

ANÁLISE DE COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR MEIO DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL EM UM MICRO-REATOR

Palavras-Chave: HIDROGÊNIO, ETANOL, PERFORMANCE CATALÍTICA

Autores/as:

VITÓRIA CATAPANI POLETTI [FEQ - UNICAMP]

BRUNA GAVA FLORIAM [FEQ - UNICAMP]

Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO [FEQ - UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Ao passo que os combustíveis fósseis se tornam mais escassos e com oscilações de preços motivadas por ações políticas e as preocupações ambientais intensificam-se, formas de energia mais limpas, que contribuem para descarbonização dos combustíveis, podem ser consideradas o futuro da obtenção de energia, como já era mencionado alguns anos atrás (ROSEN, 2015). Assim, aspectos como potenciais energéticos e alto rendimento de processo são de grande relevância para suprir as demandas do mercado e serem competitivas frente aos combustíveis de origem fóssil, amplamente utilizados nos dias atuais (ROSEN, 2015), incluindo o Brasil (ANP2022). De fato, as novas alternativas devem ser desenvolvidas de forma a serem competitivas economicamente com as formas tradicionais e para tanto desenvolver processos que sejam eficientes é fundamental.

Neste cenário, o hidrogênio destaca-se pelo seu potencial energético, devido à sua enorme capacidade armazenadora e transportadora de energia, além de sua abundância natural, visto que é o elemento mais presente no universo (RAND, 2008). Sua obtenção se dá através de diversos métodos, o que o torna bastante viável e atrativo, de acordo com os recursos disponíveis em cada região e suas necessidades (ROSEN, 2015). Atualmente, o hidrogênio confirma-se como grande aposta para substituição dos combustíveis fósseis por sua alta eficiência, disponibilidade natural e por ser amigável ao meio ambiente (HU S. et. al., 2021).

O hidrogênio é um vetor energético, responsável pela estocagem e transporte da energia proveniente de outros recursos, renováveis ou não, a fim de, posteriormente, fornecê-la ao sistema desejado de forma controlada, assim como baterias (ESPIN, J. et.al., 2021). Dentre os métodos de obtenção de tal composto, o de utilização de combustíveis fósseis é o mais comum, sendo que até hoje este representa mais de 96% do método de produção, segundo PHAN T. et.al. (2022). Entretanto, estes emitem demasiada quantidade de CO₂ na atmosfera e caracterizam-se por serem fontes não

renováveis de energia. Assim sendo, métodos de obtenção pautados em energias renováveis como eólica, solar e da reforma de biocombustíveis (ROSEN, 2015), ganham relevância por serem menos prejudiciais ao meio ambiente.

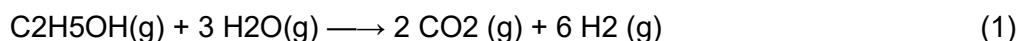
Apesar do hidrogênio apresentar diversos pontos favoráveis ao alcance de uma energia sustentável e ser considerado como grande alternativa a favor da conquista da descarbonização em setores diversos, como transporte, indústria e geração de energia e, conseqüentemente, da diminuição da poluição atmosférica e do efeito estufa (YUE M. et al. 2021), ainda existem desafios a serem enfrentados. Dentre eles, destacam-se os altos custos associados ao processo, gasto energético elevado para obtenção e a dificuldade de armazenamento do H₂ (HOSSEINI, S.; BUTLER, B., 2019). Neste sentido, destaca-se a necessidade de investimentos e pesquisas que visem tecnologias com maiores rentabilidades de processo, levando à diminuição dos desperdícios de energia e à garantia de alta conversão, além de pesquisas que abordem aspectos sociais e econômicos que permitam a integração desta tecnologia (YUE M. et al. 2021). Desta forma, alcançando tais objetivos, o hidrogênio pode ser um vetor energético bastante viável para o futuro sustentável da energia, como já previsto (HARYANTO, 2005).

Deste modo, pesquisas e estudos experimentais auxiliam na escolha adequada de estratégias operacionais, objetivando alcançar a máxima eficiência na reação estudada. De acordo com BINELI (2013) e MACIEL FILHO, JARDINI e BINELI et. al (2017), estudos indicaram que a obtenção de hidrogênio a partir da reforma do etanol com rendimento próximo à 100% e a baixa formação de coque resultam em um aumento do potencial competitivo, até mesmo em grande escala de produção, frente aos combustíveis fósseis já estabelecidos no mercado, e abrem oportunidade de ainda maior crescimento para formas de obtenção de energia de modo sustentável e ambientalmente positiva.

