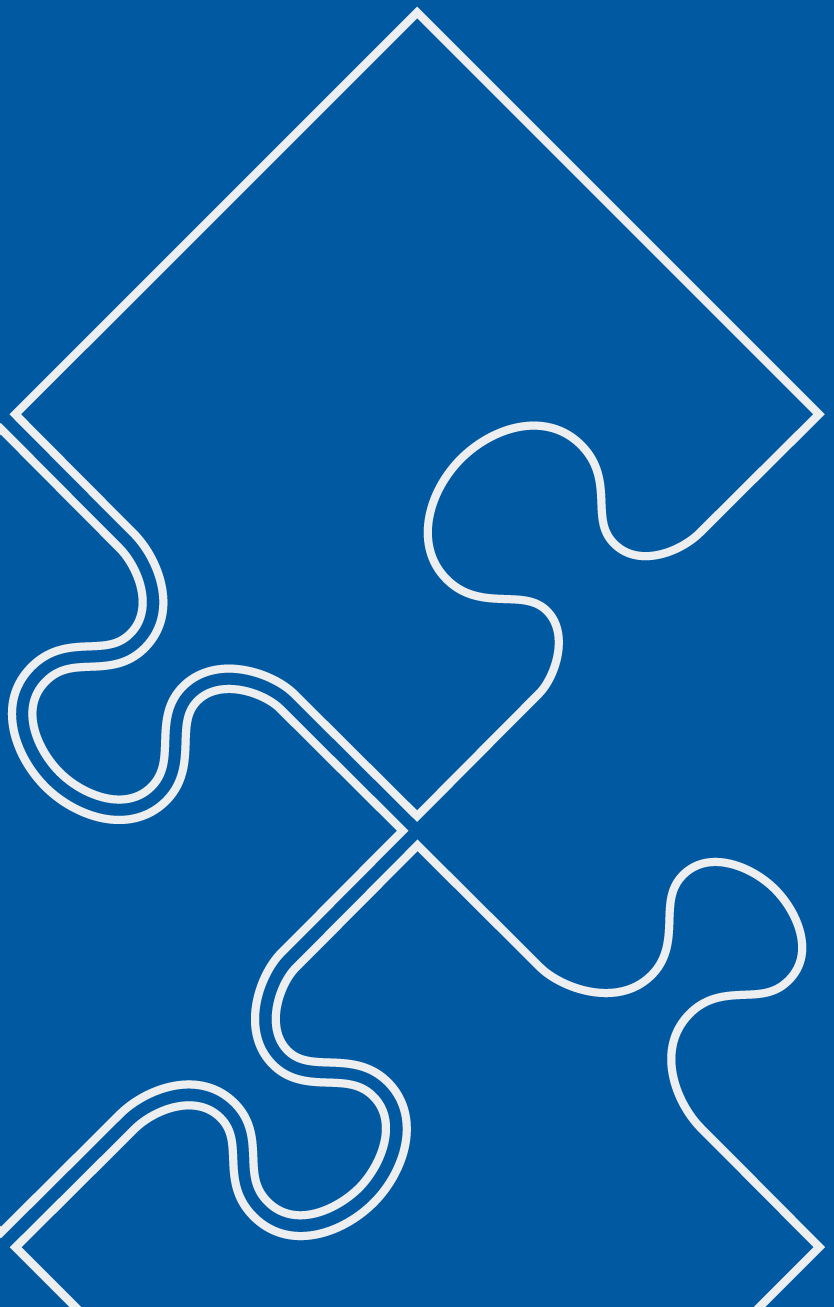
- Redução *in situ* dos catalisadores (700 °C, 3 h, 80% H_2 e 20% Ar)
- Foram variados os parâmetros:
  - Temperatura
  - Velocidade Espacial Horária do Gás (GHSV)
- Estudo da estabilidade

Reator diferencial acoplado a um cromatógrafo a gás





Fonte: Adaptado de Kaviani *et al. (2022)*.



