



ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS PARA A REFORMA A VAPOR DO ETANOL EM UM REATOR DE MICROCANAIS

Palavras-Chave: CATALISADORES, DEPOSIÇÃO, REFORMA A VAPOR

Autores(as):

VITÓRIA CATAPANI POLETTI, FEQ – UNICAMP

BRUNA GAVA FLORIAM, FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO (orientador), FEQ – UNICAMP

Prof. Dr. AULUS R. ROMÃO BINELI (coorientador), FEQ – UNICAMP, UTFPR-LD

INTRODUÇÃO:

O aumento das emissões de gases de efeito estufa, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O), induz o aumento da força radiativa na terra levando ao aquecimento global. (GULEV et al., 2021). Segundo o relatório do Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas (IPCC) publicado em 2018, o aquecimento causado por emissões antrópicas desde o período pré-industrial até os dias de hoje irá causar consequências pelos próximos milênios no sistema climático, como o aumento dos níveis dos oceanos e sérias implicações no ecossistema. Diante do grande desafio de diminuir a emissão dos gases estufa, aumenta-se a demanda por alternativas mais ambientalmente amigáveis para a produção de energia.

Neste cenário, o hidrogênio confirma-se como grande aposta para a descarbonização da energia por sua alta eficiência e disponibilidade (HU S. et. al., 2021), 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).

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 (PHAN T. et.al., 2022). Entretanto, estes emitem demasiada quantidade de gás carbônico na atmosfera e caracterizam-se por serem fontes não renováveis de energia. Neste sentido, alguns dos desafios a serem superados, como os elevados custos associados ao processo, gasto energético elevado para obtenção e transporte e a dificuldade de armazenamento do hidrogênio (HOSSEINI, S.; BUTLER, B., 2019).

Como alternativa viável para estes problemas, a obtenção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol se destaca, uma vez que este combustível apresenta diversas vantagens, como ser renovável, de fácil transporte e armazenamento, possuir baixa toxicidade e alto teor de hidrogênio (MACIEL FILHO, JARDINI e BINELI et. al, 2017), além de que a produção e distribuição do etanol já é bastante consolidada no Brasil (KLEIN, MACIEL FILHO et. Al, 2019), estimada em 30,5 bilhões de litros em 2022 (CONAB, 2023). Neste processo, uma mistura em fase vapor de água e etanol reage, na utilização de um catalisador apropriado, rompendo a ligação entre carbonos da molécula e produzindo uma mistura de H₂ e CO₂, como representado pela Reação 1:



A reforma a vapor pode ser bastante eficiente quando em condições favoráveis para produção de hidrogênio, deste modo, a pureza e o rendimento do hidrogênio dependem de fatores como a rota reativa, determinada por parâmetros operacionais, bem como pelo catalisador escolhido no processo. O caminho reacional pode levar a produtos não desejáveis, como a decomposição do etanol em metano e em monóxido de carbono, desidrogenação do etanol em acetaldeído, desidratação do etanol em etileno e reforma a vapor do metano. Ademais, dependendo das condições operações, pode haver a formação indesejável de coque, que acarreta a desativação de sítios ativos dos catalisadores, ou produzir grandes quantidades de CO, o qual envenena os eletrodos da célula combustível (BINELI e THIBAUT et al, 2013).

Neste sentido, a importância deste estudo está relacionada ao objetivo de analisar parâmetros que influenciam na deposição de suportes catalíticos e catalisadores do processo de conversão de etanol em hidrogênio por meio de reações de reforma a vapor em um microrreator, visando aumentar a aderência do catalisador nas superfícies dos microcanais e, portanto, a eficiência da reação.

Durante o período de realização do projeto foi realizado um design fatorial de experimentos, variando os parâmetros: porcentagem do aglutinante polivinil álcool (PVA), o tamanho das partículas do suporte catalítico e a quantidade do suporte, a fim de se estabelecer as condições mais favoráveis para melhorar a deposição do suporte catalítico nos microcanais. Foi possível perceber, por meio desta análise, que a deposição acontece de forma mais favorável para soluções com as menores partículas do suporte catalítico e para valores médios de quantidade de aglutinante e de suporte.