Nesse sentido, é indispensável o estudo e seleção das condições adequadas ao processo escolhido para obtenção do hidrogênio de forma a determinar os catalisadores adequados ao processamento do combustível. Segundo SALAM (2020), esta é a chave para controlar o desempenho de uma reação. Assim, para tal determinação deve-se levar em consideração diversos fatores do processo, como porosidade, temperatura, área e composição da superfície utilizada, bem como as características do catalisador do processo, como tempo de vida, estabilidade catalítica e rendimento (BINELI, 2013; SALAM, 2020), em cada uma das diferentes composições catalíticas. Um projeto adequado do reator é também essencial para obterem-se altas conversões, com altos rendimentos e altas seletividades para a produção do H₂.

Diversos elementos podem ser utilizados para compor misturas catalíticas a fim de alcançar maiores rendimentos na reação de reforma a vapor do etanol (Equação 1) e avaliar a conversão de hidrogênio em estudos experimentais. Dentre eles, destacam-se metais básicos como cobre, cobalto e níquel e metais nobres, como rutênio, ródio e platina, sendo que a utilização dos compostos de níquel,

platina e ródio promovido com CeO₂ e La₂O₃ mostraram-se, de acordo com BINELI (2013), com os melhores desempenhos no processo catalítico de reforma a vapor do etanol.



Neste sentido, este trabalho visa analisar a conversão de hidrogênio a partir do uso de diferentes catalisadores em um microrreator de reforma a vapor do etanol, através de experimentos em uma unidade especialmente projetada e construída.

METODOLOGIA:

Os procedimentos metodológicos seguem os desenvolvimentos realizados por BINELI (2013), sendo a deposição dos catalisadores suportados nas paredes dos microcanais realizados pelo método de *washcoating* utilizando nanopartículas de óxidos metálicos.

O microrreator de microcanais utilizado é construído por Sinterização Direta de Metal por Laser (DMLS), a partir do processo de manufatura aditiva (também conhecido por impressão 3-D), utilizando o sistema EOSINT de Prototipagem Rápida existente do LOPCA para o estudo da reação de reforma a vapor do etanol para produção do gás Hidrogênio. As seguintes etapas são realizadas: familiarização da unidade experimental; escolha da composição dos catalisadores a serem testadas; deposição dos catalisadores sobre os microcanais; caracterização mediante MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios-X) e/ou XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X), para se conhecer e determinar as espécies químicas e o teor dos metais presentes nos catalisadores; realização de ensaios catalíticos no microrreator variando as condições de operação; caracterização dos produtos da reação e identificação das principais reações químicas mediante o uso de cromatografia gasosa. A eficiência e o rendimento da reação também serão calculados para sugerir a composição de catalisador mais estável e favorável à reação de reforma a vapor do etanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Durante a pesquisa, foi realizada a fabricação por manufatura aditiva (DMLS) de três reformadores utilizando a liga metálica de Ti64. Em seguida, deposição dos catalisadores foi realizada pelo método *washcoating* com nanopartículas de óxido de cério IV (CeO₂) como material suporte, seguido da impregnação por solução contendo níquel, níquel-cobre e níquel-cobalto como precursor metálico de fase ativa.

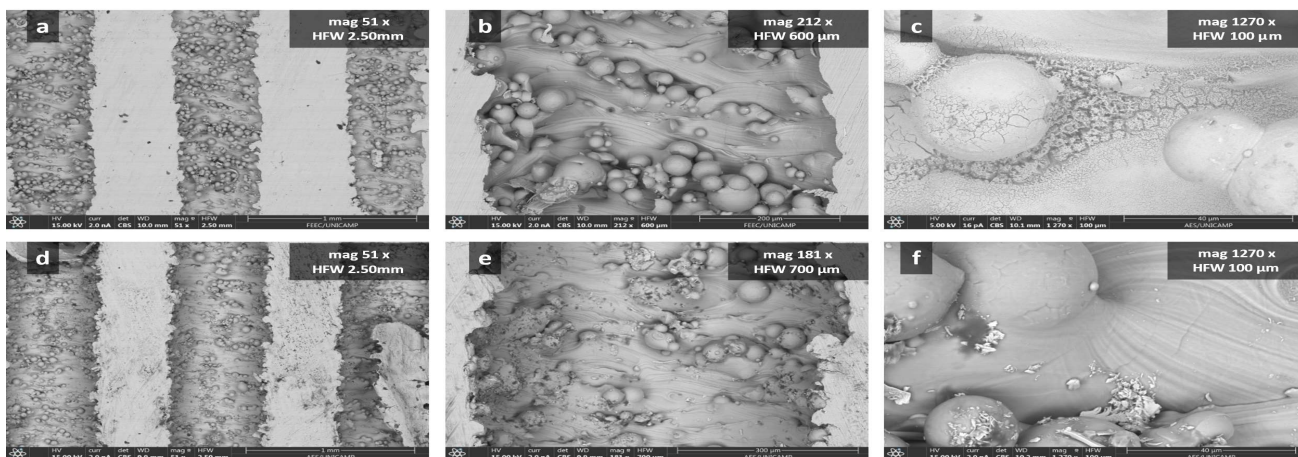


Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos reformadores de microcanais. As imagens (a), (b), e (c) são referentes ao microcanais do reformador após o processo de washcoating; As imagens (d), (e) e (f), referentes aos microcanais antes do processo.