#3

Resultados

3.1 Caracterizações

3.2 Avaliação catalítica

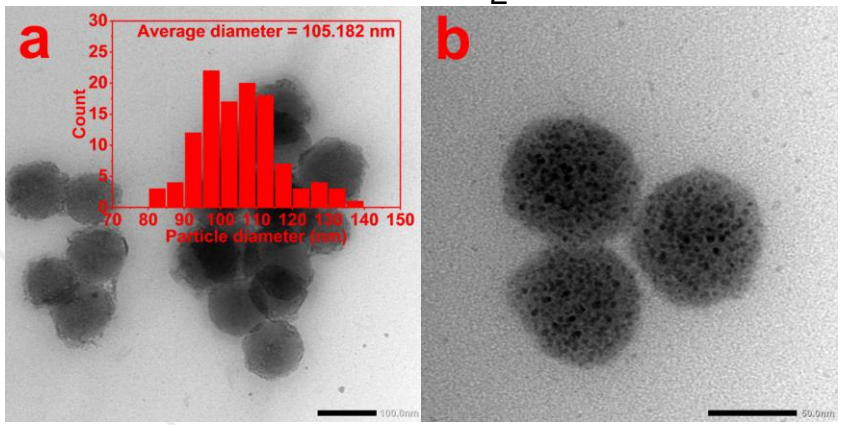
3.3 Caracterizações pós-reacionais

Resultados e discussão

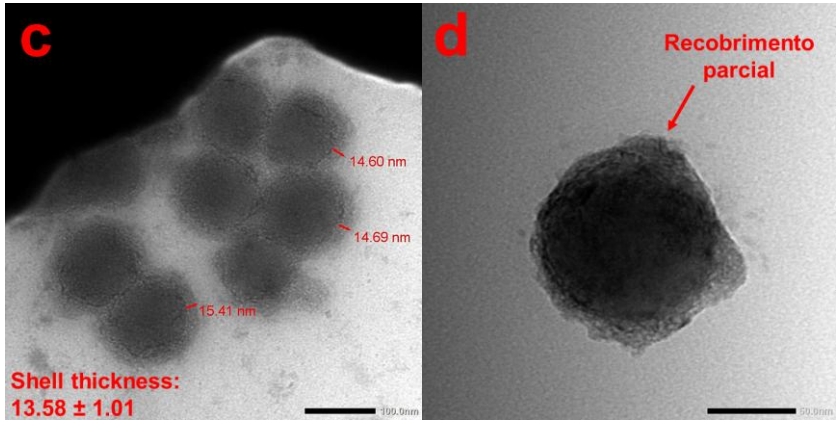
3.1 Caracterizações

Microscopia Eletrônica de Transmissão (120 kV)