Após a análise e conclusão das melhores condições pelo planejamento fatorial, foi realizada a impregnação do suporte catalítico e da fase ativa nos microcanais do microrreator, de acordo com os resultados das melhores deposições avaliadas e por meio do método de deposição *Washcoating*, e realizados ensaios experimentais para verificar qualitativa e quantitativamente a deposição dos catalisadores. Dentre estes testes foram feitos: XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) e MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios-X).

METODOLOGIA:

Foi realizada a fabricação dos microcanais, inicialmente realizada por meio de sinterização a *laser* da liga metálica para aço inox (316L) por manufatura aditiva (DMLS: *direct-metal laser sintering*, também conhecida como impressão 3D) utilizando a impressora EOSINT M270. Foi realizada uma etapa de limpeza dos microcanais com banho ultrassônico em solução de ácido de limpeza, o ácido nítrico (*Figura 1*). Os corpos de prova para a impregnação dos catalisadores possuíam dimensões de 4 mm x 4mm x 13 mm.

A fim de melhorar a deposição da suspensão catalítica, elaborou-se de um planejamento fatorial 2^3 central composto de face centrada, verificando a influência dos fatores na obtenção de uma suspensão do suporte catalítico: concentração de Álcool Polivinílico (PVA) na suspensão (%wt), tamanho de partícula médio de óxido de cério IV (μm) e concentração do material de suporte (%wt).

Para realizar a deposição nos microcanais, o presente trabalho usou o método *Washcoating* para os materiais de suporte seguido da impregnação para a fase ativa, sugerido na tese de Bineli (2013). Este método é constituído no preparo de uma suspensão catalítica contendo óxidos, água deionizada e aglutinante polivinil álcool (PVA). As placas foram secas em temperatura ambiente 25°C por 2 h e calcinadas durante 4 h a 600°C em mufla.

Depois desta etapa, os microcanais foram preenchidos com uma solução contendo um precursor metálico de níquel, para impregnação da fase ativa do catalisador e, em seguida, foi

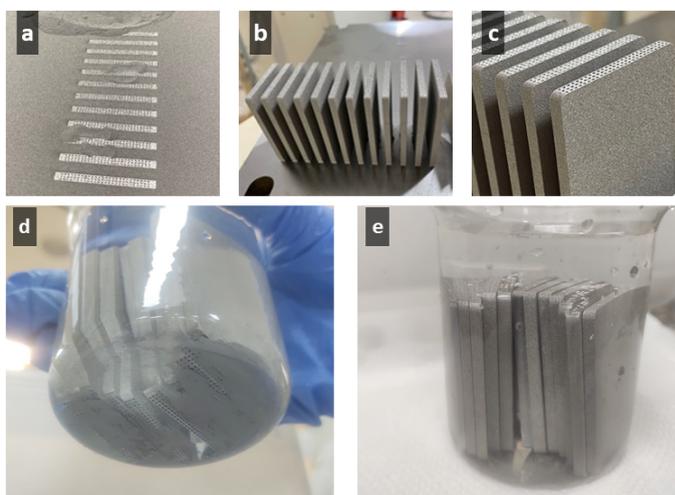


Figura 1 – As imagens (a), (b) e (c) são referentes ao processo de manufatura aditiva e (d) e (e) são referentes ao pós-tratamento para limpeza dos microcanais. Fonte: Autoria própria

novamente realizada a calcinação e redução dos catalisadores. Foram realizados ao total nove experimentos, variando em três suportes catalíticos: Óxido de Cério (CeO_2), Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e Óxido de Cério e Zircônio (CeO_2-ZrO_2), e três fases ativas: Níquel (Ni), Níquel-Cobre (Ni-Cu) e Níquel Cobalto (Ni-Co).