Com o objetivo de se caracterizar os catalisadores, foram feitos testes MEV/EDS, microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios-X, e XPS, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, para se conhecer e determinar as espécies químicas e o teor dos metais presentes nos catalisadores. As imagens da Figura 1 mostram a superfície das placas sem e com a deposição dos catalisadores. Como se pode observar, a superfície é bastante irregular, devido ao processo de DMLS, apresentando estruturas porosa e rugosa devido a não completa sinterização das partículas e pelos pequenos aglomerados do pó metálico, o que é normal nesta forma de manufatura. Assim, para futuras fabricações pode ser proposto um processo adicional de limpeza dos microcanais com banho ultrassônico em solução de ácido nítrico. Através da análise de EDS não foi possível detectar a presença de presença do suporte catalítico e da fase ativa devido ao limite de detecção e a pequena quantidade relativa em relação ao material da liga de Ti64 a qual o reformador é constituído. Quanto as análises de XPS, foi possível observar a deposição do suporte catalítico (CeO_2) e das fases ativas em pequenas quantidades.

Os resultados das caracterizações mostram que para futuras deposições será necessário otimizar o processo de deposição do suporte. Assim, propõe-se buscar a obtenção de uma suspensão com menor tamanho de partículas, ou a quebra de aglomerados, usando um moinho vibratório, além do teste da adição de um dispersante.

CONCLUSÕES:

Com esta pesquisa pretende-se analisar a eficiência de diferentes composições de catalisadores no processo de obtenção de hidrogênio a partir de um microrreator de reforma a vapor de etanol, bem como realizar a avaliação do tempo de reação para o qual os catalisadores se mostram estáveis. Desta forma, até o momento, o método de impregnação por *washcoating* se mostrou adequado, conforme já mencionado na literatura, entretanto, é necessário a realização de uma etapa

de retirada do material excedente no processo de manufatura aditiva por meio de limpeza ultrassônica e avaliação do impacto do tamanho de das partículas do material catalítico, inicialmente pelos métodos de caracterização já utilizados.

BIBLIOGRAFIA

ANP - **Agência Nacional de Petróleo, gás Natural e Biocombustíveis**, 2022.

BINELI, Aulus. **Projeto, fabricação e teste de um microrreator catalítico para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**. Tese de Doutorado - FEQ/UNICAMP. Campinas – SP, 2013.

ROSEN, Marc. The Prospects for Renewable Energy through Hydrogen Energy Systems. **Journal of Power and Energy Engineering**. Ontario – Canada, p. 373-377, 2015.

RAND, D.A.J.; DELL, R.; **Hydrogen energy: challenges and prospects**. Royal Society of Chemistry (Great Britain). Cambridge, UK, 2008.

HU, Song.; YONG, Yongliang.; ZHAO, JZjia; GAO, Ruilin; ZHOU, Quingxiao; KUANG, Yanmin; C7N6 monolayer as high capacity and reversible hydrogen storage media: A DFT study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, issue 42, 2021.

ESPIN, Joffre; ESTEVEZ, Eduardo; THIRUMURUGANANDHAM, Saravana; Hydrogen Economy and Its Production Impact on Automobile Industry Forecasting in Ecuador Using Principal Component Analysis. **ICCSA 2021: Computational Science and Its Applications**, p. 512-52, v. 12951, 2021.

PHAN Thanh; MINH Doan; ESPITALIER Fabienne; NZIHOU Ange; GROUSET Didier. Hydrogen production from biogas: Process optimization using ASPEN Plus®, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2022.

YUE, Meiling. LAMBERT, Hugo. PAHON, Elodie. ROCHE, Robin. JEMEI, Samir. HISSEL, Daniel. **Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges**. v. 146, 2021

HOSSEINI, Seyed.; BUTLER, Brayden. An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles, **International Journal of Green Energy**, v. 17, 2020

HARYANTO, Agus; FERNANDO, Sandum; MURALI, Naveen; ADHIKARI, Shusil. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review**. **Energy & Fuels**. p. 2098- 2106; 2005.

MACIEL FILHO, Rubens. JARDINI L.J.M.; BINELI, Aulus. **Patente Unicamp BR 102012032322-2**, 2017

SALAM, Muhammaed.; Hossain, Takdir ; Papri, Nasrin.; Ahmed, Khaled; Habib, Maria; Uddin, Mueen. and Wilckens, Robert. Hydrogen Production Performances via Steam Reforming over Hydrotalcite Derived Catalyst: A Sustainable Energy Production Review. **Advances in Chemical Engineering and Science**, 10, p. 259-296; 2020.