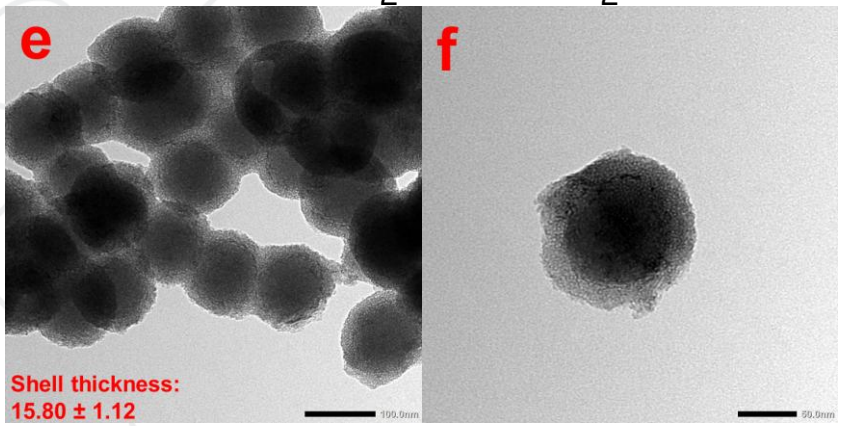
Ni/SiO_2



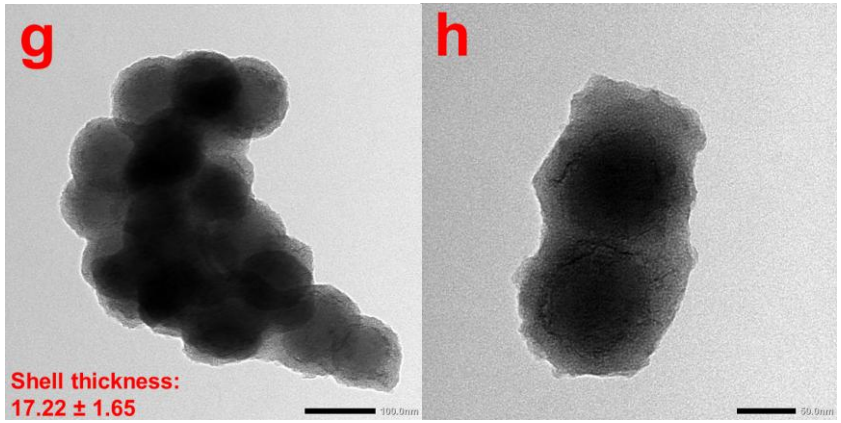
$Ni/SiO_2@0.3SiO_2$



$Ni/SiO_2@0.4SiO_2$



$Ni/SiO_2@0.5SiO_2$



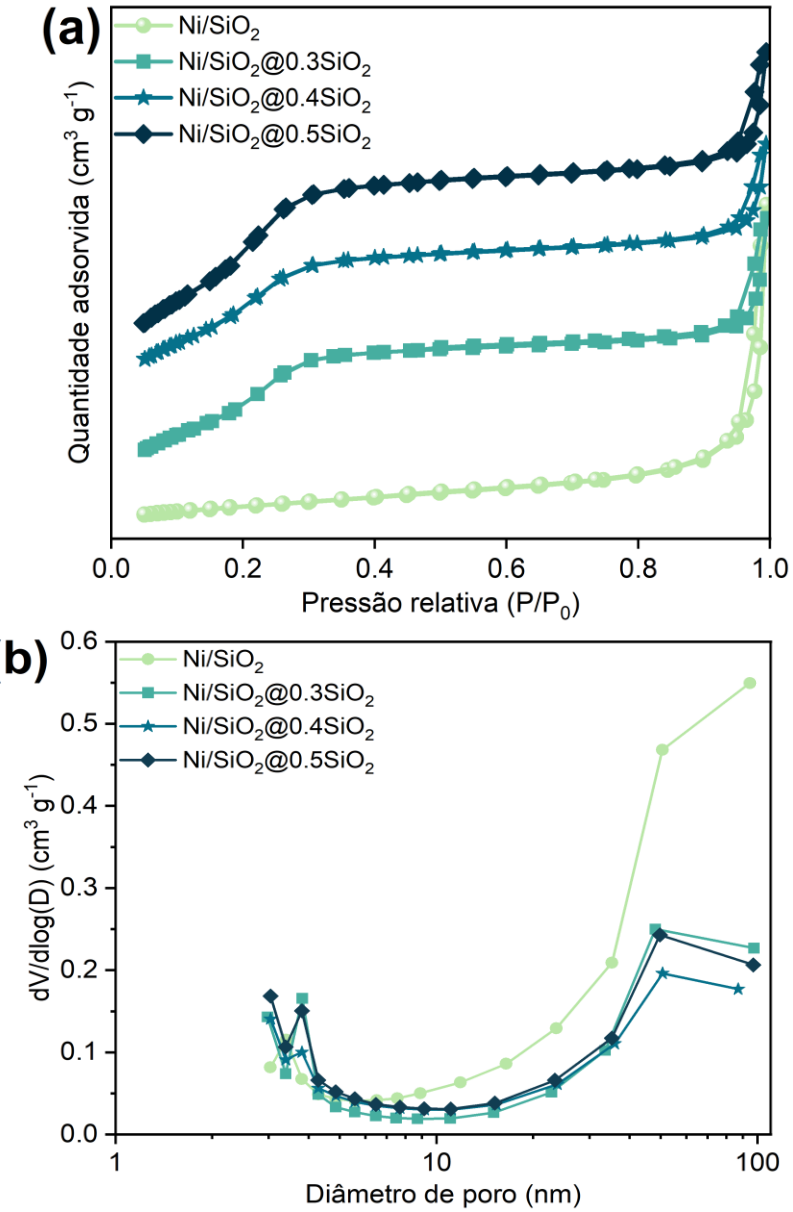
Resultados e discussão

3.1 Caracterizações

Adsorção/dessorção de N_2

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores.

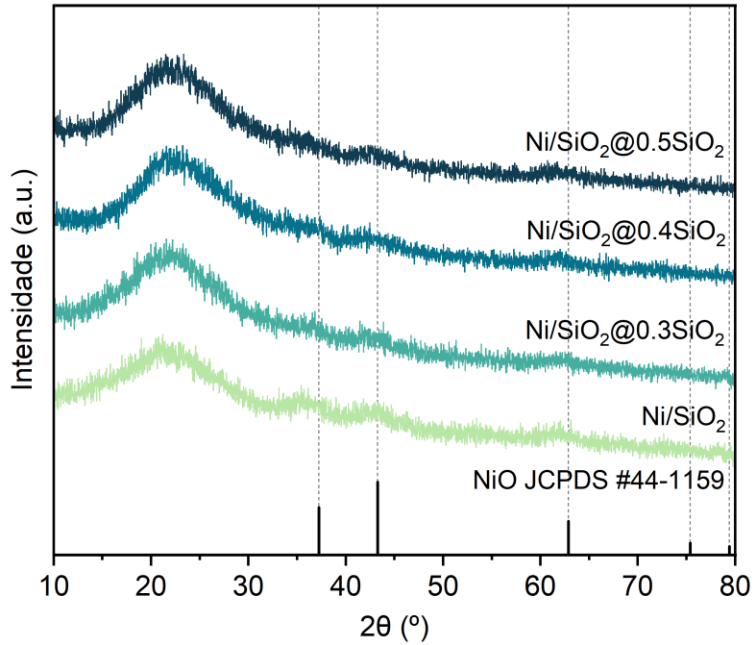
Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (nm)
Ni/SiO_2	96.29	0.25	25.57
$Ni/SiO_2@0.3SiO_2$	484.55	0.34	16.45
$Ni/SiO_2@0.4SiO_2$	521.26	0.35	15.12
$Ni/SiO_2@0.5SiO_2$	704.15	0.45	14.89



Resultados e discussão

3.1 Caracterizações

Difração de Raios-X (DRX) e Espectrometria de absorção atômica (EAA)



- Picos de difração relacionados às fases de NiO: 37,2º, 43,2º e 62,9º;
- Ausência de picos cristalinos intensos.

Tabela 2. Teor de níquel estimado por EAA.