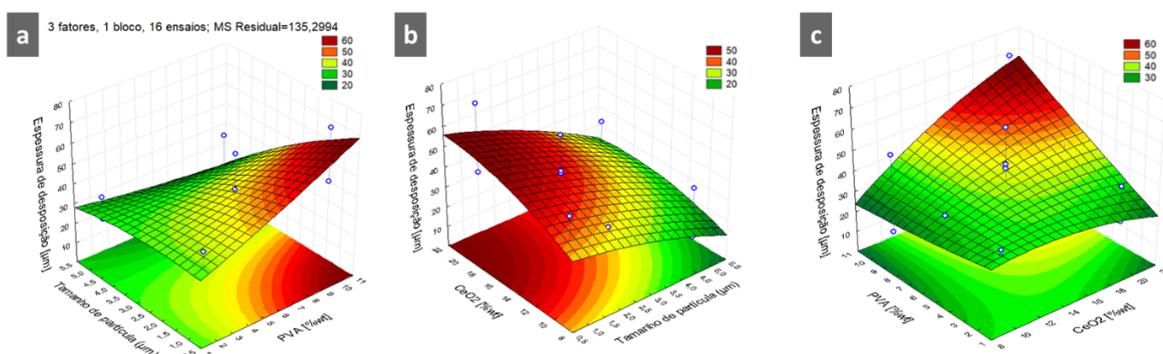
Por fim, usou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para verificar e caracterizar a deposição dos catalisadores. O MEV foi utilizado a fim de analisar a morfologia e química elementar de sólidos, onde é realizada uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos. Neste trabalho foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) modelo Leo 440i, aplicando uma tensão de aceleração de 15 kV e corrente do feixe igual a 250 pA. MEV: (EMU FAPESP 2019/04863-0). Já o XPS foi utilizado para analisar a superfície das placas por meio da emissão de um feixe de elétrons que excita os elétrons presentes nelas e quantifica a energia cinética transferida. Sendo utilizado no trabalho o sistema de espectrômetro de fotoelétrons de raios X (XPS) K-Alpha (EMU FAPESP 2019/04866-9).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com a realização do *design* fatorial com 16 experimentos variando três parâmetros: a quantidade do surfactante (PVA), o tamanho das partículas (μm) do suporte catalítico a partir de tempos de moagem distintos, e a quantidade deste suporte, foi obtido que o principal fator contribuinte para a melhora da deposição da suspensão catalítica na superfície do microreator é o tamanho da partícula. Isto pode ser percebido através da construção e análise de um Diagrama de Pareto, que avalia a significância da interação de fatores para um experimento. Uma vez que este é o único parâmetro que possui o fator $p < 0,05$, relevância estatística maior que 95%, logo é o único que pode ser dito significativo para a melhora da solução catalítica.

Ademais, foi possível observar que a suspensão com o menor tamanho da partícula do suporte gerou o resultado mais favorável, sendo o tamanho inversamente proporcional a quantidade de deposição do catalisador, e os outros dois parâmetros em valores médios, como pode ser observado nos gráficos abaixo (*Figura 2*), que demonstram a relação entre a espessura da deposição na parede (μm) e os parâmetros estudados.

Figura 2 – (a) deposição variando com a quantidade de PVA (wt%) e com o tamanho das partículas de CeO_2 (μm); (b) Gráfico da deposição variando com a quantidade de CeO_2 (wt%) e com o tamanho das partículas de CeO_2 (μm); (c) Gráfico da deposição variando com a quantidade de PVA (wt%) e de CeO_2 (wt%).



Fonte: De autoria própria

Com o ajuste na suspensão catalítica de acordo com as conclusões das análises do *design* fatorial, os resultados obtidos pelo MEV foram bastante satisfatórios, sendo possível observar visivelmente uma melhora na deposição, como é possível observar na comparação mostrada na Figura 3.

Em seguida foi realizada a análise química das amostras por XPS, que permite identificar quantitativamente, em escalas nanométricas e de alta precisão, os elementos e seus estados oxidativos presentes na área superficial das placas metálicas dos micro-reatores, especificando seus estados oxidativos. Esta análise detecta a energia cinética de um elétron que tenha sido ejetado após sua foto-excitação, gerada a partir da emissão de raios-X (BARBIERI, P. F, 2002). Foram obtidos espectros que variam a contagem dos elementos em unidades atômicas com a energia cinética, reconhecendo-as.