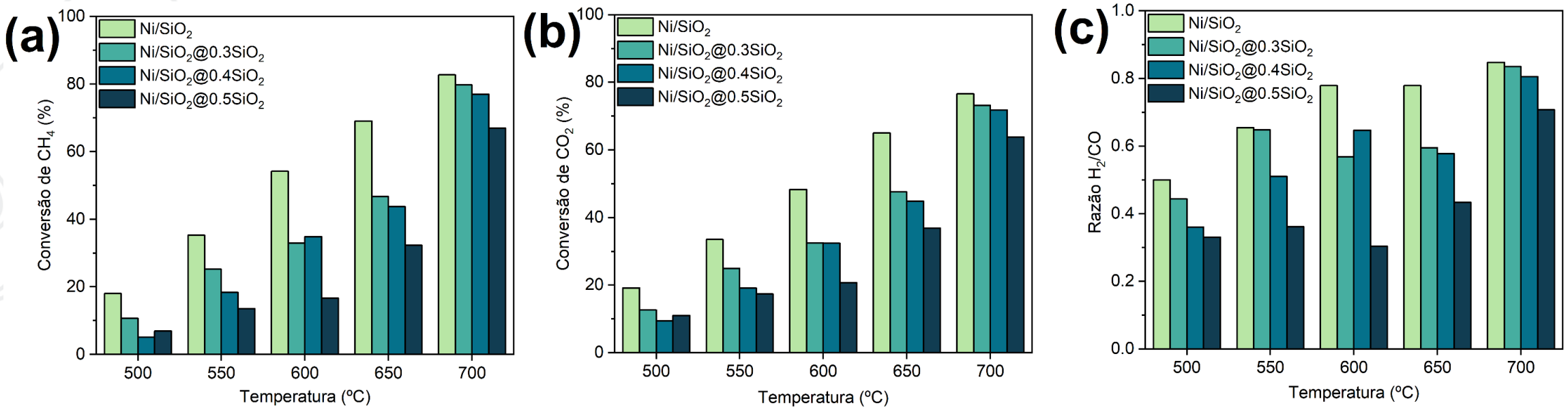
Amostra	Ni (%)
Ni/SiO_2	5,42
$Ni/SiO_2@0.3SiO_2$	4,14
$Ni/SiO_2@0.4SiO_2$	3,94
$Ni/SiO_2@0.5SiO_2$	3,82

Resultados e discussão

3.2 Avaliação catalítica

Efeitos da temperatura

Faixa avaliada: 500-700ºC; Condições: 50 mL/min e 1:1,5:1 de Ar:CH_4:CO_2, 0,1 g de catalisador e GHSV de 30.000 mL h^{-1} g^{-1}.

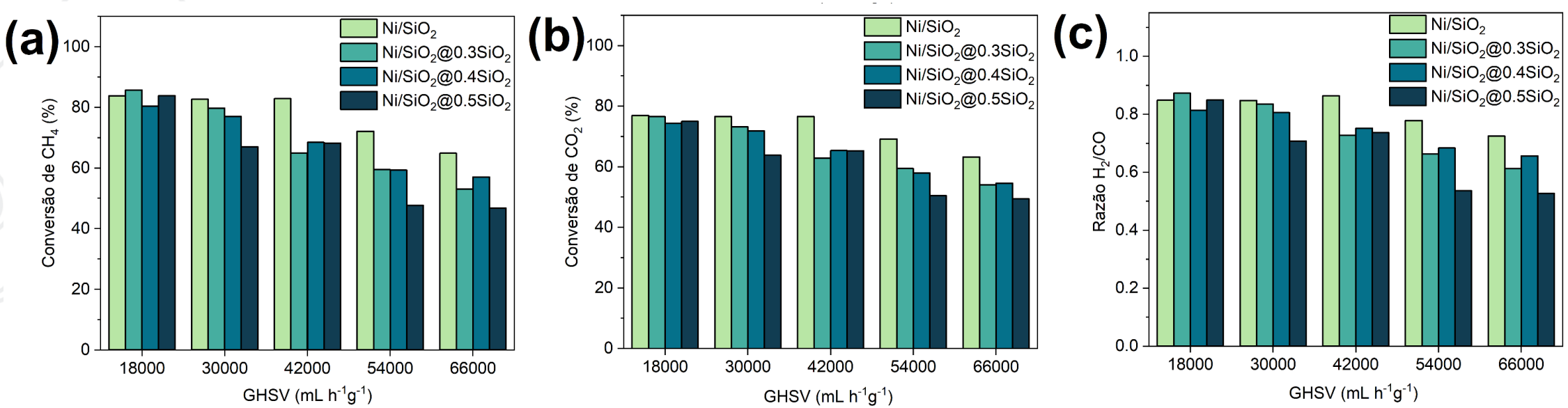


Resultados e discussão

3.2 Avaliação catalítica

Efeitos do GHSV

Faixa avaliada: 30.000-66.000 mL h^{-1} g^{-1}; Condições: 700ºC, 1:1,5:1 de Ar:CH_4:CO_2 e 0,1 g de catalisador.

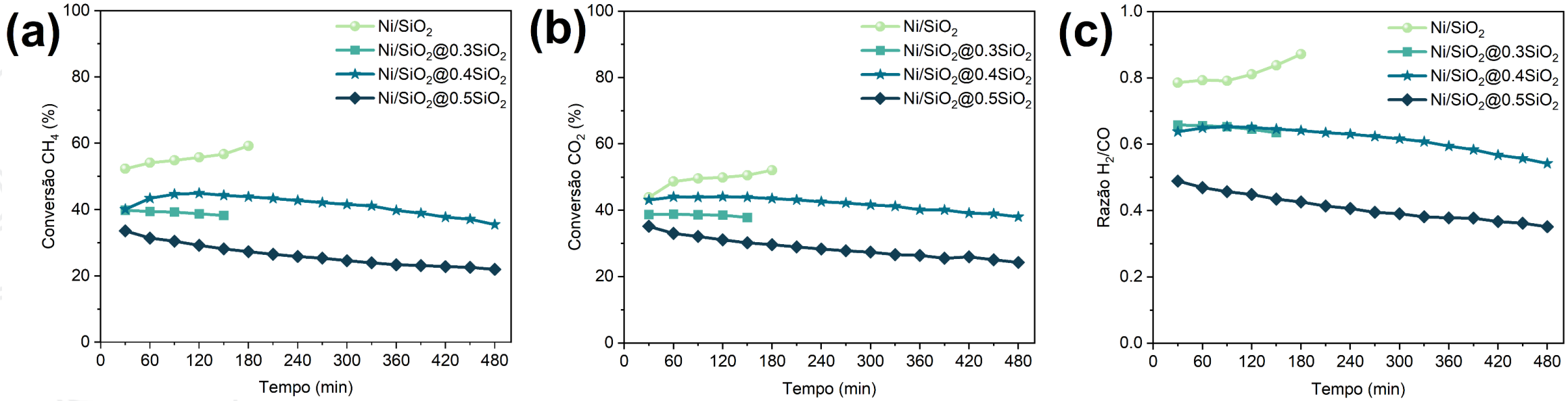


Resultados e discussão

3.2 Avaliação catalítica

Teste de estabilidade

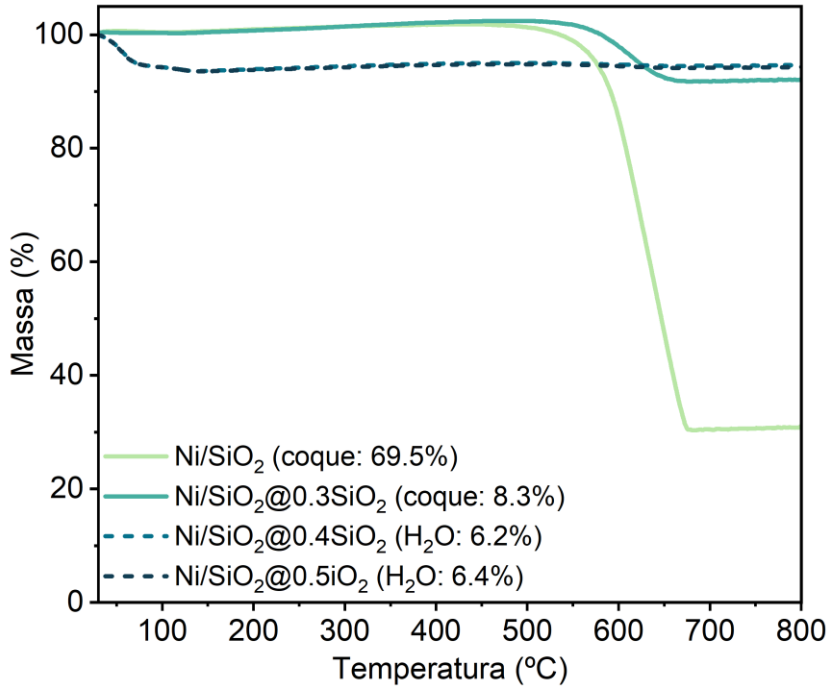
Condições: T = 600ºC, m_{cat} = 0,1 g, vazão de alimentação: 70 mL/min com razão de 1:1,5:1 de Ar:CH_4:CO_2 e GHSV = 42.000 mL h^{-1} g^{-1}.