A conclusão destas análises foi que as deposições foram realizadas de forma satisfatória, sendo que todas as superfícies dos experimentos realizados mostraram a presença de, além dos metais presentes no aço inox (316 L), como carbono, manganês, cromo, fósforo e molibdênio, os metais presentes nos catalisadores, suporte e fase ativa. Neste viés, os valores das quantidades dos compostos presentes em todos os experimentos podem ser melhor observados abaixo na Tabela 4.

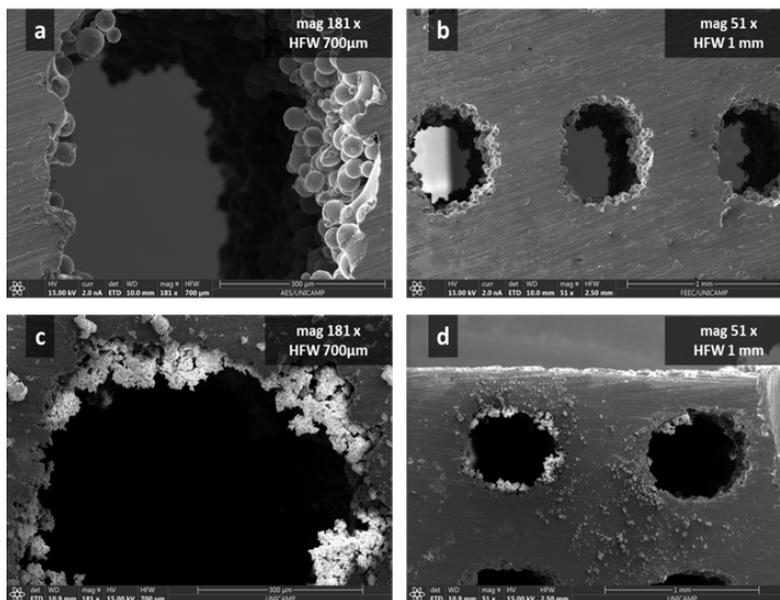


Figura 3 – As imagens (a) e (b) são referentes aos microcanais antes do *design* de experimentos. As imagens (c) e (d) são referentes a um dos experimentos do planejamento experimental. Fonte: De autoria própria

Figura 3 – As imagens (a) e (b) são referentes aos microcanais antes do *design* de experimentos. As imagens (c) e (d) são referentes a um dos experimentos do planejamento experimental. Fonte: De autoria própria

Tabela 4: Compostos encontrados pela análise em XPS nos experimentos, variando a fase ativa e o suporte catalítico.

	Quantificação por região (At %)											
	O 1s	C 1s	Ni 2p	Fe 2p	Mn 2p	Cr 2p	Cu 2p	Ce 3d	Zr 3p	Mo3d	Co 2p	Al 2p
EXP 1	57,64	5,14	12,15	16,02	4,24	0,34	-	3,31	-	-	-	-
EXP 2	60,21	6,36	3,58	-	-	-	0,91	2,33	-	-	-	22,97
EXP 3	58,05	4,16	0,45	0,30	1,62	0,24	-	6,43	-	-	-	-
EXP 4	33,96	30,41	4,81	7,51	3,05	0,13	-	-	-	-	2,8	14,96
EXP 5	26,88	4,78	4,99	7,62	-	6,75	0,18	0,41	-	-	-	42,02
EXP 6	30,65	5,41	5,78	9,90	-	0,26	-	-	-	-	-	38,23
EXP 7	25,74	2,88	4,5	3,88	0,92	0,35	-	1,52	1,72	-	-	-
EXP 8	35,6	4,18	7,48	10,18	-	0,46	0,24	2,27	1,27	0,69	-	-
EXP 9	73,38	12,61	-	6,16	1,83	0,47	-	3,97	-	-	1,2	-

Fonte: Autoria própria

É possível observar que, embora a maioria dos experimentos tenham tido comprovadamente uma boa deposição dos metais e o MEV tenha mostrado uma melhora da espessura e uniformidade da camada de deposição, a quantificação (%) pelo XPS mostra que os experimentos com Ni-Co não demonstraram boa deposição, sendo que os experimentos 3 e 6 não tiveram quantidades significativas de cobalto e o experimento 9 de Zircônio, portanto, mostra-se necessário continuar a busca pelo aprimoramento da solução para maior uniformidade da deposição.