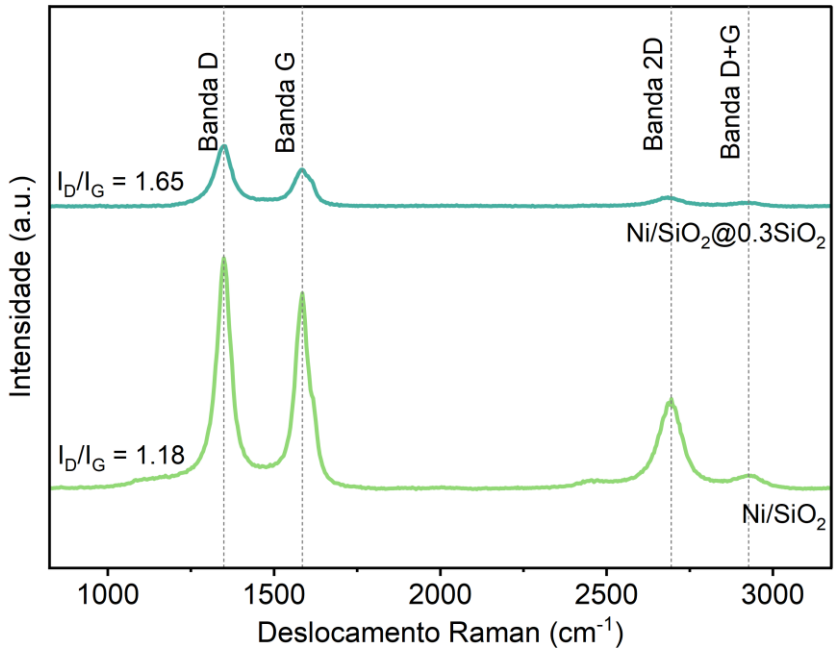
Resultados e discussão

3.3 Caracterizações pós-reacionais

Análise termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia Raman



Coque estável (perda em altas T)



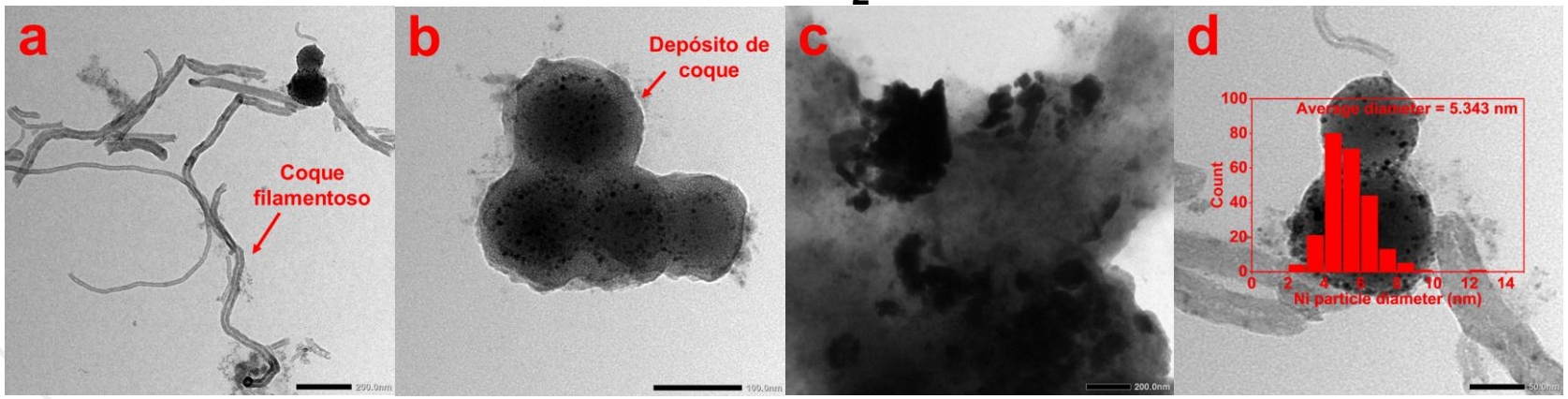
Presença de carbono grafítico

Resultados e discussão

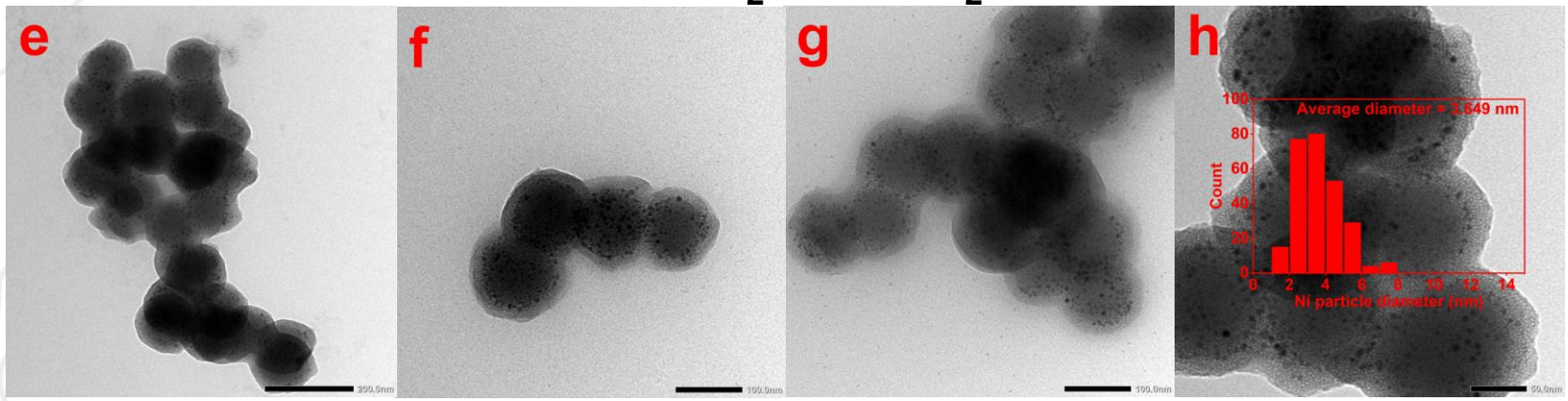
3.3 Caracterizações pós-reacionais

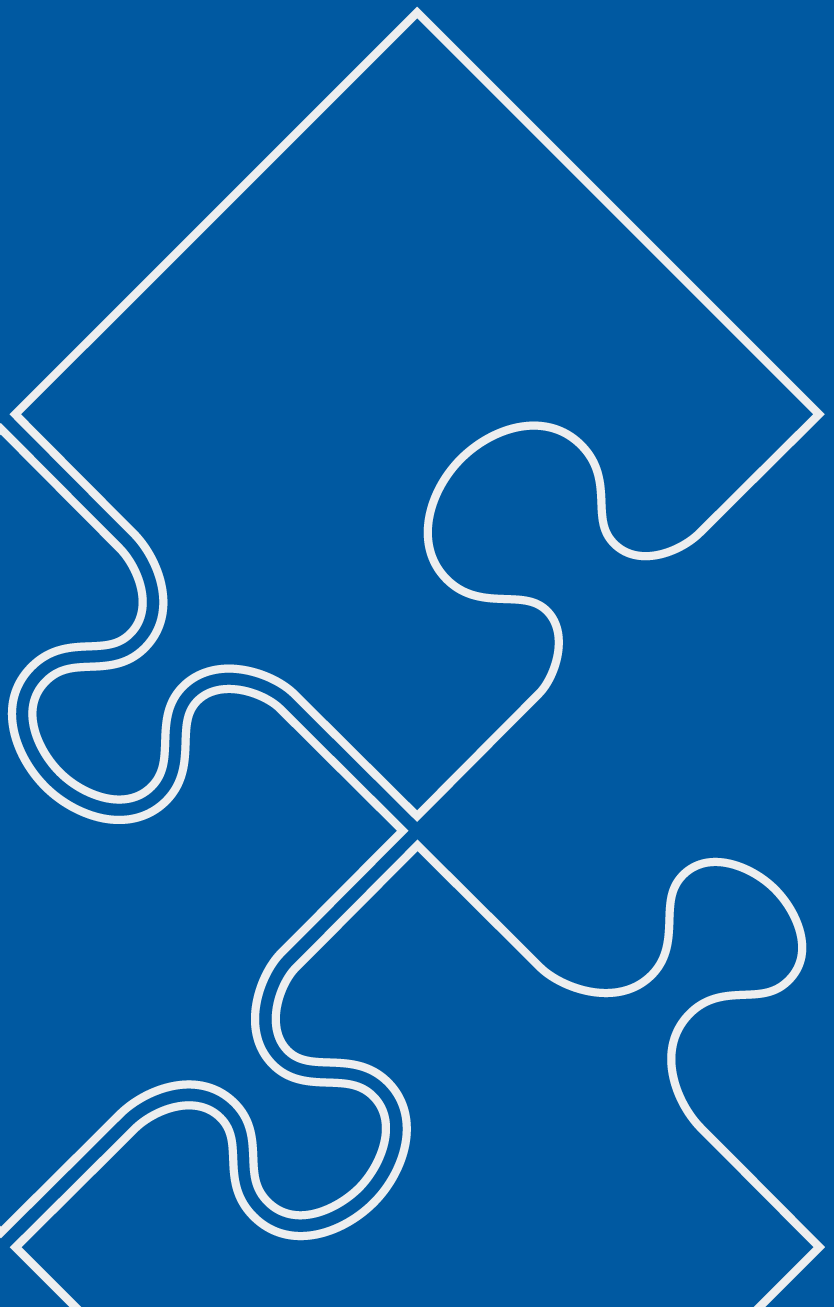
Microscopia Eletrônica de Transmissão (120 kV)

Ni/SiO_2



$Ni/SiO_2@0.4SiO_2$





#4

Conclusões

Conclusões

- Foi confirmada a formação do sistema *core-shell* e foi possível realizar a otimização do material de acordo com a espessura da casca;
- O catalisador $Ni/SiO_2@0.4SiO_2$ apresentou melhor balanço entre estabilidade e atividade;
- A presença da casca de sílica foi eficaz em suprimir os principais mecanismos de desativação catalítica na DRM.