CONCLUSÕES:

A realização do *design* fatorial de experimentos permitiu investigar, com êxito, os diferentes efeitos de variáveis independentes dentro dos limites estabelecidos no experimento na variável dependente, a quantidade de suporte depositado nos microcanais. Por resultado, obteve-se que o parâmetro mais significativa para a deposição é o tamanho da partícula, sendo que os outros parâmetros, quantidade de PVA e de suporte, não se mostram estatisticamente relevantes.

Além disso, foram realizadas caracterizações das deposições por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com analisador de energia dispersiva de raios X, verificando a morfologia da área superficial, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para determinar as ligações das espécies químicas (XPS), avaliando quantitativamente a presença dos diferentes compostos nas superfícies através da elaboração de espectrogramas. Os resultados mostram que as deposições ocorreram de forma efetiva, embora ainda seja necessário o aprimoramento da solução em futuros estudos.

BIBLIOGRAFIA

- BARBIERI, Paulo. **Estudo da Estrutura Eletrônica de ligas NiCu por Espectroscopia de Elétrons Excitados por Raios-X**. Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- BINELI, Aulus; THIBAUT, Jules; JARDINI, André; MACIEL FILHO, Rubens. **Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production in Microchannel Reactors: Experimental Design and Optimization**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, Junho 2013.
- CONAB – Campanha Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira, Cana-de-açúcar, SAFRA 2022/23, 4º levantamento**. ISSN: 2318-7921, 2023.
- GULEV, Sergey; THORNE, Peter; AHN, Jinho; DENTENER, Frank; DOMINGUES, Catia; GERLAND, Sebastian; GONG, Daoyi; KAUFMAN, Darrell; NNAMCHI, Hyacinth; QUASS, Johannes; RIVERA, Juan; SATHYENDRANATH, Shubha; SMITH, Sharon; TREWIN, B.; VON SCHUCKMANN, K.; VOSE, R.S. **2021 Changing state of the climate system. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge, Reino Unido e Nova Iorque, NY, EUA, Cambridge University Press, 287-422.
- HOSSEINE, Seyed; BUTLER, Brayden. **An overview of development and challenges in hydrogen powered vehicles**. International Journal of green energy, 2020, Vol. 17. NO. 1, 13-37. Combustion and Sustainable Energy Laboratory (ComSEL), Department of mechanical engineering, Arkansas Tech University, AR, EUA, 2019.
- HU, S.; YONG, Y.; ZHAO, J.; GAO, R.; ZHOU, Q.; KUANG, Y.; **C7N6 monolayer as high capacity and reversible hydrogen storage media: A DFT study**. International Journal of Hydrogen Energy, June 2021.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate reports, United Nations, 2018.**
- KLEIN COLLING, Bruno; SAMPAIO MESQUITA, Isabelle.; MANTELATTO, Paulo Eduardo; MACIEL FILHO, Rubens; BONOMI, Antonio. **Beyond ethanol, sugar, and electricity: a critical review of product diversification in Brazilian sugarcane mills**. Biofpr – Biofuels, bioproducts and biorefining, 2019.
- MACIEL FILHO, Rubens; JARDINI L.J.M, André; BINELI, Aulus. **Patente Unicamp BR 102012032322-2**, 2017.
- PHAN T.; MINH S.; ESPITALIER F.; NZIHOU A.; GROUSET D. **Hydrogen production from biogas: Process optimization using ASPEN Plus®**, International Journal of Hydrogen Energy, Fevereiro 2022.
- RAND, D.A.J.; DELL, R.; Royal Society of Chemistry (Great Britain). **Hydrogen energy: challenges and prospects**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry; 2008.
- ROSEN, M. **The Prospects for Renewable Energy through Hydrogen Energy Systems**. Journal of Power and Energy Engineering, pág. 373-377; 2015.