Resistência ao coqueamento

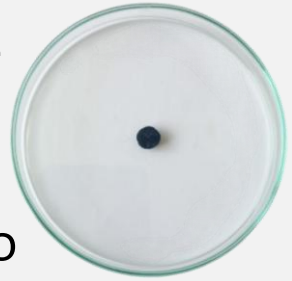
$Ni/SiO_2@0.4SiO_2$

Sem coque detectável
Estável por 8 h a 600 °C

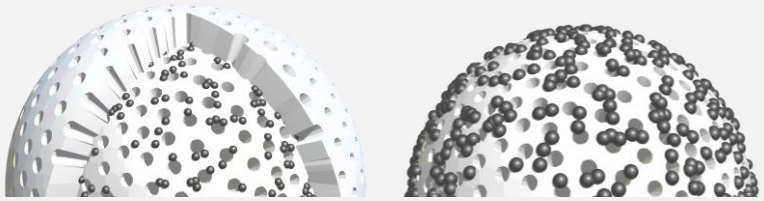


Ni/SiO_2

69.5% de carbono
Bloqueio parcial do reator

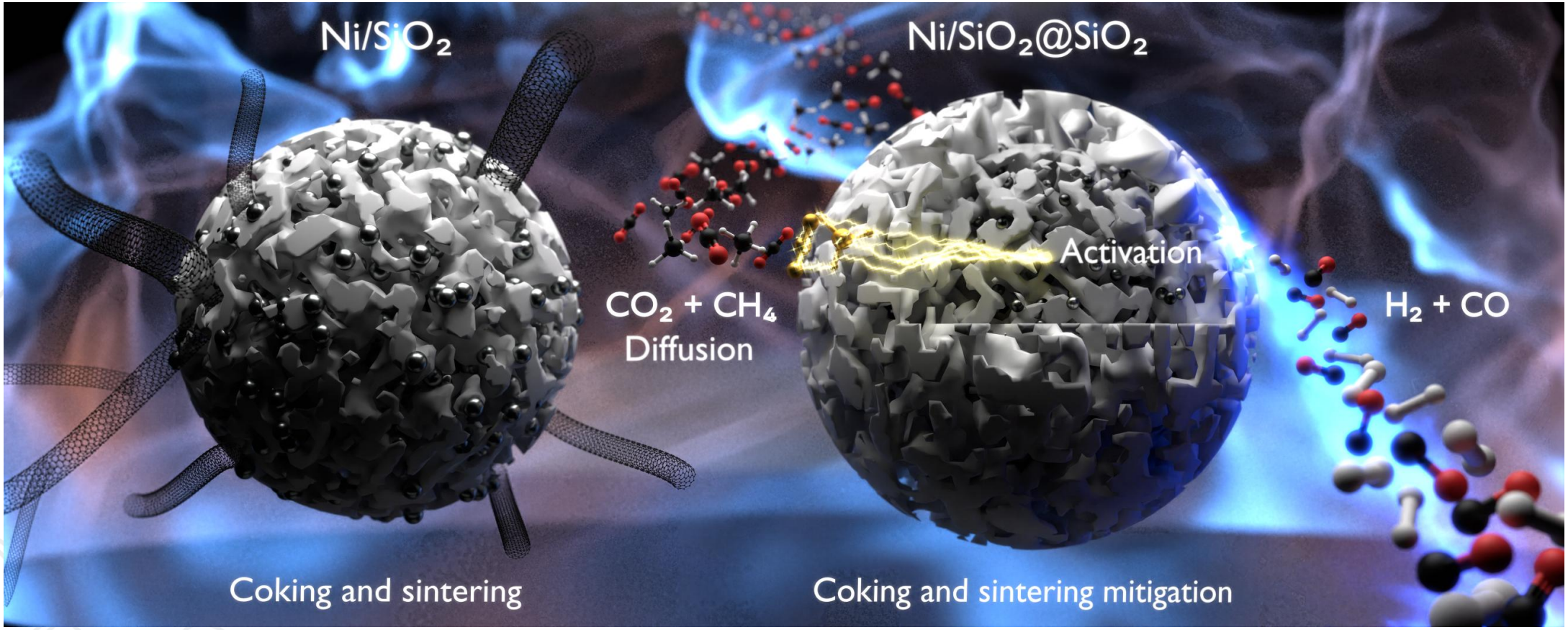


Supressão da sinterização



Menores partículas de Ni após a reação
3.65 vs. 5.34 nm

Conclusões



Elaboração própria no Blender.

Agradecimentos

UFPE

Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - PPGEQ

prh anp 30/UFPE

anp

Gestão:

FAPESP

LABORATÓRIO DE PROCESSOS CATALÍTICOS

CETENE
CENTRO DE TECNOLOGIAS ESTRATÉGICAS DO NORDESTE

Finep
INOVAÇÃO E PESQUISA

prh anp 30/UFPE

Beatriz Silva Ojaimi

Dados para contato

beatriz.ojaimi@ufpe.br


prh anp


anp
Gestão:
FAPESP